



HAL
open science

Comprendre le comportement de molécules parfumantes au sein d'émulsions cosmétiques pour contrôler les formules de demain

Charlotte Dallay

► To cite this version:

Charlotte Dallay. Comprendre le comportement de molécules parfumantes au sein d'émulsions cosmétiques pour contrôler les formules de demain. Autre. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMLH16 . tel-04617043

HAL Id: tel-04617043

<https://theses.hal.science/tel-04617043>

Submitted on 19 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université Le Havre Normandie**

Comprendre le comportement de molécules parfumantes au sein d'émulsions cosmétiques pour contrôler les formules de demain

Présentée et soutenue par
CHARLOTTE DALLAY

Thèse soutenue le 15/11/2023
devant le jury composé de :

M. PHILIPPE CAYOT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES - AgroParisTech	Rapporteur du jury
MME VALERIE RAVAINÉ	PROFESSEUR DES UNIVERSITES - INP BORDEAUX	Rapporteur du jury
M. ANTOINE CHARBONNIER	INGENIEUR DE RECHERCHE - GIVAUDAN SAS	Membre du jury
MME CELINE JOUQUAND	INGENIEUR DE RECHERCHE - UniLaSalle	Membre du jury
MME CATHERINE MALHIAC	MAÎTRE DE CONFERENCES - Université Le Havre Normandie	Membre du jury
MME FLORENCE AGNELY	PROFESSEUR DES UNIVERSITES - UNIVERSITE PARIS-SACLAY	Président du jury
MME CÉLINE PICARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES - Université Le Havre Normandie	Directeur de thèse
MME GERALDINE SAVARY	DIRECTRICE DE THESE - Université Le Havre Normandie	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **CÉLINE PICARD** (Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire) et **GERALDINE SAVARY** (Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire)

Table des matières

Liste des abréviations	7
Table des figures	9
Table des tableaux.....	15
Introduction.....	17
Partie 1 : État de l'art.....	23
Introduction	25
Chapitre 1 : Émulsions lamellaires cosmétiques.....	27
1. Introduction aux cristaux liquides.....	27
1.1. Formation des cristaux liquides lyotropes	27
1.2. Phases lamellaires liquides cristallines	30
1.3. Caractérisation et identification des phases liquides cristallines.....	31
2. Émulsions cosmétiques structurées par des phases lamellaires.....	36
2.1. Utilisation de tensioactifs d'origine naturelle dérivés du glucose	36
2.2. Description de la microstructure des émulsions lamellaires cosmétiques	40
2.3. Intérêts pour des applications cosmétiques	43
Conclusion du Chapitre 1.....	45
Chapitre 2 : Étude des interactions entre les molécules parfumantes et les émulsions	47
Introduction	49
1 Dermocosmetic emulsions and fragrance.....	51
1.1 Dermocosmetic emulsions	51
1.2 Fragrance	56
2 Effect of fragrance on emulsion structure, stability and texture	62
2.1 Effect of fragrance on emulsion structure	62
2.2 Effect of fragrance on emulsion stability	66
2.3 Effect of fragrance on emulsion texture	67
3 Effect of emulsion matrix on fragrance properties.....	71
3.1 Chemical stability of fragrance in cosmetic formulations	71
3.2 Effect of matrix composition on fragrance properties.....	72
3.3 Effect of matrix structure on fragrance properties	77
3.4 Application on skin	79
Conclusion	82
Conclusion de la Partie 1	89
Objectifs de la thèse	91

Partie 2 : Matériels et Méthodes	93
Introduction	95
Chapitre 1 : Matériels	97
1. Molécules parfumantes.....	97
2. Tensioactif à phase lamellaire.....	98
3. Émoullients.....	98
4. Conservateur.....	100
5. Phase grasse de substitution pour les analyses GC-FID.....	100
Chapitre 2 : Préparation des systèmes	101
1. Molécules parfumantes en solution.....	101
2. Formulation des émulsions	101
Chapitre 3 : Caractérisations instrumentales	105
1. Activité de surface des molécules parfumantes.....	105
1.1. Origine et mesure de l'activité de surface	105
1.2. Protocole de mesure de la tension de surface et interfaciale	106
2. Microstructure des émulsions lamellaires	107
2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	107
2.2. Microscopie optique	109
2.3. Diffusion statique de la lumière (SLS).....	110
3. Propriétés rhéologiques des émulsions	114
3.1. Comportement « au repos » - viscoélasticité dynamique	114
3.2. Comportement en écoulement - rhéologie rotationnelle	117
3.3. Caractérisation instrumentale de la texture des émulsions.....	119
4. Propriétés thermiques des échantillons	124
4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	124
4.2. Observations microscopiques en température.....	126
4.3. Propriétés rhéologiques en température.....	126
5. Étude de la libération des molécules parfumantes	127
5.1. Principe de la chromatographie gazeuse en espace de tête (HS-GC)	127
5.2. Étude à l'équilibre thermodynamique.....	129
5.3. Étude de la cinétique de libération	132
Chapitre 4 : Évaluation des propriétés applicatives par analyse sensorielle	137
1. Introduction à l'analyse sensorielle	137
2. Analyse sensorielle descriptive	138
3. Propriétés sensorielles tactiles évaluées	139
3.1. Choix des descripteurs et recrutement des évaluateurs	139
3.2. Protocoles d'évaluation des échantillons	140
4. Propriétés sensorielles olfactives évaluées	142
4.1. Choix du descripteur	142
4.2. Protocole d'évaluation des échantillons	143

Chapitre 5 : Traitement statistique des données.....	145
Conclusion de la Partie 2	146
Partie 3 : Résultats et discussion	149
Introduction	151
Chapitre 1 : Effet de l'ajout d'une molécule parfumante amphiphile – exemple du linalol....	153
1. Effet du linalol sur les auto-émulsions lamellaires, de leur organisation moléculaire à leurs propriétés organoleptiques	153
2. Stabilité thermique et propriétés sensorielles des auto-émulsions contenant du linalol	181
2.1. Effet du linalol sur les propriétés thermiques des auto-émulsions	181
2.2. Effet du linalol sur les propriétés sensorielles des auto-émulsions.....	185
Conclusion du Chapitre 1	189
Chapitre 2 : Effet de l'ajout de molécules parfumantes de lipophilie différente – exemples de l'alcool phényléthylique et du limonène.....	191
1. Étude de la distribution des molécules parfumantes entre les différentes phases des auto-émulsions.....	191
1.1. Mesures de tension superficielle	192
1.2. Détermination des cinétiques de libération	195
2. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur la microstructure des auto-émulsions	198
2.1. Observations microscopiques	198
2.2. Détermination de la granulométrie	199
2.3. Étude de la nature des phases lamellaires	201
2.4. Étude des propriétés thermiques	204
3. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés rhéologiques et de texture des auto-émulsions.....	206
3.1. Propriétés d'écoulement	206
3.2. Propriétés viscoélastiques	207
3.3. Propriétés de texture	211
4. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés sensorielles des auto-émulsions.....	215
4.1. Effet sur les propriétés tactiles des auto-émulsions	215
4.2. Effet sur les propriétés olfactives des auto-émulsions	217
Conclusion du Chapitre 2.....	219
Chapitre 3 : Effet de la complexification de la formulation – exemple de l'ajout d'émollient 223	
1. Étude des interactions entre les molécules parfumantes et les émoullients.....	223
1.1. Activité de surface des molécules parfumantes.....	224
1.2. Cinétique de libération des molécules parfumantes	227
2. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur la microstructure des émulsions.....	232
2.1. Observations microscopiques	232
2.2. Granulométrie	233
2.3. Étude de la nature des phases lamellaires	235

2.4. Propriétés thermiques	236
3. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés rhéologiques et de texture des émulsions	240
3.1. Propriétés d'écoulement	240
3.2. Propriétés viscoélastiques	241
3.3. Propriétés de texture	247
4. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés sensorielles des émulsions ..	249
4.1. Propriétés tactiles.....	249
4.2. Propriétés olfactives.....	251
Discussion.....	252
Conclusion du Chapitre 3.....	255
Chapitre 4 : Effet de la complexification de la formulation – exemple de l'ajout des molécules parfumantes en mélange.....	259
1. Ajout du mélange de molécules odorantes en auto-émulsion	259
1.1. Activité de surface du mélange dans l'eau.....	259
1.2. Cinétique de libération des molécules parfumantes en mélange dans les auto-émulsions	260
1.3. Étude de l'effet du mélange sur la microstructure des auto-émulsions.....	262
1.4. Étude de l'effet du mélange sur les propriétés rhéologiques et de texture des auto-émulsions.....	264
1.4.1. Propriétés d'écoulement	264
1.4.2. Propriétés viscoélastiques	265
1.4.3. Propriétés de texture.....	268
2. Ajout du mélange des molécules odorantes en émulsion.....	270
2.1. Activité de surface du mélange dans les émoullients	270
2.2. Cinétique de libération des molécules parfumantes en mélange dans les émulsions	271
2.3. Étude de l'effet du mélange sur la microstructure des émulsions.....	276
2.4. Étude de l'effet du mélange sur les propriétés rhéologiques et de texture des émulsions	277
Conclusion du Chapitre 4.....	284
Conclusion générale et perspectives	285
Références bibliographiques.....	293

Liste des abréviations

AEm – auto-émulsions
AFNOR – association française de normalisation
AG – alcool gras
ANOVA – analysis of variance
APE – alcool phényléthylique
APG – alkyl polyglucoside
ATG – analyse thermogravimétrique
BPM – battements par minute
CCT – caprylic/capric triglycéride
CMC – concentration micellaire critique
DLVE – domaine linéaire de viscoélasticité
DP – degré de polymérisation
DRX – diffraction des rayons X
DSC – differential scanning calorimetry
DTG – thermogravimetric derivative
FA – fatty alcohol
FDA – food and drug administration
FID – flame ionization detector
FM – fragrance molecule
GC – gas chromatography
HLB – hydrophilic-lipophilic balance
HS – headspace
IFRA – international fragrance association
INCI – international nomenclature of cosmetic ingredients
LMN – limonène
LNL – linalol
MO – microscopie optique
MP – molécule parfumante
M_w – molecular weight
PMMA – polyméthacrylate de méthyle

RPM – revolutions per minute
SAXD – small angle X-ray diffraction
SC – *stratum corneum*
SDA – spectrum descriptive analysis
SLS – static light scattering
SQUA – phytosqualane
TA – tensioactif
TEWL – trans epidermal water loss
TG – thermogravimétrie
TI – tension interfaciale
TS – tension de surface
VPC – vapor phase calibration
WAXD – wide angle X-ray diffraction
XRD – X-ray diffraction

Table des figures

Figure 1. Exemple d'un diagramme de phase binaire eau/tensioactif, montrant l'influence de la température et de la concentration en tensioactif sur la formation de phases liquides cristallines ; d'après (Brinker et al., 1999)	28
Figure 2. Effet du paramètre d'empilement sur la géométrie des agrégats, d'après (Lombardo et al., 2020).....	29
Figure 3. Schéma de l'organisation d'une phase lamellaire	30
Figure 4. Différentes natures de phases lamellaires : liquide cristalline L_{α} ; gel L_{β} ; cristalline L_c	31
Figure 5. Textures caractéristiques des phases hexagonales et lamellaires ; (a) et (b) texture 'focal conic', (c) croix de Malte, (d) texture 'oily streaks', d'après (Luckhurst and Dunmur, 2017).....	31
Figure 6. Exemple de diffractogramme de systèmes contenant des phases hexagonales et lamellaires, d'après (Siddig et al., 2006)	32
Figure 7. Modules élastique G' (■), visqueux G'' (●) et viscosité complexe (▲) en fonction de la fréquence angulaire ω de systèmes contenant des phases hexagonales (a) et lamellaires (b), d'après (Zheng et al., 2011).....	34
Figure 8. Exemple de profil DSC d'un tensioactif cetearyl glucoside & cetearyl alcohol, d'après (Savic et al., 2005).....	35
Figure 9. Exemple de profil TG d'un système binaire eau/tensioactif, d'après (Savic et al., 2005).....	36
Figure 10. Structure générale d'un alkyl polyglucoside, n : longueur de la chaîne alkyle, m : degré de polymérisation, $m \geq 1$	37
Figure 11. Diagramme de phases d'un système binaire eau/ C_8 APG, d'après (von Rybinski and Hill, 1998).....	39
Figure 12. Diagrammes de phases des systèmes binaire eau/ $C_{12/14}$ APG (a) et ternaire eau/ $C_{12/14}$ APG/hexanol (b), d'après (Platz et al., 1994)	39
Figure 13. Schéma de la structure d'une émulsion lamellaire H/E : (a) phase continue, (b) phase dispersée, (c) bicouches de tensioactifs et d'alcool gras, (d) eau interlamellaire, (c+d) gel hydrophile, (e) gel lipophile.....	41
Figure 14. Effet de l'insertion d'émollients de polarité différente au sein d'une phase lamellaire L_{β} , d'après (Terescenco, Picard, et al., 2018).....	42
Figure 15. Schéma d'une émulsion contenant une phase grasse polaire, stabilisée par du gel α et des phases L_{α} entourant les gouttelettes, d'après (Iwata, 2017).....	43
Figure 16. Structure chimique du tensioactif utilisé	98
Figure 17. Détail des 15 émulsions étudiées au cours de cette thèse.....	102
Figure 18. Schéma récapitulatif des matériels utilisés et des systèmes étudiés au cours de cette thèse	103
Figure 19. Illustration du principe de mesure de la tension superficielle à l'aide d'un anneau de du Noüy	106
Figure 20. Illustration de la diffraction des rayons X par une phase lamellaire.....	108
Figure 21. Exemple de diffractogramme.....	108

Figure 22. Observation de phases lamellaires en microscopie optique.....	110
Figure 23. Exemple de représentation de distributions granulométriques en nombre et en volume ..	111
Figure 24. Phénomènes optiques observés lorsqu'un rayonnement rencontre une particule	112
Figure 25. Illustration de la modification des propriétés d'un rayonnement lorsqu'il rencontre une particule	113
Figure 26. Échantillon soumis à un test oscillatoire	114
Figure 27. Échantillon soumis à une déformation sinusoïdale γ , et sa réponse en contrainte τ présentant un décalage δ	115
Figure 28. Représentation log-log d'un balayage en déformation, permettant de déterminer le DLVE ainsi que le croisement des modules G' et G''	116
Figure 29. Échantillon soumis à un test rotatoire	118
Figure 30. Exemple de courbe d'écoulement d'un matériau rhéofluidifiant	119
Figure 31. Représentation d'un texturomètre.....	121
Figure 32. La pénétration de l'échantillon puis le retrait de la sonde (gauche) permettent de mesurer la force maximale appliquée ainsi que l'aire de pénétration de la sonde au cours de la durée du test (droite)	122
Figure 33. La compression de l'échantillon puis le retrait de la sonde (gauche) permettent de mesurer la force maximale appliquée ainsi que l'aire de compression de la sonde au cours de la durée du test (droite).....	123
Figure 34. La traction de l'échantillon (gauche) permet de mesurer la force nécessaire pour étaler l'échantillon ainsi que l'aire positive sous la courbe (droite)	124
Figure 35. Exemple de courbes de TG et DTG d'une émulsion en fonction de la température	125
Figure 36. Représentation schématique du fonctionnement d'une analyse en HS-GC.....	128
Figure 37. Illustration du principe de la VPC appliquée à un échantillon de type émulsion semi-solide	130
Figure 38. Exemple de modélisation de la cinétique de libération du linalol en solution dans l'eau ...	133
Figure 39. Échelle d'évaluation de l'Intégrité de la forme	141
Figure 40. Échelle d'évaluation de l'intensité odorante	143
Figure 41. Observations microscopiques (x 400) en lumière polarisée des auto-émulsions témoin (haut) et contenant du linalol (bas), après 1h d'incubation à différentes températures.....	182
Figure 42. Courbes de G' issues du balayage en température des auto-émulsions témoin (bleu) et contenant du linalol (vert).....	183
Figure 43. Profils moyens de dégradation thermique (a) et de perte en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée bleue) et contenant du linalol (vert)	184
Figure 44. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée bleue) et contenant du linalol (vert)	184
Figure 45. Mesures de la tension superficielle de l'eau pure (gris) et de solutions d'APE (bleu) et de LMN (orange) à différentes concentrations dans l'eau	193
Figure 46. Cinétiques de libération de l'APE (bleu) et du LMN (orange) introduits chacun à 1% (w/w) en auto-émulsion	195

Figure 47. Cinétique de libération en fonction du log P des molécules parfumantes et régression linéaire (courbe pointillée)	197
Figure 48. Observations microscopiques (x 400) en lumière blanche et en lumière polarisée des auto-émulsions témoin (AEm_tem), contenant de l'APE (AEm_APE) ou du LMN (AEm_LMN).....	199
Figure 49. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les auto-émulsions témoin (courbe grise), contenant de l'APE (courbe bleue) ou du LMN (courbe orange)	200
Figure 50. Diffractogrammes de l'eau pure (bleu turquoise) et des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu foncé) ou du LMN (orange)	202
Figure 51. Diffractogrammes normalisés des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange).....	202
Figure 52. Illustration de la compression des phases lamellaires par l'APE et le LMN, entraînant une diminution de la distance d et donc un décalage du pic vers les grands angles	203
Figure 53. Profils moyens de dégradation thermique (a) et de perte en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange).....	204
Figure 54. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)	205
Figure 55. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement γ des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange).....	206
Figure 56. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des auto-émulsions témoin (courbes grises), contenant de l'APE (courbes bleues) ou du LMN (courbes oranges).....	208
Figure 57. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des auto-émulsions témoin (courbes grises), contenant de l'APE (courbes bleues) ou du LMN (courbes oranges)	210
Figure 58. Exemple de courbes obtenues à l'issue des tests de pénétration des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange).....	212
Figure 59. Résultats des tests de compression des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange), et groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA.....	213
Figure 60. Exemple de courbes obtenues à l'issue des tests d'étalement des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)	214
Figure 61. Résultats de l'évaluation des propriétés avant et pendant application des échantillons mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA	215
Figure 62. Résultats de l'évaluation des propriétés après application des échantillons	216
Figure 63. Résultats de l'évaluation des propriétés olfactives des échantillons mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA.....	218
Figure 64. Mesures des tensions de surface (TS), interfaciale (TI) des solutions de phytosqualane (SQUA), et groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA	225
Figure 65. Mesures des tensions de surface (TS) et interfaciale (TI) des solutions de caprylic/capric triglycéride (CCT), et groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA.....	226

Figure 66. Courbes cinétiques de libération de l'APE à 1% dans la phase aqueuse, dans les émoullients et en émulsion.....	227
Figure 67. Courbes cinétiques de libération du LNL à 0,1% dans la phase aqueuse, à 1% dans les émoullients et en émulsion	229
Figure 68. Courbes cinétiques de libération du LMN à 1% dans les émoullients et en émulsion.....	230
Figure 69. Observations microscopiques (x400) des émulsions SQUA et CCT, témoins et parfumées	232
Figure 70. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)	233
Figure 71. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)	234
Figure 72. Diffractogrammes normalisés des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange).....	235
Figure 73. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange).....	237
Figure 74. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange).....	238
Figure 75. Courbes de G' issues du balayage en température des émulsions SQUA (a) et CCT (b)	239
Figure 76. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement γ des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange).....	240
Figure 77. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement γ des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange).....	241
Figure 78. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des émulsions phytosqualane témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)	242
Figure 79. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)	243
Figure 80. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des émulsions phytosqualane témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)	244
Figure 81. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des émulsions CCT témoin (courbes grises), contenant de l'APE (courbes bleues), du LNL (courbes vertes) ou du LMN (courbes oranges)	245
Figure 82. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence par les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange).....	247
Figure 83. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence par les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)	248

Figure 84. Résultats de l'évaluation des propriétés avant et pendant application des émulsions SQUA (a) et CCT (b) mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA....	250
Figure 85. Résultats de l'évaluation des propriétés après application des émulsions SQUA (a) et CCT (b) mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA.....	251
Figure 86. Résultats de l'évaluation de l'intensité olfactive des émulsions SQUA (a) et CCT (b) mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA.....	252
Figure 87. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans les auto-émulsions	260
Figure 88. Observations microscopiques (x400) des auto-émulsions témoin et contenant le mélange d'odorants	262
Figure 89. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les auto-émulsions témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu).....	263
Figure 90. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des auto-émulsions témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)	264
Figure 91. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement γ de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu).....	265
Figure 92. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)	266
Figure 93. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu).....	267
Figure 94. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence les tests de pénétration (a) et de compression (b) de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu).....	268
Figure 95. Mesures des tensions de surface (TS) et interfaciale (TI) des solutions de phytosqualane (SQUA) (a) et de CCT (b), et groupes de Fisher obtenus suite à l'ANOVA.....	270
Figure 96. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans le SQUA	272
Figure 97. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans les émulsions SQUA	273
Figure 98. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans le CCT	274
Figure 99. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans les émulsions CCT	275
Figure 100. Observations microscopiques (x400) des émulsions SQUA et CCT témoins et contenant le mélange d'odorants	276
Figure 101. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les émulsions SQUA (a) et CCT (b).....	277
Figure 102. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement γ' des émulsions SQUA (a) et CCT (b)	278
Figure 103. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des émulsions SQUA (a) et CCT (b)	279

Figure 104. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des émulsions SQUA (a) et CCT (b)	280
Figure 105. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions SQUA témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (rouge)	281
Figure 106. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions CCT témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (violet).....	281

Table des tableaux

Table 1. Typical formulation of an O/W cosmetic emulsion, inspired from (Salka, 1997).....	52
Table 2. Composition of a feminine fragrance with a floral scent, from (Fernandez and Antoniotti, 2016)	56
Table 3. Chemical structures, solubility parameters, octanol-water and air-water partition coefficients (Log P and Log K_{aw} respectively) of some fragrance molecules, from (Herman, 1994).....	61
Table 4. Physicochemical parameters of studied fragrance molecules.....	72
Table 5. Summary of the effects of emulsion matrix ingredients on fragrance release.....	77
Tableau 6. Molécules odorantes utilisées et leurs propriétés.....	97
Tableau 7. Émoullients utilisés et leurs propriétés.....	99
Tableau 8. Structure chimique et propriétés des alcools gras utilisés.....	100
Tableau 9. Composition des émoullions modèles.....	102
Tableau 10. Définition et évaluation des descripteurs tactiles étudiés.....	140
Tableau 11. Échelle des solutions de n-butanol de référence utilisée pour évaluer l'intensité odorante	143
Tableau 12. Valeurs de $T_{90\%}$ et T_{min} relevées à l'issue des balayages en température.....	183
Tableau 13. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation des descripteurs tactiles des auto-émoullions témoin et contenant du linalol.....	186
Tableau 14. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation de l'intensité odorante des auto-émoullions témoin et contenant du linalol.....	187
Tableau 15. Structure chimique et propriétés physicochimiques de l'APE et du LMN.....	192
Tableau 16. Paramètres cinétiques de libération des molécules parfumantes introduites en auto- émoullions.....	196
Tableau 17. Valeurs moyennes \pm écart type de la taille des gouttelettes des auto-émoullions témoin, contenant de l'APE ou du LMN.....	200
Tableau 18. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émoullions obtenues après les balayages en déformation.....	208
Tableau 19. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émoullions obtenues après les balayages en fréquence.....	210
Tableau 20. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et groupe de Fisher des auto-émoullions.....	212
Tableau 21. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation des descripteurs tactiles des auto-émoullions témoin, contenant de l'APE ou du LMN.....	216
Tableau 22. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation de l'intensité odorante des auto-émoullions témoin, contenant de l'APE ou du LMN.....	217
Tableau 23. Structure chimique et propriétés physicochimiques des émoullients utilisés.....	224
Tableau 24. Paramètres de libération de l'APE en solution dans l'eau, les phases grasses et les émoullions.....	228

Tableau 25. Paramètres de libération du LNL en solution dans l'eau, les phases grasses et les émulsions.....	230
Tableau 26. Paramètres de libération du LMN en solution dans les phases grasses et les émulsions	231
Tableau 27. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des émulsions SQUA	233
Tableau 28. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des émulsions CCT	234
Tableau 29. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions phytosqualane obtenues après les balayages en déformation.....	242
Tableau 30. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions CCT obtenues après les balayages en déformation	243
Tableau 31. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions phytosqualane obtenues après les balayages en fréquence.....	245
Tableau 32. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions CCT obtenues après les balayages en fréquence	246
Tableau 33. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des émulsions SQUA	248
Tableau 34. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des émulsions CCT	249
Tableau 35. Paramètres de libération des molécules parfumantes en auto-émulsion	261
Tableau 36. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des auto-émulsions	263
Tableau 37. Valeurs moyennes \pm écart type de la viscosité dynamique des auto-émulsions à différents taux de cisaillement	265
Tableau 38. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émulsions, obtenues après les balayages en déformation	266
Tableau 39. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émulsions, obtenues après les balayages en fréquence	268
Tableau 40. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des auto-émulsions contenant le mélange d'odorants	269
Tableau 41. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans l'émollient SQUA.....	272
Tableau 42. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans les émulsions SQUA	273
Tableau 43. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans l'émollient CCT.....	274
Tableau 44. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans les émulsions CCT	275
Tableau 45. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des émulsions SQUA et CCT	277
Tableau 46. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions SQUA et CCT obtenues après les balayages en déformation.....	279
Tableau 47. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions SQUA et CCT obtenues après les balayages en fréquence.....	280
Tableau 48. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des émulsions SQUA et CCT	282

Introduction

Le secteur de la cosmétique est un secteur dynamique et en plein essor, qui regroupe la fabrication et la commercialisation de produits liés à la beauté, au bien-être et à la parfumerie. Il comprend une vaste gamme de produits tels que les produits de soin pour la peau, les parfums, les produits capillaires, les produits d'hygiène et de toilette, le maquillage, les produits solaires, et bien plus encore. Il existe une grande diversité de galéniques de produits, comprenant les huiles, les baumes, les poudres, les solutions, les suspensions, les aérosols, les gels, les mousses ou encore les émulsions. Ces dernières sont généralement composées de deux phases non miscibles, dont l'une est dispersée dans l'autre et sont donc thermodynamiquement instables par nature. Leur formulation requiert la présence de stabilisants à l'interface qui sont en général des tensioactifs (émulsions classiques) ou encore des particules solides (émulsions de Pickering), permettant d'abaisser la tension interfaciale entre les deux phases, ainsi qu'un apport d'énergie mécanique. Les émulsions représentent la part la plus importante des produits de cosmétique dite « blanche », qui se présentent sous forme de crème (crèmes fluides, laits, crèmes riches, crèmes solaires...).

Le secteur a connu une croissance de + 6% et un chiffre d'affaires de 250 milliards de dollars dans le monde en 2022 (chiffres L'Oréal). La France occupe la place de leader mondial de la cosmétique. Un des moteurs de croissance pour le marché de la cosmétique est la demande grandissante de produits naturels, sains et efficaces. En effet, ces vingt dernières années ont vu naître une véritable conscience écologique chez les consommateurs, qui plébiscitent de plus en plus les produits écologiques, respectueux de l'environnement et de la santé humaine.

Dans ce contexte, la recherche d'ingrédients biosourcés, à l'innocuité avérée et multifonctionnels s'est considérablement développée. Les huiles essentielles, qui peuvent à la fois servir d'actifs et de parfums, constituent un exemple intéressant. Si leur naturalité et leur multifonctionnalité en font des ingrédients de choix, l'impact de leur incorporation sur les propriétés physicochimiques, applicatives et sensorielles des émulsions cosmétiques a été peu étudié dans la littérature. Une des difficultés principales à cette étude est liée à la composition des huiles essentielles, qui sont constituées de plusieurs dizaines de molécules odorantes individuelles.

Le parfum est un ingrédient complexe d'importance capitale, qui est ajouté dans la plupart des formulations cosmétiques. En plus d'avoir un impact direct sur la décision d'achat des consommateurs, il influence leur perception des performances et de l'efficacité du produit lors de son utilisation. Cependant, il est nécessaire de prendre en compte la compatibilité du

parfum avec la formulation dans laquelle il est ajouté. Les molécules individuelles qui le composent peuvent interagir avec les autres ingrédients de la formulation, et impacter les propriétés applicatives et la stabilité des produits. Or, la composition des parfums est rarement connue, car elle est la propriété intellectuelle des entreprises qui les produisent. Il existe donc peu de recherches fondamentales sur le comportement de phase et la libération de molécules parfumantes introduites dans des émulsions cosmétiques. Par ailleurs, certaines molécules parfumantes étant considérées comme allergènes, il est essentiel de prendre en compte leur compatibilité avec la peau. La compréhension des interactions entre le parfum et les produits cosmétiques est donc un élément clé, permettant de contrôler et d'optimiser la formulation d'émulsions cosmétiques parfumées.

Là est tout l'enjeu de cette thèse, dont le sujet porte sur la « *Compréhension du comportement des molécules parfumantes dans les émulsions cosmétiques pour contrôler les formules de demain* ». Ces travaux de recherche ont été menés au laboratoire URCOM (**Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire**), rattaché à l'Université Le Havre Normandie. L'équipe « *Cosmétiques et bien-vivre* » (anciennement 2ISP : **I**nteractions et **I**nterfaces dans les **S**ystèmes **P**olymères) est experte en formulation et en caractérisation des produits formulés, trouvant des applications dans le domaine cosmétique. L'accent est mis sur la caractérisation des propriétés d'ingrédients fonctionnels tels que les polysaccharides, les émoullissants, les agents de texture, les actifs cosmétiques, les arômes/parfums ou encore les particules solides, introduits dans ces produits formulés. Le laboratoire possède une plateforme expérimentale analytique importante, permettant de caractériser les ingrédients et les produits formulés en termes de microstructure, propriétés thermiques, rhéologie, texture, propriétés de surface ou encore propriétés sensorielles et interactions avec la peau. L'ensemble de ces caractérisations permet d'étudier la relation structure – propriétés des produits, d'appréhender le rôle des ingrédients fonctionnels et leur contribution à la stabilité ainsi qu'aux propriétés finales des systèmes formulés complexes.

Ces travaux de thèse se sont donc appuyés sur la pluridisciplinarité du laboratoire URCOM, et ses expertises complémentaires en formulation et caractérisation de produits formulés, ainsi qu'en sciences des parfums. Une approche multi-échelle a été mise en place, en utilisant des méthodes de caractérisation complémentaires permettant d'étudier l'effet de molécules parfumantes sur les propriétés physicochimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques. Nous avons également bénéficié de l'expertise du LOMC (**L**aboratoire **O**ndes et **M**ilieus **C**omplexes, UMR 6294 CNRS) lors d'une collaboration visant à caractériser l'effet du parfum sur la microstructure des échantillons.

Comme mentionné au début de cette introduction, il existe une grande diversité de produits cosmétiques. Ces travaux se sont concentrés sur l'étude d'émulsions huile-dans-eau (H/E) lamellaires, de type crème. Ces systèmes sont couramment utilisés pour des applications pharmaceutiques ou cosmétiques, en raison de leurs nombreux avantages. Il a été prouvé que les émulsions lamellaires H/E possédaient un potentiel de réparation de la surface de la peau et d'hydratation supérieur aux émulsions H/E classiques. Cela s'explique par leur structure lamellaire similaire à celle des lipides de la peau, qui leur confère une excellente compatibilité dermatologique, et par leur capacité à fixer des molécules d'eau entre les lamelles, servant de « réservoir » disponible pour l'hydratation lors de l'application. Les phases lamellaires participent également à la stabilisation des émulsions dans le temps, en induisant une répulsion stérique qui inhibe la coalescence des gouttelettes de phase dispersée. Ce type d'émulsion possède une structure complexe, et sa formulation nécessite un certain savoir-faire. En effet, ces systèmes s'appuient sur l'utilisation d'ingrédients spécifiques, le tensioactif en l'occurrence dans ce travail, capables de former des phases liquides cristallines organisées au sein de l'émulsion.

Des travaux antérieurs menés au sein du laboratoire URCOM ont permis à notre équipe d'acquérir une expertise dans la formulation et la caractérisation des émulsions lamellaires. Au cours de sa thèse, Daria Terescenco a étudié la formulation d'émulsions lamellaires stabilisées par des tensioactifs de type alkyl polyglucoside (APG) / alcool gras (AG). La méthodologie mise en place lors de ce projet de thèse s'est avérée efficace pour relier la composition des émulsions lamellaires à leurs propriétés physicochimiques et sensorielles. Grâce à ces travaux, notre équipe est en mesure de contrôler la formulation d'émulsions lamellaires, ainsi que des systèmes appelés « auto-émulsions ». Ces derniers ne comportent pas de phase grasse ajoutée, et dans ce cas l'AG présent en excès exerce le rôle de phase dispersée. L'étude des auto-émulsions s'est avérée essentielle pour comprendre l'effet des types de phases lamellaires sur les propriétés des produits finis, en s'affranchissant de l'effet induit par l'ajout d'une phase grasse supplémentaire. Ces travaux préliminaires ont mené à des réflexions sur l'intérêt de l'étude de systèmes plus complexes. Notamment, l'ajout de parfums, qui sont composés de plusieurs dizaines de molécules odorantes, peut modifier les propriétés physicochimiques et la stabilité des émulsions. L'étude de la libération des composés volatils présente également un intérêt indéniable, car ces derniers peuvent influencer la perception sensorielle des systèmes. Encouragée par ces résultats, l'équipe ZISP a monté ce projet de thèse, visant à étudier les interactions parfum – matrice dans le but d'appréhender l'effet des molécules parfumantes introduites dans des émulsions lamellaires cosmétiques.

Pour cela, trois molécules parfumantes (MP) modèles ont été choisies, en raison de leur utilisation très répandue dans les arômes et les parfums. Ces MP sont l'alcool phényléthylique (APE), présent dans l'huile essentielle et l'absolue de rose, le linalol (LNL), présent dans de nombreuses huiles essentielles comme celles de lavande et de bergamote, et le limonène (LMN), composé majoritaire de l'huile essentielle d'écorce d'orange. Leurs propriétés, notamment leur lipophilie, polarité et volatilité ainsi que leur structure ont également été considérées lors de ce choix. Ces paramètres déterminent l'activité de surface et le comportement de phase des molécules, qui dictent à leur tour leurs interactions avec les autres ingrédients de la formulation. Les odorants sélectionnés possèdent donc des affinités différentes avec les différentes phases des émulsions, ce qui permettra d'étudier l'impact des interactions MP – matrice sur leur localisation et leur effet sur les propriétés des systèmes formulés. Les molécules parfumantes seront introduites seules, puis en mélange dans des auto-émulsions et des émulsions lamellaires de composition variable. La méthodologie mise en place permettra d'étudier leurs propriétés physicochimiques et sensorielles, à différentes échelles. Ce manuscrit de thèse se divise en trois parties.

L'état de l'art visera à faire le bilan des connaissances actuelles présentes dans la littérature, concernant les émulsions cosmétiques lamellaires, les parfums, leurs interactions ainsi que l'impact de ces derniers sur les propriétés physicochimiques, applicatives et sensorielles des émulsions. Une partie de ces questionnements a fait l'objet d'une revue de la littérature, intitulée « Fragrance in dermocosmetic emulsions : from microstructure to skin application » publiée dans *International Journal of Cosmetic Science*, qui est incluse dans la partie État de l'art. Cette partie permettra de mettre en évidence les questions qui ne sont pas adressées dans la littérature, et d'orienter la démarche scientifique qui sera mise en œuvre afin d'y répondre.

Les **matériels et méthodes** utilisés pour répondre aux objectifs de cette thèse seront ensuite décrits, en commençant par la sélection des matières premières utilisées pour la formulation des systèmes. Les protocoles de formulation et de caractérisation des émulsions lamellaires seront détaillés. Les méthodes pour étudier la libération des molécules parfumantes, pures et en solution dans des systèmes modèles, seront également exposées.

Enfin, les **résultats** obtenus seront présentés et discutés selon quatre chapitres. Les deux premiers chapitres s'attacheront à décrire l'effet de molécules parfumantes, en fonction de leur caractère amphiphile, hydrophile ou lipophile, à travers l'exemple des trois molécules parfumantes modèles. Les caractérisations de la microstructure, des propriétés thermiques, rhéologiques, texturales et sensorielles d'auto-émulsions contenant les molécules parfumantes isolées permettront de rendre compte de l'effet de ces dernières sur les systèmes

susmentionnés. Une partie de ces travaux a fait l'objet d'une publication, intitulée « Effect of linalool on lamellar-structured emulsions: from molecular organization to organoleptic properties », soumise dans le journal *Food Hydrocolloids*. Les troisième et quatrième chapitres présenteront les résultats des caractérisations d'émulsions complexifiées, respectivement par l'ajout d'une phase grasse dispersée, puis par l'ajout d'un mélange de molécules parfumantes.

Ces travaux de thèse ont pu être valorisés, à travers des publications :

- C. DALLAY, C. MALHIAC, C. PICARD, G. SAVARY, Fragrance in dermocosmetic emulsions: from microstructure to skin application, *International Journal of Cosmetic Science* (2023), pp. 1-23. <http://doi.org/10.1111/ics.12896>
- C.DALLAY, C. MALHIAC, B. DUCHEMIN, G. SAVARY, C. PICARD, Effect of linalool on lamellar-structured emulsions: from molecular organization to organoleptic properties, *Article soumis pour publication dans Food Hydrocolloids*.
- C. DALLAY, C. MALHIAC, G. SAVARY, C. PICARD, Formulation of lamellar phases using a natural surfactant to understand the effects of fragrance on cosmetic emulsions, *Proceedings IFSCC, 2022*.
- R. NACHAT-KAPPES, C. DALLAY, Interactions parfums et émulsions passées au crible, *Expression cosmétique* (n°78) Novembre-Décembre, 2022.

Ces travaux ont également été présentés oralement lors de congrès nationaux et internationaux :

- C. DALLAY, C. MALHIAC, G. SAVARY, C. PICARD, Impact of fragrance on the structural organization and macroscopic properties of lamellar cosmetic emulsions, Journée de l'Ecole Doctorale Normande de Chimie, 2022, Rouen (FR). *Communication orale nationale – Prix du Jury*
- C. DALLAY, C. MALHIAC, G. SAVARY, C. PICARD, Formulation of lamellar phases using a natural surfactant to understand the effects of fragrance on cosmetic emulsions: from microstructure to sensory perception, 32^e congrès IFSCC (International Federation of Societies of Cosmetic Chemists), 2022, Londres (UK). *Communication orale internationale*
- C. DALLAY, C. MALHIAC, G. SAVARY, C. PICARD, Understanding the behavior of fragrance molecules in cosmetic emulsions to control the formulations of tomorrow, Journée de l'Ecole Doctorale Normande de Chimie, 2021, Le Havre (FR). *Communication nationale par affiche - Prix du Jury*
- C. DALLAY, C. MALHIAC, G. SAVARY, C. PICARD, Lamellar phases: an interesting way to understand the impact of fragrance on the microscopic and macroscopic properties of emulsions for skin applications, 11^e ICC (International Colloids Conference), 2022, Lisbonne (PT). *Communication internationale par affiche*



Partie 1 : État de l'art

Introduction

La première partie de ce manuscrit de thèse a pour objectif de rassembler les connaissances actuelles au sujet du comportement des molécules parfumantes dans les émulsions lamellaires cosmétiques. Nous nous appuyerons sur cette synthèse bibliographique pour acquérir les connaissances nécessaires au bon déroulement de ces travaux de thèse, mais également pour identifier les questions qui ne sont pas abordées dans la littérature et orienter notre démarche scientifique afin de tenter d'y répondre.

Le premier chapitre de cette partie « État de l'art » se concentre sur la présentation des émulsions lamellaires cosmétiques, qui ont été choisies comme émulsions modèles pour ces travaux de thèse. Elle vise notamment à présenter leur structure, leurs propriétés ainsi que l'intérêt de leur utilisation dans le domaine cosmétique.

Le second chapitre de cette partie est présenté sous la forme d'une revue de la littérature, intitulée « Fragrance in dermocosmetic emulsions : from microstructure to skin application » et publiée dans *International Journal of Cosmetic Science* (<http://doi.org/10.1111/ics.12896>). Cette revue résume une partie des travaux menés sur le comportement de molécules odorantes introduites dans des matrices cosmétiques et alimentaires modèles.

Enfin, les objectifs de cette thèse seront définis, afin de répondre aux questions que cette première partie aura permis de soulever.

Chapitre 1 : Émulsions lamellaires cosmétiques

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les émulsions cosmétiques lamellaires ont été choisies comme systèmes modèles pour étudier le comportement de molécules parfumantes. Des travaux antérieurs menés au laboratoire URCOM nous ont permis de maîtriser la formulation, ainsi que les propriétés structurales, applicatives et sensorielles de ce type d'émulsion.

Le but de ce chapitre est de décrire l'organisation des phases lamellaires liquides cristallines qui structurent ces émulsions, et de présenter l'intérêt de l'utilisation de ces systèmes pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques.

1. Introduction aux cristaux liquides

1.1. Formation des cristaux liquides lyotropes

Un cristal liquide est un état de la matière qualifié d'« état mésomorphe », c'est-à-dire qu'il présente une organisation intermédiaire entre celle d'un liquide isotrope et celle d'un solide cristallin (Figueiredo Neto and Salinas, 2005). Ils sont caractérisés par une combinaison d'ordre à grande échelle (comme dans un solide), et de désordre à échelle moléculaire due à la mobilité des molécules (comme dans un liquide). Par conséquent, les matériaux contenant des cristaux liquides s'écoulent comme des fluides isotropes, et présentent des propriétés optiques propres aux solides cristallins. Les cristaux liquides peuvent être obtenus par augmentation de la température, ou bien par addition d'un solvant à partir d'un solide ou d'un liquide (Friberg, 1977). En fonction de la nature de la transition de phase, on distingue les cristaux liquides thermotropes (augmentation de la température) et lyotropes (addition d'un solvant). L'application la plus connue des cristaux liquides thermotropes est sans doute l'affichage à cristaux liquides (LCD). Les cristaux lyotropes sont quant à eux utilisés dans les domaines de la biologie, de l'agroalimentaire et de la cosmétique notamment. Ce sont ces types de cristaux liquides qui seront étudiés dans ces travaux de thèse.

Les propriétés des cristaux liquides lyotropes dépendent de la température, de la pression ainsi que de la concentration des composants de la solution. Les cristaux liquides lyotropes sont composés de molécules amphiphiles en solution dans un solvant. L'eau est le solvant le plus couramment utilisé pour former des phases lyotropes. Pour des utilisations en cosmétique, on utilise généralement des tensioactifs comme molécules amphiphiles. Les tensioactifs conventionnels possèdent une tête hydrophile, qui peut être chargée ou non, ainsi qu'une longue chaîne alkyle hydrophobe.

Lorsqu'ils sont en solution, à partir d'une certaine concentration, ils forment des agrégats afin de satisfaire les interactions polaires de la tête hydrophile et les interactions apolaires de la queue hydrophobe (Lombardo *et al.*, 2015). La solvatation de la tête polaire par la formation de liaisons hydrogène avec l'eau représente un gain enthalpique, favorable à la stabilité des agrégats. L'effet hydrophobe pousse les queues à minimiser le contact avec la phase polaire. La satisfaction de ces interactions hydrophobes représente un gain entropique pour la phase aqueuse polaire.

En fonction de la nature et de la concentration des composés en solution, de la concentration en tensioactif et de la température, différentes structures de cristaux liquides peuvent être formées. Afin de représenter les phases macroscopiques en présence, on construit des diagrammes de phases binaires (**Figure 1**) ou ternaires (non développés dans ce chapitre) selon la composition des systèmes.

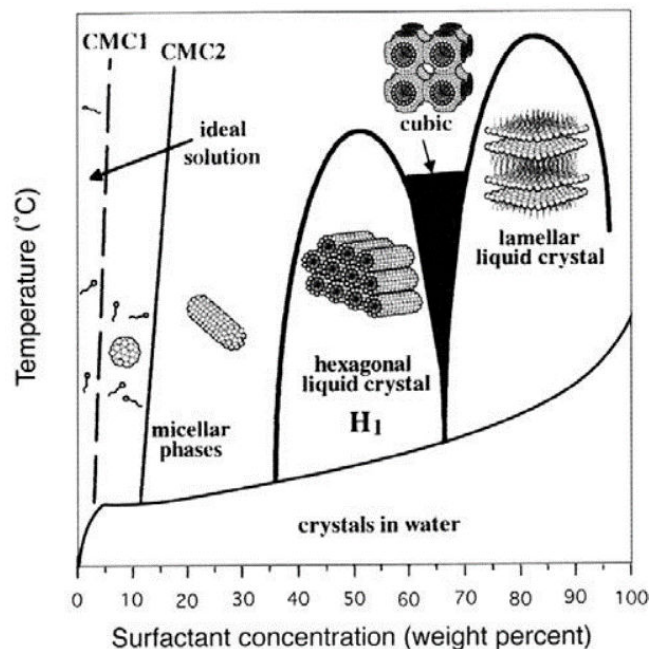


Figure 1. Exemple d'un diagramme de phase binaire eau/tensioactif, montrant l'influence de la température et de la concentration en tensioactif sur la formation de phases liquides cristallines ; d'après (Brinker *et al.*, 1999)

Dans l'eau à très faible concentration en tensioactif, les molécules sont dispersées sans ordre apparent. À partir d'une certaine concentration appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), les tensioactifs forment spontanément des agrégats, souvent sphériques, appelés micelles. Les parties hydrophobes des composés amphiphiles se regroupent à l'intérieur des micelles, exposant les parties polaires à l'eau. Lorsque l'on augmente la concentration en tensioactifs, les micelles sphériques tendent à former des structures cylindriques. Cette transition est visible sur la **Figure 1** ci-dessus, au-delà de la concentration CMC_2 . À concentration encore plus élevée (typiquement $C > 10^2 CMC$ (Figueiredo Neto and Salinas,

2005)), un ordre à plus grande échelle s'établit, et des mésophases liquides cristallines de structures différentes apparaissent (Tadros, 2006). En fonction de la nature et de la concentration du tensioactif, on distingue des phases liquides cristallines hexagonales, cubiques et lamellaires. En réalité, il existe un grand nombre de structures possibles, et il est également possible que plusieurs types de phases coexistent au sein d'une même solution. De plus, si les tensioactifs sont en solution dans un solvant apolaire, on observe la formation de phases inverses. L'eau est alors encapsulée à l'intérieur des structures formées par les molécules amphiphiles.

La force motrice pour la formation de ces phases liquides cristallines est le paramètre d'empilement critique des tensioactifs. En effet, lorsqu'une interface est saturée par des tensioactifs, sa courbure est modifiée. Ce changement de courbure peut être expliqué par la géométrie de la molécule de tensioactif, représentée par son paramètre d'empilement P , introduit par Israelachvili (Israelachvili, Mitchell and Ninham, 1976) :

$$P = \frac{v}{l \cdot a_0}$$

P est un nombre adimensionnel reliant le volume v et la longueur l de la chaîne hydrophobe du tensioactif, et l'aire a_0 de la section occupée par sa tête polaire. La valeur de ce rapport gouverne la géométrie des agrégats formés par les tensioactifs. Ainsi, comme illustré en **Figure 2**, un tensioactif formera des phases cubiques si $P < \frac{1}{3}$, des phases hexagonales si $\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$ ou des phases lamellaires si $P \approx 1$ (Tadros, 2006).

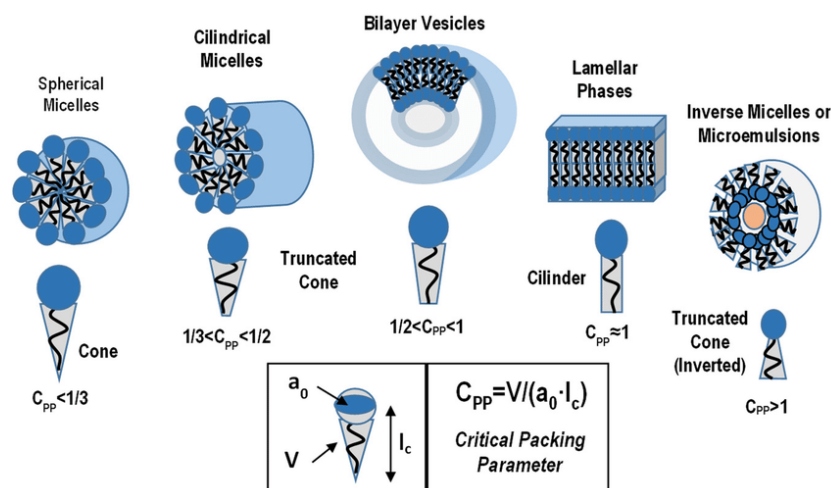


Figure 2. Effet du paramètre d'empilement sur la géométrie des agrégats, d'après (Lombardo et al., 2020)

D'autres paramètres, tels que la présence de sel, le pH et la force ionique de la solution, la pureté des composants, la température et la présence d'un co-tensioactif peuvent influencer

la nature des phases liquides cristallines formées (Figueiredo Neto and Salinas, 2005). Ces paramètres peuvent être difficiles à contrôler expérimentalement, ce qui explique que la reproductibilité des systèmes formés n'est pas facile à atteindre, surtout lorsque seules la température et la concentration des composés en solution sont considérés.

1.2. Phases lamellaires liquides cristallines

Dans les phases lamellaires, les molécules amphiphiles sont assemblées sous forme de bicouches planaires, régulièrement espacées par des couches d'eau interlamellaire (**Figure 3**). Il n'est pas rare d'ajouter des alcools gras qui jouent alors le rôle de co-tensioactifs pour stabiliser les phases lamellaires (Friberg, 1977). Ces structures présentent une anisotropie importante. Typiquement, le ratio entre l'épaisseur d'une bicouche et la « longueur » du plan des lamelles excède 1:50 (Figueiredo Neto and Salinas, 2005).

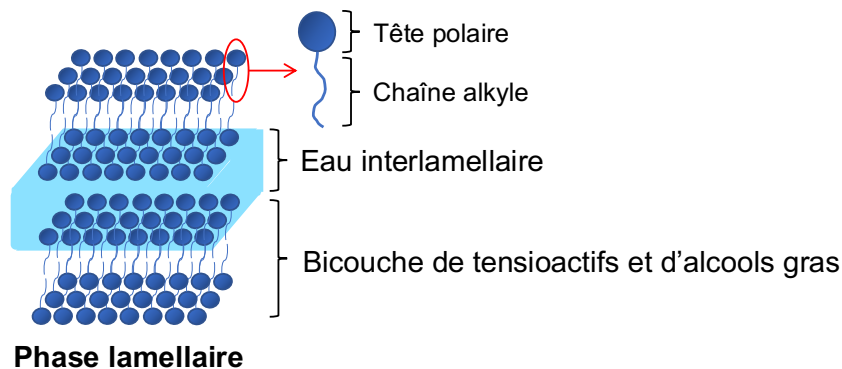


Figure 3. Schéma de l'organisation d'une phase lamellaire

Il existe différentes structures de phases lamellaires, qui diffèrent par la configuration des chaînes alkyles des tensioactifs *et des alcools gras qui servent de co-tensioactifs*. On distingue principalement les trois types de phases lamellaires suivants (Iwata, 2017), qui sont représentés en **Figure 4** :

- ✓ **Phase liquide cristalline (L_α)** : les chaînes alkyles sont dans une configuration désordonnée, et ont une mobilité rotationnelle et translationnelle, ce qui leur confère une certaine fluidité ;
- ✓ **Phase gel α (L_β)** : les chaînes alkyles sont dans une configuration ordonnée à l'état rigide, arrangées en conformation *trans* selon un empilement hexagonal. Leur mouvement est restreint, mais elles peuvent tout de même tourner autour de l'axe de la chaîne ;
- ✓ **Phase cristalline (L_c)** : les chaînes alkyles forment des cristaux semi-hydratés et sont bloquées dans une configuration ordonnée à l'état cristallisé, arrangées selon un empilement orthorhombique.

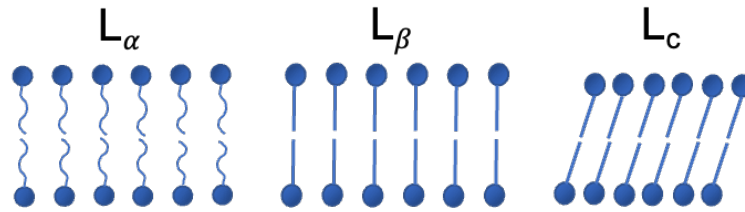


Figure 4. Différentes natures de phases lamellaires : liquide cristalline L_α ; gel L_β ; cristalline L_c

1.3. Caractérisation et identification des phases liquides cristallines

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à la caractérisation des phases hexagonales et lamellaires, qui sont les plus décrites dans la littérature.

Comme mentionné précédemment, le paramètre d'empilement P peut être utilisé en première approximation afin d'estimer la géométrie moléculaire des phases cristallines formées lors de l'agrégation des tensioactifs. La construction de diagrammes de phases permet de visualiser les transitions de phases, en fonction de la concentration en tensioactif et/ou de la température.

1.3.1. Microscopie optique

Pour cela, la microscopie optique en lumière polarisée est souvent employée car elle permet de visualiser les phases en présence. En effet, le caractère semi-cristallin des phases liquides lyotropes leur confère des propriétés de biréfringence, qui permettent l'observation de motifs (texture) spécifiques à chaque phase et rend ainsi possible leur identification (Rosevear, 1954). Des auteurs ont ainsi mis en évidence les motifs correspondant aux phases cristallines mentionnés précédemment (Wlodzimierz Sulek and Bak, 2010), qui sont illustrés en **Figure 5** :

- ✓ Phase hexagonale : texture '*focal conic*'
- ✓ Phase lamellaire : croix de Malte, '*oily streaks*'

La phase cubique étant optiquement isotrope, aucune texture n'est visible et elle apparaît donc totalement noire en lumière polarisée.

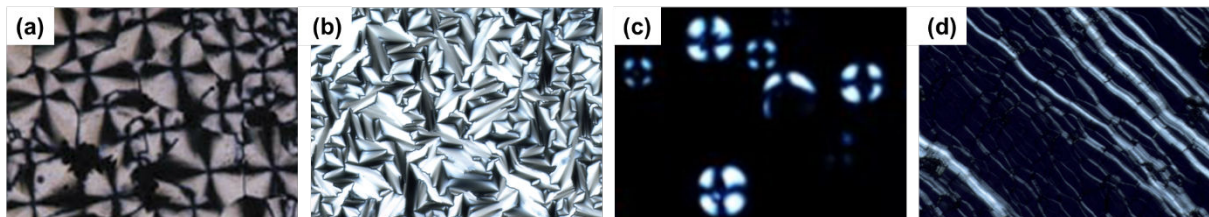


Figure 5. Textures caractéristiques des phases hexagonales et lamellaires ; (a) et (b) texture '*focal conic*', (c) croix de Malte, (d) texture '*oily streaks*', d'après (Luckhurst and Dunmur, 2017)

La microscopie optique en lumière polarisée est donc une méthode simple, permettant de visualiser la présence de phases cristallines. En revanche, elle ne permet pas à elle seule d'identifier la nature des phases en présence, d'autant plus lorsque plusieurs phases coexistent au sein d'un même échantillon. L'utilisation de techniques complémentaires est donc indispensable pour identifier la nature des phases cristallines avec certitude.

1.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet de confirmer la formation et l'identification et la différenciation des phases liquides cristallines en présence (**Figure 6**). En raison du caractère cristallin de ces phases, il existe un ordre à grande échelle qu'il est possible de caractériser en DRX. La position des pics et leur distance de répétition sur les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques des différentes phases liquides cristallines (Siddig *et al.*, 2006). La position du pic principal ainsi que le ratio entre les distances de répétition pour les phases cristallines hexagonales et lamellaires sont les suivants :

- ✓ Phase hexagonale : pic à $q = 0,10 \text{ \AA}^{-1}$, ratio $1 : \sqrt{3} : 2 \dots$
- ✓ Phase lamellaire : pic à $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$, ratio $1 : 2 : 3 \dots$

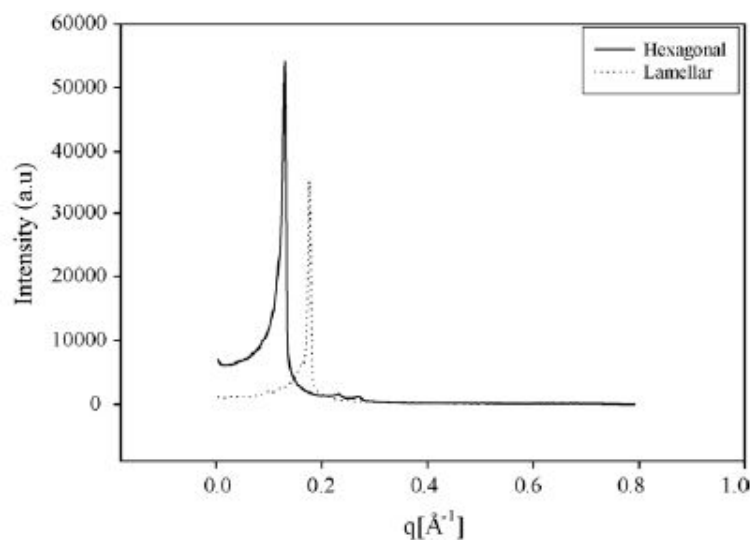


Figure 6. Exemple de diffractogrammes de systèmes contenant des phases hexagonales et lamellaires, d'après (Siddig *et al.*, 2006)

1.3.3. Propriétés rhéologiques

Plusieurs paramètres rhéologiques peuvent être déterminés pour investiguer la nature des phases cristallines en présence, à commencer par la **viscosité** des solutions. Pour cela, on détermine généralement le profil d'écoulement des systèmes lors d'un test de rhéologie

rotationnelle, comme décrit par la suite dans la partie Matériels et Méthodes. Au sein des phases hexagonales, le paramètre d'empilement des micelles cylindriques est élevé, ce qui entraîne une viscosité élevée. La phase cubique étant très visqueuse, elle se comporte comme un solide et il n'est donc pas possible de déterminer sa viscosité en employant des tests d'écoulement comme pour les autres phases (Montalvo, Valiente and Rodenas, 1996). Au sein des phases lamellaires, les bicouches de tensioactifs peuvent glisser les unes par rapports aux autres et s'aligner dans le sens de l'écoulement, ce qui diminue les forces de frottement et donc la viscosité de la solution (Wlodzimierz Sulek and Bak, 2010). La courbe d'écoulement obtenue après un test d'écoulement montre une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement appliqué, indiquant que les phases lamellaires possèdent un comportement rhéofluidifiant (Datta *et al.*, 2020). Les phases cristallines hexagonales possèdent un profil d'écoulement similaire, mais une viscosité plus élevée. La rhéologie rotationnelle ne permet donc pas, à elle seule, d'identifier les phases en présence.

La détermination des **propriétés viscoélastiques** des échantillons permet d'obtenir des renseignements complémentaires permettant de détecter et d'identifier la nature des phases cristallines. Pour cela, les échantillons peuvent être soumis à des balayages en déformation. Dans ce cas, les phases hexagonales et cubiques présentent des modules viscoélastiques plus importants, et sont plus résistantes à la déformation que les phases lamellaires (An *et al.*, 2006), ce qui montre qu'elles sont plus structurées. Ces trois phases présentent cependant le même comportement, caractéristique des fluides plastiques.

Lorsqu'elles sont soumises à des tests oscillatoires en fréquence, les phases hexagonales et cubiques présentent des temps de relaxation caractérisés par le croisement des modules G' et G'' (**Figure 7**), ce qui n'est pas le cas pour les phases lamellaires (Zheng *et al.*, 2011). Cette technique permet donc de mettre en évidence des profils viscoélastiques différents pour les phases hexagonales, cubiques et lamellaires. Par ailleurs, dans le cas des phases hexagonales, les modules viscoélastiques augmentent avec la fréquence angulaire ω , tandis que pour les phases lamellaires, G' et G'' varient linéairement avec $\log(\omega)$. Les phases cubiques présentent un comportement intermédiaire, caractérisé par une augmentation des modules viscoélastiques avec la fréquence, jusqu'à atteindre un plateau (G') ou un maximum (G''). La détermination des pentes des modules G' et G'' en fonction de la fréquence permet de rendre compte de ces différences, et apporte des éléments de différenciation et d'identification de la nature des phases en présence.

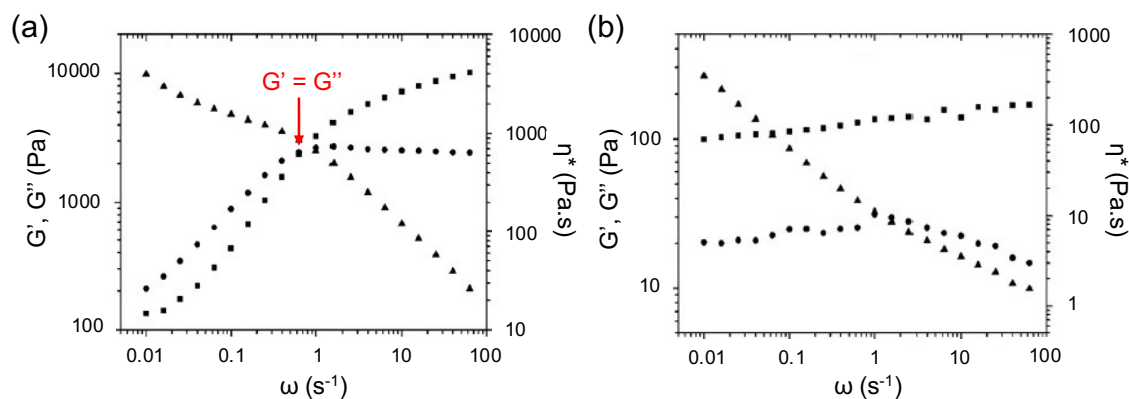


Figure 7. Modules élastique G' (■), visqueux G'' (●) et viscosité complexe (▲) en fonction de la fréquence angulaire ω de systèmes contenant des phases hexagonales (a) et lamellaires (b), d'après (Zheng et al., 2011)

1.3.4. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des systèmes sont liées à leur organisation structurale et microstructurale. Leur détermination apporte donc des éléments supplémentaires permettant l'identification des phases liquides cristallines en présence. Pour rappel, les cristaux lyotropes possèdent des propriétés polymorphes et mésomorphes, leur permettant de former différents types de phases (cristalline, gel, liquide...), dans un état de la matière intermédiaire entre liquide et cristal. En faisant varier la composition ou la température, il est possible de provoquer des transitions entre ces phases.

La **DSC** (Differential Scanning Calorimetry) permet de visualiser les transitions de phases au sein des systèmes, qui s'accompagnent d'un changement d'énergie libre dû à une altération de l'enthalpie ou de l'entropie du système. Les changements enthalpiques entraînent l'apparition de pics endothermiques ou exothermiques, selon que la transition observée consomme de l'énergie (ex : fusion d'un solide) ou en libère (ex : recristallisation d'un liquide) respectivement. Il est ainsi possible de visualiser les transitions de phases cristallines vers des phases liquides cristallines, ainsi que les transitions entre les différentes phases liquides cristallines (Müller-Goymann, 2004). La **Figure 8** présente un exemple de courbe obtenue après la caractérisation d'un tensioactif de type APG/AG pur. Sur cet exemple, deux pics de fusion (le deuxième est séparé en deux) sont à relever. Le premier, qui apparaît à 36,4°C, correspond à la transition $\beta \rightarrow \alpha$ de l'alcool gras en excès, tandis que le second provient de la fusion du mélange d'APG/AG (Savic et al., 2005). Pour ce type de tensioactif, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne une augmentation des températures de transition (Terescenco, 2018).

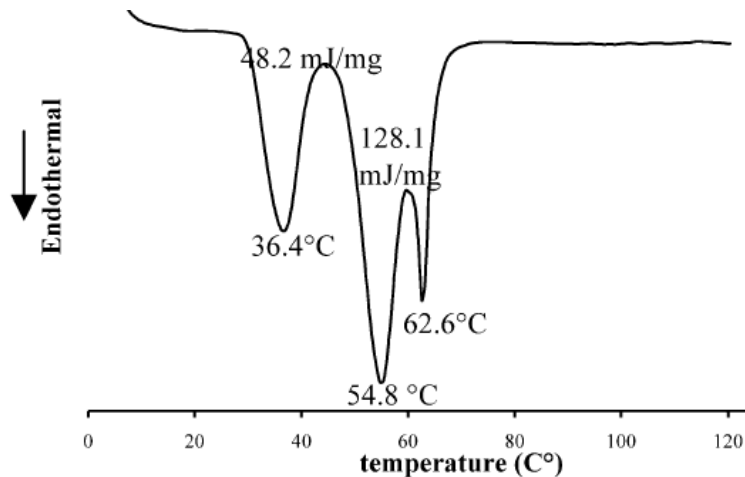


Figure 8. Exemple de profil DSC d'un tensioactif *cetearyl glucoside & cetearyl alcohol*, d'après (Savic et al., 2005)

L'analyse thermogravimétrique (**ATG**) peut être employée pour étudier la distribution de l'eau dans les phases lamellaires. En effet, les phases lamellaires sont capables de piéger des molécules d'eau à différents endroits de leur structure. Au cours d'une expérience d'ATG, la perte de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température est mesurée (**Figure 9**). Dans des systèmes contenant des phases cristallines lyotropes, la perte de masse est attribuée à l'évaporation de l'eau.

L'équipe de Savic (Savic *et al.*, 2005) a étudié la perte en eau de différents systèmes binaires et ternaires contenant des phases lamellaires stabilisés par des tensioactifs APG/AG de longueur de chaîne alkyle $C_{16/18}$, et a établi des corrélations entre la température d'évaporation et la localisation des molécules d'eau :

- ✓ **20 – 56°C** : évaporation de l'eau libre de la phase continue
- ✓ **56 – 72°C** : évaporation de l'eau liée au gel lipophile
- ✓ **72 – 100°C** : évaporation de l'eau interlamellaire liée au gel hydrophile

Les molécules d'eau liées aux phases gel lipophile et hydrophile commencent à s'évaporer lorsque le réseau lamellaire commence à fondre. Or, la température de fusion du réseau dépend de la composition du mélange d'APG/AG (Lukic, Pantelic, *et al.*, 2013). Les travaux de Terescenco ont montré que la température d'évaporation des molécules d'eau liées augmentait avec l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle de C_{16} à C_{18} , et avec l'augmentation de la proportion de chaînes C_{18} par rapport aux chaînes C_{16} (Terescenco, 2018).

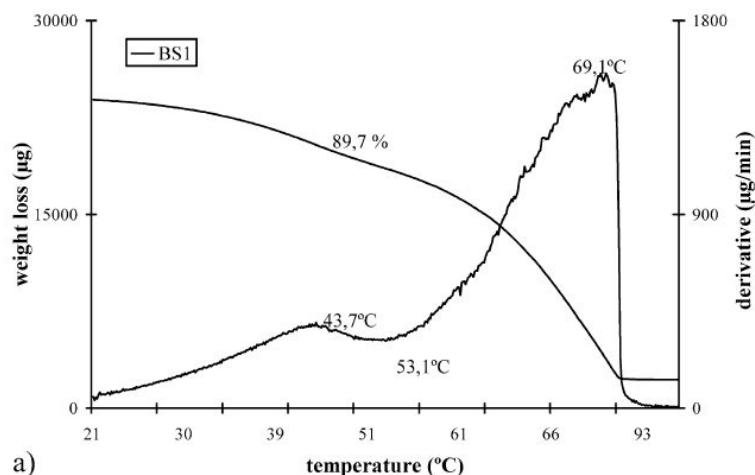


Figure 9. Exemple de profil TG d'un système binaire eau/tensioactif, d'après (Savic et al., 2005)

Au cours de cette thèse, des émulsions cosmétiques stabilisées par des phases lamellaires de type phase gel (L_{β}) seront étudiées.

2. Émulsions cosmétiques structurées par des phases lamellaires

De nombreux produits cosmétiques sont stabilisés par des phases lamellaires (crèmes de soin pour le visage et le corps, après-shampoings...). Elles présentent en effet des avantages liés à leur capacité de stabilisation des systèmes et à leur efficacité biologique, comme nous allons le décrire dans cette partie. Parmi les tensioactifs capables de former des phases lamellaires, notre choix s'est porté sur les alkyl polyglucosides qui sont largement utilisés dans le domaine cosmétique. Ces tensioactifs sont synthétisés à partir de matières premières naturelles, ce qui était pour nous un critère de choix important. Enfin, nous pourrions nous appuyer sur des travaux de recherche menés au sein de notre équipe.

2.1. Utilisation de tensioactifs d'origine naturelle dérivés du glucose

2.1.1. Choix des alkyl polyglucosides (APG)

Les glycolipides, qui sont des tensioactifs dérivés de sucres, ont rapidement été envisagés pour servir d'alternatives naturelles aux tensioactifs pétrosourcés utilisés dans de nombreux domaines. Parmi les différents tensioactifs dérivés de sucres tels que les esters de sorbitan, les esters de saccharose, les esters de méthylglucoside et les méthylglucamides, les alkyl polyglucosides (APG) développés industriellement sont les plus performants (Geetha and Tyagi, 2012). Les premiers APG ont été synthétisés par Emil Fischer en 1893, mais leur utilisation commerciale a véritablement débuté au début des années 1990. Depuis, on

dénombrer plus de 380 brevets déposés pour l'utilisation d'APG entre autres dans des détergents, dans l'agroalimentaire, en pharmacutique et en cosmétique. En raison de leur excellent profil éco-toxicologique et de leur bonne biodégradabilité (Estrine, Marinkovic and Jérôme, 2019), les APG remplacent peu à peu les tensioactifs non ioniques issus de ressources pétrolières, qui étaient largement utilisés jusqu'alors. Ils sont également non irritants et hautement compatibles avec la peau, ce qui explique leur utilisation pour des applications cutanées.

2.1.1.1. Structure et propriétés

Les APG sont des tensioactifs non ioniques, qui possèdent une tête hydrophile dérivée du glucose, reliée à une chaîne alkyle hydrophobe par une liaison glycosidique (**Figure 10**). Leur tête hydrophile possède plusieurs unités de sucres, d'où le terme d'alkyl « poly » glucoside. Leur queue hydrophobe est composée d'alcool gras ou d'un mélange d'alcools gras, d'origine naturelle ou synthétique. Ils peuvent donc être synthétisés à partir de matières premières renouvelables, en combinant une huile végétale de palme ou de coco (pour la queue hydrophobe) avec un sucre provenant de maïs, de blé ou de pomme de terre (pour la tête polaire) (von Rybinski, 1996).

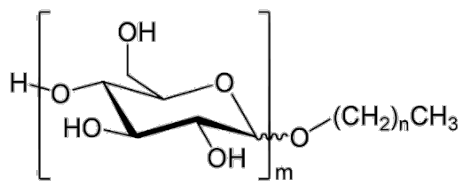


Figure 10. Structure générale d'un alkyl polyglucoside, n : longueur de la chaîne alkyle, m : degré de polymérisation, $m \geq 1$

Les propriétés des APG dépendent de leur degré de polymérisation (DP), qui correspond au nombre d'unités de glucose, ainsi que de la longueur de leur chaîne alkyle. Plus le degré de polymérisation est élevé, plus la tête hydrophile contient d'unités de glucose, plus la molécule est hydrosoluble. Les APG commerciaux sont des mélanges complexes d'espèces ayant différents degrés de polymérisation et longueurs de chaînes. On estime cependant que les alkyles monoglycérides (DP = 1) sont présents à plus de 50%, suivis par les diglycosides (DP = 2). On retrouve également des oligomères allant jusqu'à DP = 7 (Geetha and Tyagi, 2012).

La longueur de la chaîne alkyle est généralement comprise entre C₈ et C₁₈. Les APG de longueur de chaîne comprise entre C₈ et C₁₄ sont solubles dans l'eau, puis leur solubilité diminue avec l'augmentation de leur longueur de chaîne. Les APG en C₁₆/C₁₈, formés à partir du *cetearyl alcohol*, ont été approuvés par la FDA (Food and Drug Administration) comme excipients pharmaceutiques et employés pour stabiliser des émulsions contenant des actifs

pharmaceutiques et cosmétiques. L'APG/AG commercial (Montanov™ 68 MB, Seppic) utilisé comme tensioactif dans le cadre de ces travaux a été obtenu à partir d'une huile végétale, composée d'alcools gras de longueurs de chaînes différentes. Il s'agit des alcools cétylique et stéarique, de longueurs de chaîne C_{16} et C_{18} respectivement. Le tensioactif obtenu possède donc un ratio fixe 20 APG/80 AG, de longueurs de chaînes C_{16}/C_{18} en proportion 50/50, et un DP moyen de 1,3.

Leur caractère amphiphile permet aux APG de s'adsorber aux interfaces entre l'eau et une phase non polaire (comme l'air ou l'huile), abaissant la tension superficielle et leur conférant des propriétés émulsifiantes. L'équipe de Nickel (Nickel *et al.*, 1992) a étudié les propriétés interfaciales des APG, et a montré qu'ils possédaient une CMC du même ordre de grandeur que celle des autres tensioactifs non ioniques usuels (de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹ pour les tensioactifs polyéthoxylés en C_{12} , (Hait and Moulik, 2001)). L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle des APG (de C_8 à C_{14}) a entraîné une diminution de la CMC, tandis que le degré de polymérisation de la tête polaire n'a eu qu'un effet mineur sur cette dernière.

La tête polaire dérivée du glucose des APG est plus hydrophile que la tête polaire des tensioactifs non ioniques usuels tels que les tensioactifs polyéthoxylés. Par conséquent, les APG sont plus hydrophiles que les autres tensioactifs non ioniques. Cela affecte leurs propriétés interfaciales, et leur comportement dans des systèmes eau-huile (Holmberg, 2001). Enfin, contrairement aux tensioactifs polyéthoxylés usuellement utilisés, l'activité interfaciale des APG ne dépend pas de la température (von Rybinski, 1996). Il n'existe donc pas de température d'inversion de phase pour les systèmes contenant des APG.

Les APG sont également capables de former des cristaux liquides thermotropes lorsqu'ils sont purs, et des cristaux liquides lyotropes lorsqu'un solvant est ajouté (Savic *et al.*, 2005). Cette propriété est recherchée dans ces travaux, et sera donc décrite dans le paragraphe suivant.

2.1.1.2. Formation de phases lamellaires

En complément de leurs propriétés interfaciales, il est essentiel d'étudier le comportement des tensioactifs en solution dans des systèmes binaires et ternaires au moyen de diagrammes de phases.

Le comportement de phase des APG dépend de leur longueur de chaîne alkyle. Le diagramme de phases d'un APG à chaîne courte ($< C_{10}$) en solution dans l'eau est relativement simple (**Figure 11**). Au-delà de la CMC, une phase liquide micellaire (L_1) se forme. Puis, à faible température et à une concentration $c > 60\%$, on observe la formation de phases hexagonales, cubiques puis lamellaires avec l'augmentation de la concentration en tensioactif (von Rybinski and Hill, 1998).

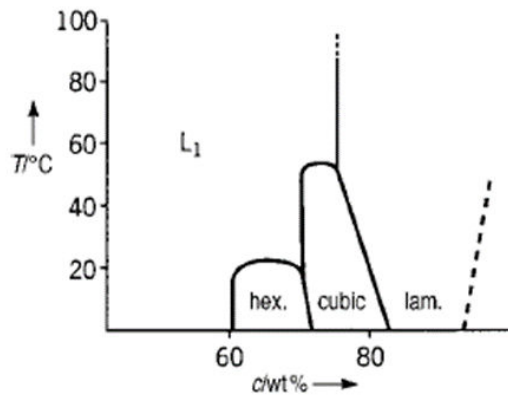


Figure 11. Diagramme de phases d'un système binaire eau/ C_8 APG, d'après (von Rybinski and Hill, 1998)

Le diagramme de phases d'un système binaire eau/ $C_{12/14}$ APG a été établi par l'équipe de Platz (Platz *et al.*, 1994), et diffère grandement de celui d'un APG à chaîne courte (**Figure 12 (a)**). A faible température ($T < 20^\circ\text{C}$) et sur une grande plage de concentration en tensioactif, une région comprenant un mélange de phases solide et liquide est formée. L'augmentation de la température entraîne la formation d'une phase liquide micellaire (L_1). A faible concentration ($c < 20\%$) et au-delà de 35°C , une transition de la phase L_1 vers une région comprenant deux phases liquides (2ϕ) est observée. Au-delà de la température de Krafft (ligne pointillée), qui est la température minimale à partir de laquelle les tensioactifs commencent à s'agréger, et à partir d'une concentration de 60%, on observe la formation d'une région contenant des phases lamellaires liquides cristallines L_α . Des observations en microscopie en lumière polarisée ont mis en évidence la présence de trois phases lamellaires liquides distinctes : $L_{\alpha l}$, $L_{\alpha l-h}$ et $L_{\alpha h}$, caractérisées par une augmentation du ratio alcool gras : tensioactif. Par ailleurs, l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle déstabilise les phases hexagonales, ce qui favorise la formation de phases lamellaires (Pantelic, 2014).

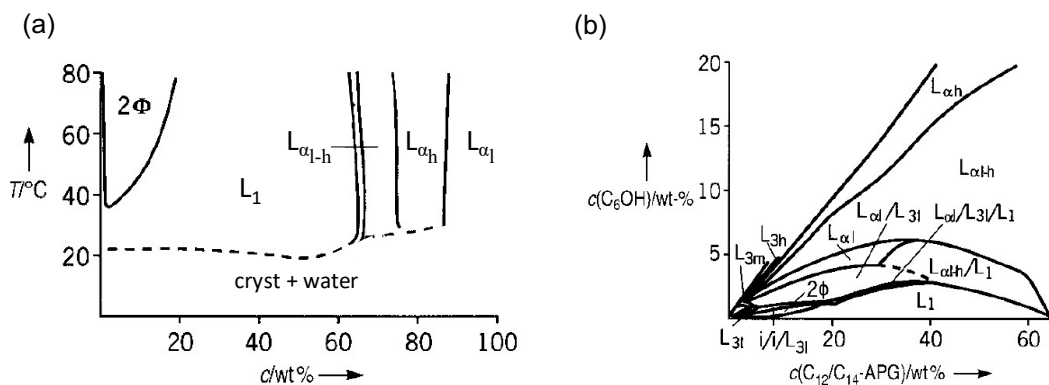


Figure 12. Diagrammes de phases des systèmes binaire eau/ $C_{12/14}$ APG (a) et ternaire eau/ $C_{12/14}$ APG/hexanol (b), d'après (Platz *et al.*, 1994)

L'ajout d'un alcool gras (AG) induit un effet stérique en s'insérant entre les molécules de tensioactifs, ce qui permet de favoriser la formation de phases lamellaires à des plus faibles concentrations (von Rybinski and Hill, 1998). Le diagramme de phases en **Figure 12 (b)** illustre l'effet de l'ajout d'hexanol dans des mélanges eau/ $C_{12/14}$ APG à différentes concentrations. Il est possible de former des phases lamellaires à 10% de tensioactif en ajoutant seulement 5% d'AG, alors que 60% de tensioactif étaient nécessaires en l'absence d'alcool gras. Les travaux de Terescenco sur des APG/AG de longueur de chaîne $C_{16/18}$ ont mis en évidence des résultats similaires (Daria Terescenco, Savary, *et al.*, 2018). De plus, la quantité d'AG à ajouter pour assurer la formation des phases lamellaires diminue avec l'augmentation de sa longueur de chaîne alkyle (Platz *et al.*, 1994). Ainsi, les phases $L_{\alpha h}$ disparaissent au profit des phases $L_{\alpha l-h}$ lors de l'ajout d'AG de longueur de chaîne importante ($> C_8$).

De plus, il est possible de former des phases de natures différentes, en faisant varier le ratio APG/AG. Dans l'exemple précédent, des phases d'une nature nouvelle, de type éponge (L_3), sont formées en plus des phases micellaires L_1 et lamellaires L_α .

Au sein de notre laboratoire, les travaux de Terescenco ont permis de mettre au point un protocole de formulation et de contrôler les propriétés applicatives d'émulsions lamellaires cosmétiques, en utilisant un tensioactif commercial de type APG/AG (ratio 20/80) de longueur de chaîne $C_{16/18}$. Cette thèse s'appuie sur ces travaux antérieurs, le même tensioactif (MontanovTM 68 MB, Seppic) sera donc utilisé pour formuler les émulsions lamellaires cosmétiques.

2.2. Description de la microstructure des émulsions lamellaires cosmétiques

Les émulsions huile-dans-eau (H/E) stabilisées par des phases lamellaires sont très appréciées en cosmétique, car leur arrangement particulier confère un comportement semi-solide aux produits, souvent associé à une texture riche et crémeuse.

Ces systèmes possèdent une structure colloïdale complexe, et ont fait l'objet de nombreux travaux (Junginger, 1984; Eccleston *et al.*, 2000; Savic *et al.*, 2005, 2011) ayant permis de décrire leur organisation. Les émulsions lamellaires comportent plusieurs phases : une phase aqueuse continue, une phase grasse dispersée, une phase gel hydrophile et une phase gel lipophile (**Figure 13**).

La phase gel hydrophile comprend une phase lamellaire gel L_β , composée de bicouches planes (ou lamelles) de tensioactifs et d'alcools gras, liés à des molécules d'eau. Au sein des bicouches, les amphiphiles sont arrangés selon un empilement hexagonal. Leurs chaînes

alkyles sont dans une conformation *trans*, et ne bénéficient que d'une mobilité rotationnelle. Cela confère une certaine rigidité aux bicouches. Les bicouches sont régulièrement espacées par des couches d'eau interlamellaire, composées de molécules d'eau liées aux groupements hydroxyles des têtes polaires des tensioactifs et des alcools gras. Ces molécules d'eau sont à l'état liquide et bénéficient d'une mobilité rotationnelle et translationnelle importante, ce qui confère une certaine fluidité et déformabilité au réseau.

En émulsion, le gel hydrophile peut à la fois se placer autour des gouttelettes de phase dispersée (**Figure 13, b**), ou bien former un réseau gélifié en trois dimensions (**c**) dans la phase continue (Tadros, 2006). Les travaux de Savic (Savic *et al.*, 2005) suggèrent que ces deux types de structure coexistent au sein d'un même système, comme en témoigne l'observation de motifs appelés '*onion rings*' en microscopie en lumière polarisée. Les auteurs ont émis l'hypothèse selon laquelle il existe une synergie entre les deux structures, contribuant à stabiliser les émulsions qui les contiennent.

Les molécules d'eau inter-lamellaires (**d**) sont en équilibre avec les molécules d'eau libre dans le milieu (**a**). Ces deux phases aqueuses constituent la phase continue du système. L'alcool gras présent en excès forme des cristaux semi-hydratés avec l'eau, et constitue le gel lipophile (**e**).

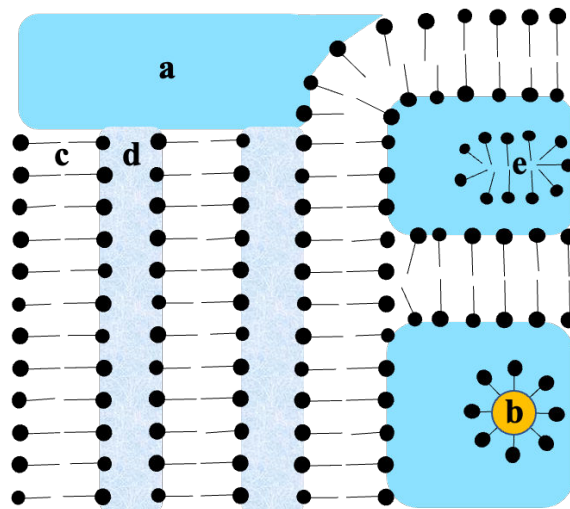


Figure 13. Schéma de la structure d'une émulsion lamellaire H/E : (a) phase continue, (b) phase dispersée, (c) bicouches de tensioactifs et d'alcool gras, (d) eau interlamellaire, (c+d) gel hydrophile, (e) gel lipophile

La présence de phases lamellaires contribue efficacement à la stabilité des émulsions dans le temps. Pour rappel, le gel hydrophile constituant la phase continue est stabilisé par les liaisons hydrogène entre l'eau interlamellaire et les groupements hydroxyles des têtes polaires. Ces interactions contribuent à augmenter la viscosité de la phase continue et à stabiliser les gouttelettes de phase dispersée (Eccleston, 1997). De plus, la présence de phases lamellaires

autour des gouttelettes de phase dispersée participe à leur stabilisation par répulsion stérique, inhibant ainsi les phénomènes de coalescence et de floculation.

Les travaux de Terescenco (Daria Terescenco, Savary, *et al.*, 2018) ont montré qu’il était également possible d’obtenir des émulsions lamellaires semi-solides et stables dans le temps, sans ajout de phase grasse dispersée. Dans ce cas, l’excès d’alcool gras ajouté comme co-tensioactif joue également le rôle de phase grasse. De tels systèmes sont appelés « auto-émulsions ».

Lorsqu’une phase grasse est ajoutée, une partie des molécules qui la composent tendent à s’insérer le long des chaînes alkyles des tensioactifs et des alcools gras composant les phases lamellaires. Leur affinité, et donc leur degré d’insertion dans les lamelles, dépend de la nature de la phase grasse. Plus particulièrement, Terescenco a démontré qu’un émollient (ajouté pour jouer le rôle de phase grasse) contenant au moins un hétéroatome possède une certaine polarité, qui va impacter sa localisation dans les phases lamellaires et peut aller jusqu’à en modifier la structure (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Ces résultats sont illustrés en **Figure 14**.

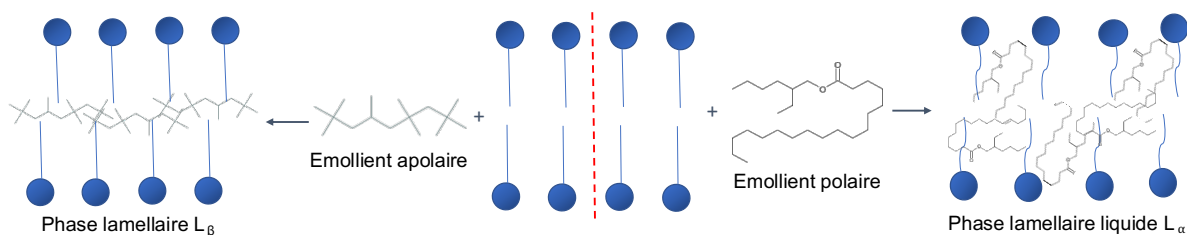


Figure 14. Effet de l’insertion d’émollients de polarité différente au sein d’une phase lamellaire L_{β} , d’après (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018)

L’insertion de l’émollient entre les chaînes alkyles des amphiphiles altère la mobilité de ces dernières (Savic *et al.*, 2005), ce qui perturbe l’organisation des lamelles en conformation L_{β} et conduit à une transition vers une phase lamellaire liquide L_{α} . Dans ce cas, les émulsions sont stabilisées par des phases L_{α} entourant les gouttelettes de phase dispersée, en plus du gel α présent dans la phase continue. Cette configuration est illustrée en **Figure 15**. Lorsqu’un émollient apolaire est ajouté, il s’insère au cœur des lamelles entre les deux couches d’amphiphiles ce qui ne modifie pas la nature des phases lamellaires.

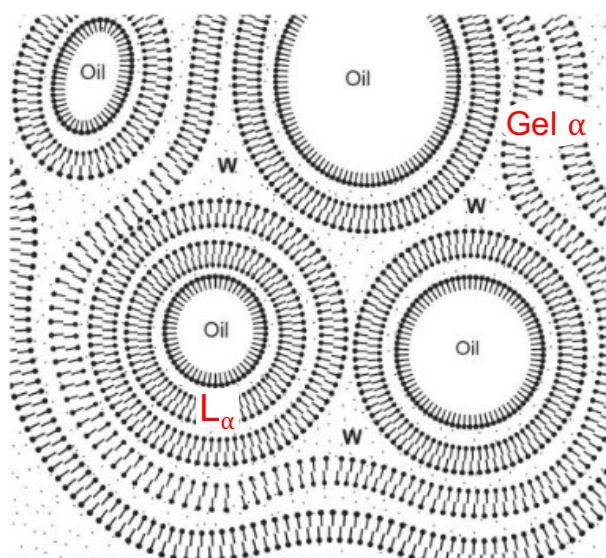


Figure 15. Schéma d'une émulsion contenant une phase grasse polaire, stabilisée par du gel α et des phases L_{α} entourant les gouttelettes, d'après (Iwata, 2017)

Ces travaux ont également mis en évidence un lien entre la structure des phases lamellaires et les propriétés rhéologiques et applicatives des émulsions. Comme mentionné précédemment, la présence de phases lamellaires est à l'origine de propriétés applicatives intéressantes pour des applications cosmétiques. Ces propriétés sont décrites dans le paragraphe suivant.

2.3. Intérêts pour des applications cosmétiques

Les émulsions lamellaires stabilisées par des APG/AG présentent de nombreux avantages pour des utilisations dans les domaines pharmaceutique et cosmétique, notamment en termes de stabilité, d'efficacité et de compatibilité cutanée des émulsions.

D'une part, les APG/AG sont des tensioactifs non ioniques, qui sont non irritants, n'altèrent pas le film hydrolipidique de la peau et présentent une excellente compatibilité dermatologique. Des études ont également mis en évidence l'amélioration significative de l'hydratation de la peau et de l'état de la barrière cutanée par des crèmes contenant des APG comme tensioactifs, comparé à des crèmes contenant des tensioactifs polyéthoxylés classiquement utilisés (Savic *et al.*, 2005, 2011). En effet, la tête hydrophile des APG comprend des groupes hydroxyles libres, capables de se lier à l'eau et ainsi d'améliorer la capacité d'hydratation de l'émulsion et de pénétration des actifs dans la peau. Contrairement aux tensioactifs polyéthoxylés, ils sont peu sensibles aux variations de température, sont stables sur des larges

gammes de pH et présentent une synergie avec les autres classes de tensioactifs (Geetha and Tyagi, 2012).

Les émulsions lamellaires présentent également des avantages par rapport aux émulsions classiques. L'équipe d'Iwai (Iwai, Fukasawa and Suzuki, 1998) a comparé *in vitro* la capacité d'hydratation cutanée de crèmes cosmétiques huile-dans-eau (H/E) et eau-dans-huile (E/H) dont la composition différait seulement par la nature du tensioactif ajouté, avec un gel lamellaire de composition proche. En comparaison avec les crèmes classiques, le gel lamellaire a permis une meilleure hydratation et une meilleure rétention de l'eau à la surface de la peau. De plus, des tests *in vivo* ont montré une diminution des rides et une hydratation de longue durée de la peau du contour des yeux, après un traitement avec le gel lamellaire.

Ces résultats s'expliquent en partie par l'arrangement du gel lamellaire, qui est similaire à celle des cellules cornéocytes à la surface de la peau. Cela se traduit par une compatibilité cutanée élevée, une absence d'irritation et un potentiel de restauration de la barrière cutanée (Savic *et al.*, 2006, 2011; Geetha and Tyagi, 2012; Lukic, Pantelic, *et al.*, 2013).

De plus, les molécules d'eau liées aux gels hydrophile et lipophile constituent un « réservoir » permettant d'augmenter significativement le pouvoir hydratant et le potentiel de solubilisation d'actifs hydrosolubles, par rapport à des émulsions classiques. Ce potentiel peut être maximisé par l'introduction de phases lamellaires liquides L_{α} , par rapport à une émulsion stabilisée uniquement par une phase gel α (D. Terescenco, Savary, *et al.*, 2018). La nature des phases lamellaires impacte également les propriétés sensorielles et de texture des émulsions. Les travaux mentionnés précédemment ont mis en évidence une diminution de la difficulté de compression et une augmentation de la difficulté d'étalement des émulsions contenant des phases L_{α} .

Enfin, comme mentionné dans le paragraphe précédent, les phases lamellaires contribuent efficacement à la stabilisation des émulsions dans le temps (Eccleston, 1997).

Conclusion du Chapitre 1

Ce chapitre a eu pour objectif de familiariser le lecteur avec les émulsions lamellaires cosmétiques qui seront utilisées au cours de ces travaux de thèse.

Dans un premier temps, la notion de cristaux liquides lyotropes a été introduite, puis les principales phases liquides cristallines (hexagonale, cubique, lamellaire) qui les contiennent ont été décrites. L'accent a été mis sur la formation et la caractérisation des phases lamellaires, qui sont celles qui nous intéressent dans ces travaux.

Puis, le tensioactif de type APG/AG utilisé au cours de cette thèse a été présenté. Il a été choisi en raison de son origine naturelle, de son innocuité pour l'environnement et la santé humaine, ainsi que pour sa capacité à former des phases lamellaires à faible concentration.

Enfin, l'organisation structurale des émulsions lamellaires ainsi que les avantages que présentent leur utilisation en cosmétique ont été décrits.

Chapitre 2 : Étude des interactions entre les molécules parfumantes et les émulsions

Ce chapitre a fait l'objet d'une revue de la littérature, intitulée « Fragrance in dermocosmetic emulsions : from microstructure to skin application », publiée dans *International Journal of Cosmetic Science*. L'objectif de cette revue était de rassembler et d'analyser les articles scientifiques portant sur les effets du parfum introduit dans des émulsions cosmétiques.

La première partie présente des généralités sur la composition et la stabilité des émulsions dermocosmétiques, ainsi que sur la composition et les propriétés des parfums.

L'effet des molécules odorantes sur les propriétés de systèmes ternaires (eau / odorant / tensioactif) ou de systèmes plus complexes de type émulsion est ensuite étudié.

La deuxième partie présente l'effet du parfum sur la structure, la stabilité et la texture des émulsions dermocosmétiques.

Les interactions entre le substrat (émulsion, peau) et le parfum, ainsi que l'effet sur sa libération sont adressés dans le dernier chapitre de cette revue bibliographique.

L'ensemble de ces publications nous donne une vision du comportement et de la distribution de molécules parfumantes introduites dans des systèmes colloïdaux modèles. Ces données nous ont permis d'affiner la démarche expérimentale mise en place dans ces travaux de thèse, afin de tenter de répondre aux questions qui ne sont pas adressées dans la littérature.

Received: 3 May 2023 | Accepted: 22 August 2023

DOI: 10.1111/ics.12896

International Journal of
Cosmetic Science 

REVIEW ARTICLE

Fragrance in dermocosmetic emulsions: From microstructure to skin application

Charlotte Dallay | Catherine Malhiac  | Céline Picard  | Géraldine Savary UNILEHAVRE, FR 3038 CNRS,
URCOM, Normandie Univ., Le Havre
cedex, France**Correspondence**Géraldine Savary, 25 rue Philippe
Lebon, 76063 Le Havre cedex, France.
Email: geraldine.savary@univ-lehavre.fr**Abstract**

Fragrance is added to almost all dermocosmetic emulsions, as it has been found to be a key driver in consumer choice and contributes to the perception of product performance. Fragrance is a complex mixture of odorant chemicals at different concentrations. When incorporated into a formulation, the individual fragrance chemicals partition between the emulsion phases depending on their physico-chemical properties, which can impact the structure, stability, texture and odour of the final product. On the other hand, it is well known in the food industry how the composition and structure of food emulsion matrices influence the release of aroma chemicals. Fragranced dermocosmetic emulsions have been studied to a lesser extent but it is interesting to apply findings from the food domain since emulsion structure, composition and aroma compounds share common features. This review aims to give an overview of the literature dealing with the interactions between fragrance and dermocosmetic emulsions. The effects of fragrance on emulsion microstructure, stability and texture are highlighted and discussed. The effects of composition and structure of emulsion on the release of fragrance molecules are also presented. Finally, the interactions between skin and fragranced emulsions are addressed.

KEYWORDS

emulsion, formulation/stability, fragrance, microstructure, skin barrier, texture

Résumé

Des parfums sont ajoutés dans la plupart des émulsions dermocosmétiques. L'odeur d'un produit est en effet un facteur déterminant lors du choix par les consommateurs, et elle peut même contribuer à la perception de ses performances. Le parfum est un mélange complexe de substances chimiques odorantes à différentes concentrations. Lorsqu'elles sont incorporées dans une formule, les molécules odorantes se répartissent entre les phases de l'émulsion en fonction de leurs propriétés physicochimiques, ce qui peut avoir un impact sur la structure, la stabilité, la texture et l'odeur du produit fini. D'autre part, il est bien connu dans l'industrie alimentaire que la composition et la structure des matrices alimentaires influencent la libération des molécules aromatiques.

© 2023 Society of Cosmetic Scientists and Société Française de Cosmétologie.

Int J Cosmet Sci. 2023;00:1–23.[wileyonlinelibrary.com/journal/ics](https://www.wileyonlinelibrary.com/journal/ics) | 1

Fragrance in dermocosmetic emulsions: from microstructure to skin application

Abstract

Fragrance is added to almost all dermocosmetic emulsions, as it has been found to be a key driver in consumer choice and contributes to the perception of product performance. Fragrance is a complex mixture of odorant chemicals at different concentrations. When incorporated into a formulation, the individual fragrance chemicals partition between the emulsion phases depending on their physicochemical properties, which can impact the structure, stability, texture and odor of the final product. On the other hand, it is well known in the food industry how the composition and structure of food emulsion matrices influence the release of aroma chemicals. Fragranced dermocosmetic emulsions have been studied to a lesser extent but it is interesting to apply findings from the food domain since emulsion structure, composition and aroma compounds share common features. This review aims to give an overview of the literature dealing with the interactions between fragrance and dermocosmetic emulsions. The effects of fragrance on emulsion microstructure, stability and texture are highlighted and discussed. The effects of composition and structure of emulsion on the release of fragrance molecules are also presented. Finally, the interactions between skin and fragranced emulsions are addressed.

Keywords

Fragrance ; emulsion ; microstructure ; texture ; formulation ; skin barrier

Introduction

Fragrance is defined as a complex combination of natural and/or synthetic chemicals added to many consumer products (perfume, household products, cosmetic products) to give them a distinct scent. Fragrance raw materials are characterized by great chemical diversity; synthetic and natural molecules of various natures - alcohols, aldehydes, ketones, esters, lactones - are used, making the total mixture extremely complex. The volatility and polarity of the individual chemicals mainly determine the behavior and performance of the fragrance in diverse media (S Herman, 2017). It can be challenging for the formulation chemist to obtain a formulation performing well with the fragrance of choice at its proper use level. Knowledge of the chemical properties of the individual chemicals in the fragrance composition, often 50 to 100 ingredients, is essential. But unlike other ingredients, fragrance compositions are considered trade secrets and components that make up the fragrance are not revealed on the product label. Fragrance

is added to almost all dermocosmetic emulsions. It is one of the most important ingredients of a formulation, as it has been found to be a key driver in consumer choice (Milotic, 2003) and contributes to the perception of products performance (S. Herman, 2017). The level of fragrance used varies according to the cosmetic product type. Typically, a face cream may contain only 0.01 – 0.1% fragrance by weight, while a soap bar might range from 0.5 - 3.0% fragrance (Fernandez and Antoniotti, 2016). Depending on their physicochemical properties, fragrance molecules have different affinities with the aqueous and oil phases of the emulsion and will be located in different parts of the microstructure. Undesirable interactions between fragrance molecules and ingredients of the emulsion matrix can occur, leading to destabilization, discoloration and odor change of the final product (Herman, 1994, 2006). Understanding the interactions between fragrance molecules and dermocosmetic emulsion matrices is crucial, to predict how fragrance can alter the physicochemical properties of emulsions, and to optimize fragrance release. In the past, some authors studied the solubilization and location of fragrance molecules in water surfactant systems (Behan and Perring, 1987; Tokuoka *et al.*, 1992, 1995; Abe *et al.*, 1993; Tokuoka, Uchiyama and Abe, 1993; Herman, 1994, 2006; Tokuoka and Abe, 1996; Yang *et al.*, 1996; Friberg, 1997; Vona, Friberg and Brin, 1998; Kanei, Tamura and Kunieda, 1999; Zhang *et al.*, 2000; Zhang, Friberg, and Aikens, 2000; Kayali, Khan and Lindman, 2006; Kayali, Qamhieh and Lindman, 2006; Fischer *et al.*, 2009; Edris and Abd El-Galeel, 2010; Lukowicz *et al.*, 2014). These studies were conducted on different model systems, and do not allow for the comprehension and prediction of the behavior of fragrance molecules in complex cosmetic emulsion matrices. Aromas and fragrances are very close in terms of chemical composition; thus, analogies can be made between these two fields. There are many publications about the interactions between aromas and food emulsion matrices, focused on the effect of emulsion composition on aroma release (Seuvre, Díaz and Voilley, 2000; Paravisini and Guichard, 2016; O'Neill and Kinsella, 1987; Relkin, Fabre and Guichard, 2004; Landy *et al.*, 1996; Arancibia *et al.*, 2011; Salvador *et al.*, 1994; van Ruth *et al.*, 2002; Dadalı and Elmacı, 2020a; Roudnitzky *et al.*, 2002; Chung, Heymann and Grün, 2003). However, no similar study was conducted on cosmetic emulsions and a comprehensive review of the interactions between fragrance and dermocosmetic emulsions is still lacking.

The final step of dermocosmetic emulsion usage is the application on the skin. Rubbing the emulsion into the skin induces an external shear, resulting in the quick evaporation of water and other volatiles, and leading to structural changes. As the water evaporates, the surfactant concentration increases and the fragrance can then be re-emulsified (Langlois and Friberg, 1993), retarding its evaporation and thus muting its character and impact (S Herman, 2017). The residual film left on the skin after complete evaporation of water is composed of the oil

phase, most of the fragrance and the surfactants. Depending on its structure and surface properties, it can react with skin lipids, causing changes of stratum corneum lipid structure (Friberg, 1990). This can alter the skin sorption of the fragrance, influencing its evaporation rate (Almeida *et al.*, 2019) and thus the fragrance character. Although the understanding of skin – fragrance interactions during and after evaporation is key to minimize allergic reactions and optimize fragrance release, there are few publications regarding this topic. The evaporation of fragrance chemicals from the skin has been measured using analytical measurements by the dynamic headspace technique (Vuilleumier, Flament and Sauvegrain, 1995) and then the odor intensity was calculated over time using the odor value (OV) concept (Costa *et al.*, 2015). However, the literature is still scarce when dealing with modelling multicomponent mixture release from different types of product matrices.

This review aims to give a comprehensive overview of the existing literature about the interactions between fragrance molecules and dermocosmetic emulsion matrices, from microstructure to skin application. On the one hand, the effect of fragrance on dermocosmetic emulsion structure, stability and texture is presented and discussed. On the other hand, the highlights of the effect of emulsion composition and structure on fragrance release are addressed.

1 Dermocosmetic emulsions and fragrance

1.1 Dermocosmetic emulsions

1.1.1 Emulsion composition

Emulsions are the underlying basis of personal care formulations for skin (S Herman, 2017). An emulsion is a colloidal dispersion of two (or more) immiscible liquids. The discontinuous phase is dispersed as discrete droplets in another liquid, the continuous phase. The majority of cosmetic emulsions are oil-in-water (O/W) emulsions. Dermocosmetic emulsions form a distinctive group among emulsions, as they must meet a whole series of exacting demands. Primarily, they must offer a pleasing appearance to the original formulations, retain this appeal during storage, give an agreeable feeling during application and, most importantly, provide long-term beneficial effects to the skin (Al-Bawab and Friberg, 2006). The sensory and textural properties of emulsions play a decisive role in the consumer acceptance of a formulation. Typical sensory properties are odor, consistency, spreadability, glossiness and stickiness. Thus, cosmetic emulsions are complex matrices containing specific ingredients, providing the desired physicochemical properties and esthetic standards mentioned above. As an example, the continuous phase of an O/W emulsion typically contains water as the solvent, humectants

(glycerin, propylene glycol), thickeners (gums), chelating agents and salt. The oil phase of an O/W emulsion typically contains emollients (oils, butters, fatty esters...), consistency agents (waxes) and surfactants. Due to their amphiphilic structure, surfactants spontaneously adsorb at interfaces, lowering the surface tension between the aqueous and the oil phases. There are different classes of surfactants depending on their nature, namely ionic (anionic, cationic), non-ionic and zwitterionic. Other ingredients are found in cosmetic emulsions, such as pH adjusters, antioxidants, active ingredients, preservatives, colorants, and fragrances. The formulation of a typical O/W cosmetic emulsion can be found in **Table 1** (from (Salka, 1997)). Formulation chemists must follow strict regulations, and all raw materials composing the formulation must be approved by competent authorities in the country where the product will be sold.

Table 1. Typical formulation of an O/W cosmetic emulsion, inspired from (Salka, 1997)

Ingredient	Typical use level (%)	Role
WATER PHASE		
Water	60 – 85	Solvent
Humectant	2 – 5	Moisturizer
Thickener (gums)	0.1 – 2	Thickening agent
Chelating agent	0.05 – 0.2	Stability
Salt	As needed	Stability
OIL PHASE		
Emollients	5 – 30	Lubricant
Surfactant	0.5 – 5	Stability
Waxes	0.1 – 0.5	Consistency agent
MISCELLANEOUS PHASE		
Preservative	0.05 – 1	
Actives	0 – 10	
Pigments	As needed	
Fragrance	0,01 – 0.1	

1.1.2 Emulsion formation

Tadros (Tadros, 2009) described the science of emulsion formation and stability, which is governed by interfacial tension γ . Interfacial tension refers to the energy needed to increase the size of the interface between two immiscible phases and is expressed in Newtons per meter ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). For a stable interface, γ is positive. For a curved interface, such as the oil droplet-water interface in an emulsion, one should consider the effect of the radius of curvature.

Curved interfaces produce some important physical phenomena which affect emulsion properties, such as the Laplace pressure Δp (**equation 1**) which is determined by the radii of curvature of the droplets:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{equation 1}$$

where r_1 and r_2 are the two principal radii of curvature.

To prepare an emulsion, oil, water, a surfactant and energy are required. Indeed, one must consider the energy needed to expand the interface, $\Delta A\gamma$ (where ΔA is the increase in interfacial area and γ is the interfacial tension). Since γ is positive, the energy needed to expand the interface is large and positive. Thus, the formation of emulsions is nonspontaneous, and the system is thermodynamically unstable. As the surface free energy for a solid/gas interface or surface tension for a liquid/gas interface, interfacial tension is the result of the unbalanced intermolecular interactions between both phases. Surface tension of a liquid can be decomposed according to the different intermolecular forces and gathered as: Lifshitz–van der Waals component, the non-polar one, and the acid-base component (electron donor and electron acceptor), the polar one. Knowledge of these parameters is a benefit as it helps to understand and explain the interactions at the surface and interface between each component. Surfactants play a major role in the formation of emulsions. As they accumulate at the interface, following a mechanism of adsorption, the interfacial tension is reduced. By lowering the interfacial tension, p is reduced and hence the stress required to break up a drop is reduced. Furthermore, in the presence of surfactants, an energy barrier is created between the droplets, and the system becomes kinetically stable.

The addition of surfactant molecules above a specific concentration results in the formation of aggregates of surfactants, called micelles (**Fig. 1** from (Lawrence and Rees, 2000)). This concentration is called critical micelle concentration (CMC). Just after CMC and for most of the surfactant molecules, these aggregates are spherical. At higher concentrations, a larger scale order appears, and liquid crystal phases are formed. As the concentration of surfactant is increased, several different types of liquid crystal structures occur in solution, namely hexagonal, cubic and lamellar structures. Lamellar phases are composed of planar surfactant bilayers, separated by interlamellar water layers. If the oil volume fraction is increased, reverse phases are formed, with water encapsulated within the structures formed by the amphiphilic molecules.

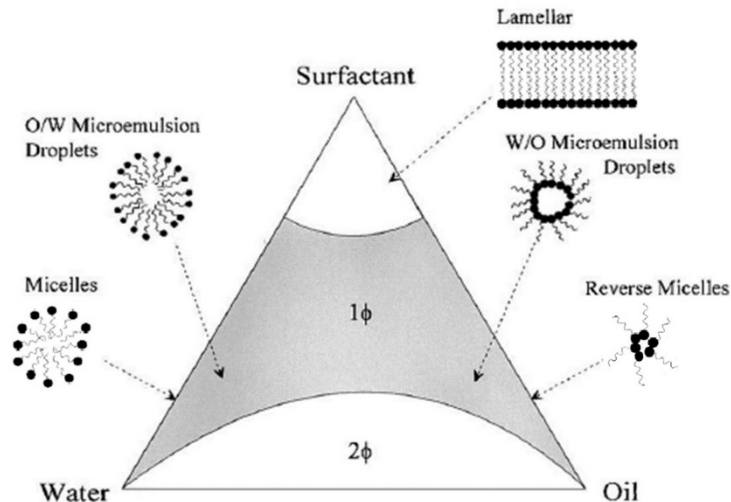


Figure I. A hypothetical pseudo-ternary phase diagram of a water/oil/surfactant system. Φ for phase; from (Lawrence and Rees, 2000)

1.1.3 Emulsion texture

Textural properties of dermocosmetic emulsions are also known to be of great importance, as they are closely related to consumer assessment of product performance (Lukic, Jaksic, *et al.*, 2013). Texture refers to “the sensory and functional manifestation of the structural, mechanical, and surface properties [...] detected by vision, hearing, touch, and kinesthesia” (Szczeniak, 2002). Texture is a complex and multidimensional organoleptic attribute involving all the senses, which makes it complex to characterize instrumentally. Moreover, the texture evaluation of cosmetic emulsions is complex, as texture must be apprehended at different levels. When evaluating a product, one must consider the product feel on the fingertips when being taken from the container, while being rubbed into the skin and after application, and the feel on the skin itself after application (*i.e* one can sense if the skin feels dry or oily, irritated or soothed, etc.). Thus, texture evaluation of cosmetic products can be divided into three stages, corresponding to the set of sensations perceived as they appear during the evaluation of the product (Schwartz, 1975). These three main stages are:

- 1) *Pick up*: the removal of the product from the container;
- 2) *Rub-out*: the application of the product on the skin;
- 3) *After-feel*: the evaluation of the effect of the product on the skin after application.

1.1.4 Emulsion stability

Emulsion stability is a major concern for the formulator. As emulsions are thermodynamically unstable, they tend to separate over time and under the effect of external forces and/or perturbations. Physical destabilization of emulsions mainly proceeds through four distinct

phenomena, namely coalescence, Ostwald ripening, flocculation, and creaming or sedimentation (**Fig. II** from (Vega-Vásquez, Mosier and Irudayaraj, 2020)). A detailed description of these phenomena can be found elsewhere (Ravera *et al.*, 2021).

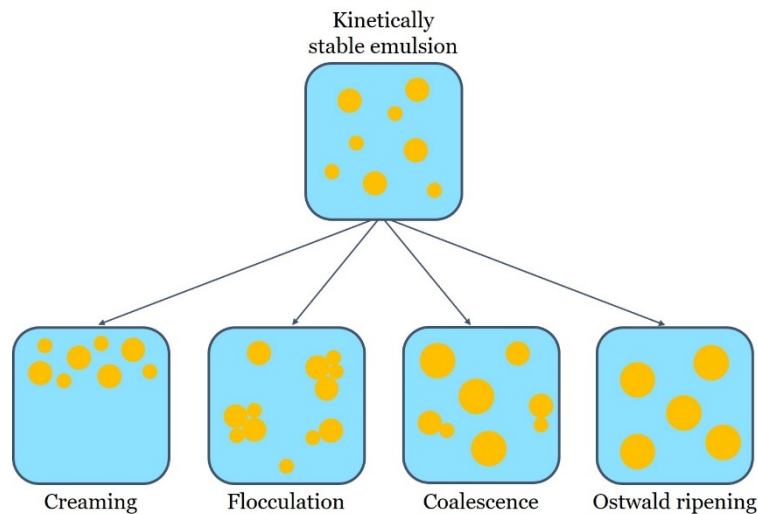


Figure II. Mechanisms involved in O/W emulsion destabilization

The occurrence and the rate of emulsion destabilization depend on several physicochemical parameters (Tadros, 2009):

- the particle size distribution and the density difference between the droplets and the continuous phase;
- the magnitude of the attractive versus repulsive forces;
- the solubility of the dispersed droplets in the continuous phase;
- the stability of the liquid film between the droplets.

Interaction forces between droplets govern emulsion stability. Van der Waals forces are distant-dependent attractive interactions between atoms or molecules. In order to counteract the van der Waals attraction, it is necessary to create a repulsive force. Two main types of repulsion can be distinguished depending on the nature of the surfactant used (Tadros, 2009): (i) electrostatic repulsion and (ii) steric repulsion (**Fig. III** from (Matter, Luna and Niederberger, 2020)).

Ionic surfactants stabilize emulsions by the formation of an electrical double layer on the surface of the droplet, creating a repulsive electrostatic barrier keeping the droplets apart. Non-ionic and polymeric surfactants stabilize emulsions by providing steric repulsion, which occurs due to the presence of adsorbed surfactant or polymer layers at the surface of the dispersed phase droplet. The portion of the molecule in the continuous phase provides steric hindrance and impedes droplets from coalescing together (S Herman, 2017).

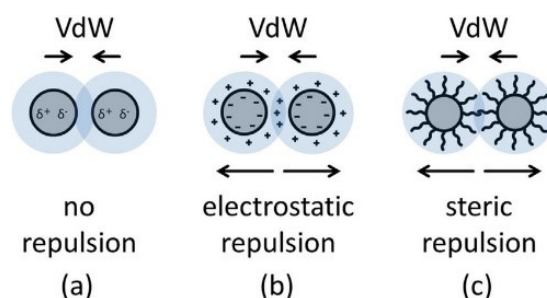


Figure III. Force balancing of attractive van der Waals (VdW) interactions (a) with repulsive electrostatic (b) and repulsive steric interactions (c) to achieve colloidal stability; from (Matter, Luna and Niederberger, 2020)

1.2 Fragrance

1.2.1 Fragrance composition

Fragrance is a complex blend of isolated odorant molecules. Approximately 3000 ingredients are currently available for the creation of fragrance compositions, and there is a wide diversity of chemical functions represented. The most represented chemical families are esters, alcohols, ketones, aldehydes, hydrocarbons, and musks. Molecules can be of synthetic or natural origin. Essential oils and absolutes are examples of natural extracts often used in perfumery (S Herman, 2017). They are obtained from botanical raw materials such as plants or parts of plants (flowers, seeds, leaves and fruits). Essential oils are obtained by steam distillation, dry distillation or by a suitable mechanical process without heating, whereas absolutes are produced through organic solvent extraction and solubilization in ethanol. The obtained extracts are complex mixtures, containing between 10 and 100 components. An example of a feminine fragrance composition from 2016 can be found in **Table 2** (from (Fernandez and Antoniotti, 2016)). It is composed of isolated fragrance molecules such as benzyl acetate and coumarine, registered molecules like Florol® and Lilial® and natural extracts such as *Galbanum* essential oil and jasmine absolute. IFRA (International Fragrance Association) standards allow for evaluation and regulated use to ensure that fragrance products are used safely.

Table 2. Composition of a feminine fragrance with a floral scent, from (Fernandez and Antoniotti, 2016)

Compound	Weight (g)
Florol®	200
Benzyl acetate	40
Styrallyl acetate	120
Vetyveryl acetate	560
10-undecenal (10%)	80
Hexyl cinnamaldehyde	80

Ambrettolide (10%)	100
Allyl ionone (1%)	80
γ -undecalactone (1%)	160
Frambinone (1%)	80
Blackcurrant bud absolute	100
Coumarine (10%)	140
<i>Cyclosia</i> ® base	500
<i>Galbanum</i> essential oil	60
Cloves essential oil	20
Isobutylquinoleine (10%)	40
Phenoxyethyl isobutyrate	20
Jasmin absolute	240
Levocitrol	440
<i>Lilial</i> ®	40
Ethyl linalool	140
<i>Lyra</i> ®	260
<i>Iralia</i> ®	460
Oakmoss absolute (50%)	320
<i>Hédione</i> ®	1140
Neroli essential oil	120
Patchouli essential oil	40
Phenylethyl alcohol	760
Sweet orange essential oil	80
<i>Polywood</i> ®	160
<i>Rosa Centifolia</i> absolute	120
Benzyl salicylate	440
Santal essential oil	260
<i>Stemone</i> ®	60
<i>Tonalid</i> ® (10%)	130
Vanilline (1%)	50
Acetyl cedrane	1640
Ylang extra essential oil	140
Jacinth absolute	160
Rose absolute	160

Other than its olfactive profile, the most important property of any molecule used in a fragrance composition is its volatility. Odorous molecules are volatile molecules, which are diffused in the air and can be detected by humans through their olfactory system. Very volatile materials comprise the “top note” of a finished perfume, those of intermediate volatility and tenacity are

called the “middle notes,” and the low volatility, tenacious products constitute the “base notes”. Compositions evolve over time as fragrance molecules evaporate in order of volatility. When sprayed on the skin, the top note might last for five to ten minutes, the middle notes for a few hours and the base notes for several hours or even days, but the exact rate depends on the individual fragrance, the delivery system, and the substrate (S Herman, 2017).

1.2.2 *Fragrance properties*

The evaporation properties of a fragrance can be understood by applying the laws of the physical chemistry of mixtures (S. Herman, 2017). Many characteristics of fragrances are based on their cohesive properties. Polarity, solubility and volatility are important examples and are described by different parameters presented below.

1.2.2.1 Hydrophobicity

The partition coefficient (P) is the ratio of the concentrations of a compound in a mixture of water and octanol. Therefore, the partition coefficient measures the balance between the hydrophilic and hydrophobic characters. Partition coefficients often expressed in logarithmic form $\log P$ (**equation 2**), are useful in estimating the affinity and distribution of fragrance molecules in the O and W phases of an emulsion.

$$\log P = \frac{\log C_{oct}}{\log C_{water}} \quad \text{equation 2}$$

where C_{oct} and C_{water} are the concentration of the compound in octanol and in water respectively. A low value of $\log P$ ($\log P < 1$) means that the compound is more soluble in water than in octanol, which reveals some hydrophilic character. Conversely, a high $\log P$ value ($\log P > 3$) means that the compound is more soluble in octanol than in water, which reveals some lipophilic character. **Table 3** gathers the $\log P$ values of some fragrance molecules. As an example, acetate esters are commonly used in the fragrance industry. One can see that $\log P$ increases with the alkyl chain length, due to increased hydrophobicity.

1.2.2.2 Solubility parameter

The solubility parameter, denoted δ , is a measure of the cohesive forces existing in a molecule and constitutes a way of predicting if one material will bond with and dissolve in another. There are four types of cohesive forces within molecules: the van der Waals forces (London, Keesom and Debye interactions) and the hydrogen bonding force. Hansen solubility parameter can be calculated (**equation 3**) considering the London dispersion forces δ_D , the Keesom polarity forces δ_P and the hydrogen bonding forces δ_H :

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad \text{equation 3}$$

The Debye forces, which are always small in absolute values, are neglected as a first approximation. Vaughan (Vaughan, 1985, 1993) was interested in the possible applications of the solubility parameter for the formulation of cosmetic products and determined the δ of nearly 150 cosmetic raw materials. By studying the behavior of ingredients incorporated into ternary water/oil/surfactant systems, he established that compounds with a solubility parameter $\delta < 9$ tended to solubilize in the oil phase (as β -pinene in **Table 3**), whereas compounds with a solubility parameter $\delta > 12$ tended to solubilize in the aqueous phase (as vanillin in **Table 3**).

1.2.2.3 Volatility

From a chemical point of view, the volatility of a compound describes its tendency to vaporize, that is to say, to pass from a condensed state (liquid or solid) to a gaseous state. The more volatile the compound, the faster it evaporates. The measurement of the vapor pressure of a compound makes it possible to account for its volatility. Raoult's law (**equation 4**) states that for a single component in an ideal solution,

$$p_i = p_i^* x_i \quad \text{equation 4}$$

where p_i is the partial vapor pressure of the component, p_i^* is the equilibrium vapor pressure of the pure component and x_i is the mole fraction of the component in the solution.

In practice, when an odorant compound is introduced into a sample, its distribution coefficient K (**equation 5**) between the vapor and liquid phases is measured to evaluate the volatility (Landy *et al.*, 1996). The latter is expressed as the ratio of the molar or mass concentrations of an odorant in the two phases:

$$K = \frac{C_a}{C_s} \quad \text{equation 5}$$

where C_a and C_s are the concentrations of the odorant in the air and in the sample, respectively. One can determine K_{water} , the partition coefficient of odorants between air/water. In the case of lipophilic compounds, the concentration in water should be inferior to the solubility limit. It is also possible to determine $K_{product}$, the partition coefficients of odorants between air and product for the dispersed systems or emulsions, and to calculate the retention R (**equation 6**) to predict potential interactions between the fragrance and the emulsion ingredients:

$$R = \frac{K_{water} - K_{product}}{K_{water}} \times 100 \quad \text{equation 6}$$

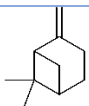
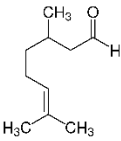
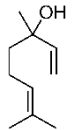
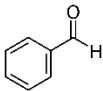
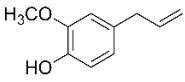
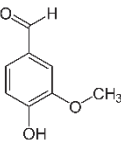
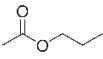
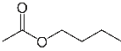
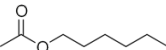

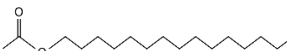
K_{water} (also noted K_{aw}) is used as a reference for all types of volatile compounds to determine R (**Table 3**); theoretically, one could also use another reference, K_{oil} for instance. If $R=0$, no interaction is expected. A negative value of R indicates a salting-out effect, increasing the release rate of fragrance compounds. Conversely, a positive value of R translates the occurrence of interactions between fragrance and emulsion ingredients, limiting fragrance release (Lesme *et al.*, 2020).

To summarize, several parameters can be considered to give an estimation of fragrance release from emulsions. $\log P$ takes into account the hydrophilic and hydrophobic characteristics of a fragrance molecule and gives an indication on its partition in emulsion phases. The solubility parameter is a complementary way of predicting in which emulsion phase a fragrance molecule will be dissolved. Knowledge of fragrance molecule location in the emulsion can be used to apprehend its release. In an O/W emulsion, fragrance molecules dissolved in the aqueous phase are expected to be released faster than those dissolved in the oil phase. Finally, retention can be used to predict fragrance-emulsion interactions, that would affect fragrance release. In practice, solubility parameters are not always known (**Table 3**, adapted from (Herman, 1994)) and may differ from one source to another as they are hard to measure. Furthermore, they are based on an approximation and depend on the temperature. However, it is to note that solubility parameters are anticorrelated to $\log K_{\text{aw}}$. This latter coefficient can be measured for all volatile compounds. Conversely, $\log P$ values of most fragrance molecules are known and can be found in common databases. Thus, $\log P$ appears to be a useful and complementary parameter to estimate fragrance release from emulsions. Additionally, interfacial tension of volatile amphiphiles such as fragrance molecules can be measured. This parameter is not often discussed in the literature, but could be used to predict fragrance affinity with the emulsion phases. However, this technique is very sensitive to experimental conditions. To obtain reliable measurements, an important amount of raw materials of high purity is required.

To conclude, dermocosmetic emulsions are complex mixtures of various types of ingredients having different physicochemical properties. They are not thermodynamically stable and thus require some energy and a certain concentration of surfactants to be formed. Their complex structure is responsible for their physical properties (including texture), and their ability to entrap and release cosmetic actives and fragrance. Fragrance is a blend of natural extracts and individual odorant components (between 10 and 100), diluted in a solvent. When added to a dermocosmetic emulsion, individual fragrance molecules partition between the emulsion phases depending on their physicochemical properties. This is likely to affect emulsion

properties such as their structure, stability and texture. Furthermore, one could expect emulsion structure to impact fragrance release. The rest of this review aims to highlight the effect of fragrance on dermocosmetic emulsions structure, stability and texture on the one hand, and the effect of emulsion structure on fragrance release on the other hand.

Table 3. Chemical structures, solubility parameters, octanol-water and air-water partition coefficients (Log P and Log K_{aw} respectively) of some fragrance molecules, from (Herman, 1994)

	Chemical structure	Solubility parameter (δ)	Log P ¹ (25°C)	Log K _{aw} ¹ (25°C)
β-pinene		8,03	4,16	0.82
Citronellal		8,83	3,30	- 1,56
Linalool		9,62	2,97	- 3,06
Benzaldehyde		11,0	1,48	- 2,96
Eugenol		11,12	2,27	- 5,71
Vanillin		12,34	1,21	- 7,06
Propyl acetate		9,02	1,24	- 2,05
Butyl acetate		8,93	1,78	- 1,94
Hexyl acetate		-	2,83	- 1,66
Decyl acetate		-	4,79	- 1,04
Hexadecyl acetate		8,06	7,74	- 0,30

¹ Calculated using the *EPI* suite

2 Effect of fragrance on emulsion structure, stability and texture

When fragrance is added to an emulsion, the odorant molecules are distributed in the system between the various phases of the emulsion (oil and aqueous phases, interface and headspace). Fragrance molecules may then have an impact on the emulsion structure, stability and texture. This will also change the balance of fragrance components in the air above the emulsion, consequently changing the fragrance perception (S Herman, 2017). Understanding the effect of fragrance on the emulsion matrix is critical to predict the kinetics of fragrance release and the stability of the finished product.

2.1 Effect of fragrance on emulsion structure

Fragrance molecules can impact the structure and organization of the emulsion. Fragrance is composed of molecules typically spanning the entire range from nonpolar to moderately polar, causing the fragrance mix to separate and partition into the different phases of the emulsion, based on their physicochemical properties (polarity, hydrophobicity, solubility parameter, molecular structure, size and shape) (S Herman, 2017). A classic O/W emulsion is composed of a continuous phase, mainly water, a dispersed phase, usually oil-based, and the interface between these two phases. The continuous phase can also contain micelles or areas of liquid crystal structures. Thus, one can distinguish highly nonpolar areas in the core of micelles and liquid crystal structures and a highly polar area as the external phase. Most cosmetic emulsions are stabilized by lamellar liquid crystal phases, thus studies found in the literature mostly deal with this type of system. For instance, Zhang *et al* (Zhang *et al.*, 2000; Zhang, Friberg, and Aikens, 2000) studied the location of three fragrance molecules of various hydrophobicity (limonene, phenylethyl alcohol and benzaldehyde) in a cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. The authors showed that limonene, which is the most hydrophobic compound and the only aliphatic one, tended to enter the space between the terminal methyl groups of the non-polar chains, between two layers of surfactants (zone C, **Fig. IV** from (Zhang, Friberg, and Aikens, 2000)).

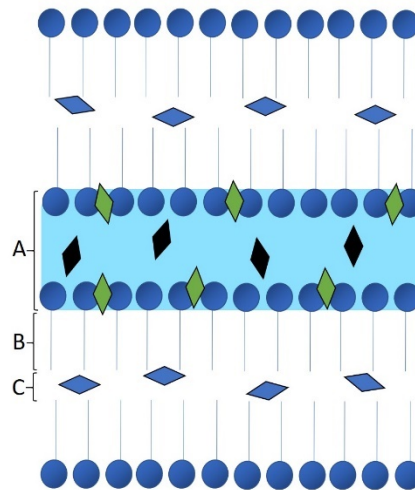


Figure IV. Schematic drawing of hydrophobic (blue diamonds), hydrophilic (black diamonds) and amphiphilic (green diamonds) fragrance molecules in a lamellar liquid crystal, adapted from (Zhang, Friberg, and Aikens, 2000). Zone A : aqueous layer and hydrophilic headgroups ; Zone B : hydrocarbon chains ; Zone C : space between end methyl groups where oil can be solubilized

The variation in the length of the non-polar chains of the surfactant creates empty spaces within the lamellar bilayer, resulting in some disorder. Limonene, which is composed of a short hydrocarbon chain, can then fit into these spaces and fill the void, increasing the order of the system. Phenylethyl alcohol, which is the most hydrophilic compound, is able to bind with the polar heads of the surfactants (zone A). Benzaldehyde, which is more hydrophobic, can penetrate along the hydrophobic chains of surfactants (zone B). Herman (Herman, 1994) came to similar conclusions when investigating the influence of polarity and solubility parameters on the location of five fragrance compounds (phenylethyl alcohol, amyl alcohol, hydroxycitronellal, β -pinene and vanillin) in a typical cosmetic emulsion containing liquid crystals. He reported that β -pinene, like many other non-polar compounds with a solubility parameter $\delta < 9$ and a negligible number of oxygen-containing groups, was found in the dispersed phase at the core of micelles. Hydroxycitronellal was located on the surface of the micelles, while phenylethyl alcohol, vanillin and most compounds with a solubility parameter $\delta > 11$ and thus more polar, were located in the continuous phase. Amyl alcohol, which is moderately polar, can fit into the lamellar phases. Other factors such as size, molecular structure, and surface properties of the fragrance molecules influence their location in the emulsion structure (Fanun, 2010). Likewise, Moucharafieh *et al* (Moucharafieh, Friberg and Larsen, 1979) showed that aliphatic hydrocarbons, such as limonene, had a significant solubility in lamellar liquid crystals, whereas the solubility of aromatic molecules such as phenylethyl alcohol and benzaldehyde in these structures is limited. Moreover, the presence of unsaturation increases the polarizability and rigidity of the fragrance molecules, which then tend to position themselves along the surfactant

molecules. The steric hindrance of cyclic alcohols plays a key role in their ability to form hydrogen bonds, which affects their solubilization and thus their location (Bouton, 2010).

As a consequence, the partitioning of fragrance molecules within the different phases can modify the emulsion organization. Tokuoka et al (Tokuoka, Uchiyama and Abe, 1993) established the ternary phase diagrams of surfactant/water/perfume systems containing a non-ionic ($C_{16}POE_{10}$) or an anionic (SDS) surfactant and six fragrances, namely d-limonene, α -hexyl-cinnamaldehyde, α -ionone, benzyl acetate, linalool, and eugenol. For the non-ionic surfactant, the results showed that an increase in hydrophilicity of the perfume resulted in an increase in the domains of the normal and inverse micellar solution phases respectively (L_1 and L_2), and a decrease in the domains of the hexagonal and the lamellar liquid crystal phases, respectively (LC_i and LC_h). Fragrance-surfactant interactions also impact emulsion structural organization. The use of an anionic surfactant resulted in a decrease in the domains of the liquid crystalline and lamellar phases, for all fragrance molecules. This shows that the non-ionic surfactant has more affinity with the fragrances than the anionic surfactant, making it more difficult to form crystalline phases. The comparison of the phase diagrams of limonene (the most hydrophobic fragrance) and eugenol (the most hydrophilic fragrance), in the presence of both surfactants, allows visualizing these results (**Fig. V** and **VI** from (Tokuoka, Uchiyama and Abe, 1993)).

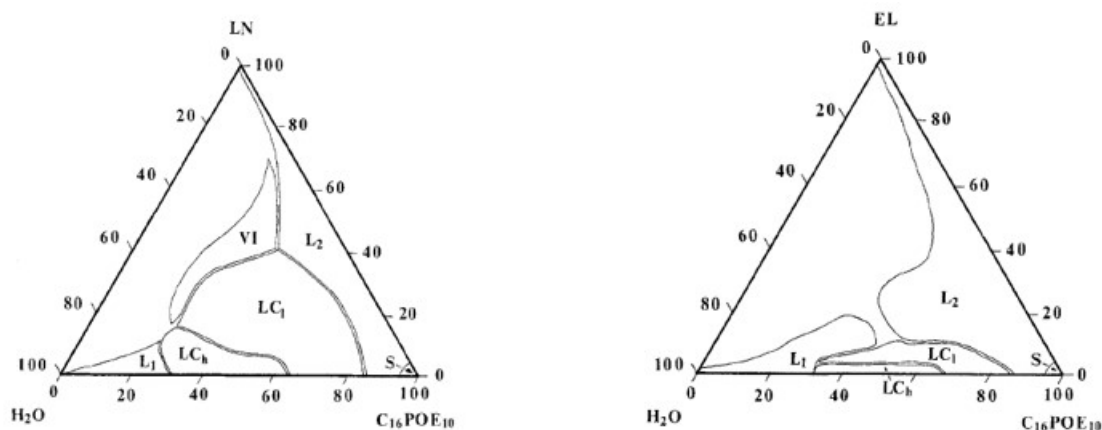


Figure V. Phase diagrams of $C_{16}POE_{10}$ /water/limonene and $C_{16}POE_{10}$ /water/eugenol systems, from (Tokuoka, Uchiyama and Abe, 1993); L_1 and L_2 : micellar direct and inverted isotropic phases; LC_h and LC_i : hexagonal and lamellar liquid crystalline phases; VI: viscous isotropic solution phase; S: phase including a crystalline surfactant in equilibrium with other kinds of phases

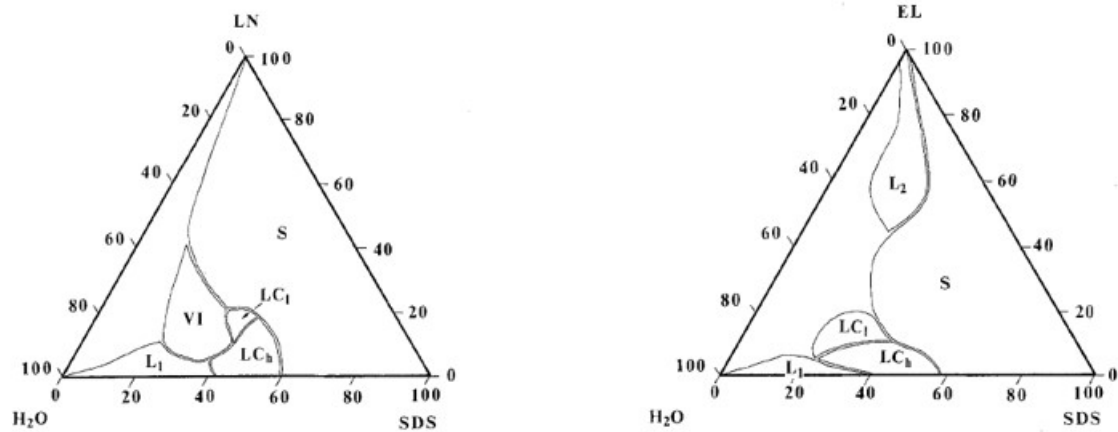


Figure VI. Phase diagrams of SDS/water/limonene and SDS/water/eugenol systems, from (Tokuoka, Uchiyama and Abe, 1993); L_1 and L_2 : micellar direct and inverted isotropic phases; LC_h and LC_i : hexagonal and lamellar liquid crystalline phases; VI: viscous isotropic solution phase; S: phase including a crystalline surfactant in equilibrium with other kinds of phases

Kayali *et al* (Kayali, Heisig and Friberg, 1997) showed that the location of a fragrance molecule between two surfactant layers (zone C, **Fig. IV**) results in an increase of the inter-lamellar distance d_0 . This distance is not modified if the fragrance molecule is located along the hydrophobic chains of the surfactants (zone B), whereas it decreases if the fragrance molecule is inserted between the polar heads of the surfactants (zone A). Tokuoka *et al* (Tokuoka *et al.*, 1992) obtained different results when studying the solubilization of fragrance compounds in SDS micelles. They reported that the solubilization of non-polar compounds in the core of the micelles (zone C) had no significant effect on their size, whereas the solubilization of polar compounds between the surfactant molecules (zone B) led to an increase in the diameter of the micelles. Additionally, the location of odorant molecules in lamellar structures greatly affects the curvature of the surfactant layer (Fanun, 2009). When fragrance molecules penetrate the surfactant layer, the volume of the hydrophobic chain and the cross-sectional area of the polar head of the surfactant increase. To minimize this effect, the film curvature becomes negative (or less positive). A phase transition to a more lipophilic system then takes place.

These studies suggest that fragrance-surfactant intermolecular interactions affect the structural organization of the emulsions. However, these results were obtained by studying model ternary systems containing only one fragrance molecule at a relatively high concentration. In practice, dermocosmetic emulsions are more complex systems, fragrance contains many odorant molecules and is present at a much lower concentration in a final product. The effect on microstructure should be less important.

These previous studies did not draw a relationship between partition of molecules in emulsified systems and the final odor. However, Van Ruth *et al* (van Ruth *et al.*, 2002) demonstrated a correlation between headspace concentration of hydrophobic compounds such as α -pinene and the odor intensity of the final product. This study reveals the importance of understanding the partitioning of odorants molecules.

2.2 Effect of fragrance on emulsion stability

The effect of fragrance on emulsion stability can be considered from a physical or chemical point of view. Although it is often assumed that fragrance can destabilize emulsions, there are very few studies in the literature about this topic.

2.2.1 Physical stability

As discussed in the previous section, the fragrance-surfactant interactions can affect the stability of lyotropic and liquid crystal phases present in water/surfactant/fragrance systems (Tokuoka, Uchiyama and Abe, 1993; Zhang *et al.*, 2000). The fragrance/surfactant ratio governs the different amphiphilic association structures present and the phase changes occurring in the system, which is responsible for variations in emulsion stability. The presence of lamellar liquid crystals stabilizes emulsions, whereas the presence of hexagonal liquid crystals does not improve the stability. When inverse micelles are formed, they are adsorbed into the macroscopic oil droplets, destabilizing the emulsion. When no liquid crystal phases are present, optimum stability is due to the match of the oil phase density to that of the continuous phase. In some cases, fragrance molecules can act as amphiphiles and be located at the oil-water interface. For example, polar fragrance molecules located on the surface of the micelles can compete with the hydrophilic heads of the surfactants. Consequently, surfactant molecules can be displaced and leave the interface (Herman, 1994), destabilizing the emulsion. The size, shape and number of micelles in a solution greatly influence its viscosity. The incorporation of fragrances can alter these three parameters by changing the surface properties of the micelles, and lead to an increase or alternatively a decrease in the viscosity of the system (S. Herman, 2017). This can result in the breaking of the emulsion.

2.2.2 Chemical stability

Cosmetic emulsions are complex matrices composed of many ingredients with different structures. Several papers have reported the existence of interactions between fragrance and other ingredients of the formulation (Herman, 1994, 2006; S. Herman, 2017). The reaction of an aldehyde or ketone with a primary amine leads to the formation of Schiff bases, which can cause an undesirable bright yellow coloration. The best-known Schiff base example is probably aurantiol, which results from the reaction of hydroxycitronellal and methyl anthranilate. These

interactions can also lead to changes in odor, with the development of acidic or rancid notes, or a decrease in the intensity of the perceived odor (Herman, 1994). Matrix composition, including pH or the presence of salt or metals, can lead to the destabilization of fragrances (Herman, 2006). Exposure of systems to heat or UV light can accelerate these deteriorations. Indeed, many cosmetic products are colored, creating light-stability problems when fragrances are present. Some fragrance chemicals, such as benzaldehyde, create free radicals when exposed to UV. In the free radical state, they can react with the color-generating structures and cause pronounced discoloration (S. Herman, 2017).

2.3 Effect of fragrance on emulsion texture

2.3.1 *Interactions between texture and fragrance*

The literature about the influence of fragrance on the textural properties of cosmetic emulsions is very scarce. Texture is a complex and multidimensional parameter that mainly refers to the touch sense. Texture properties of cosmetic emulsions are evaluated during the application to the skin. Different attributes are used to properly evaluate the skin feel of topical creams according to the first phase, named appearance, the pick-up or the rub-out phases as well as in the last phase, after absorption, named residual appearance (Gilbert *et al.*, 2012). Better understanding the effect of fragrance on the textural attributes remains an unexplored field, in particular during application to the skin. Conversely, several studies have investigated the impact of aroma on the textural properties of food emulsions. As fragrance and aroma compounds have very similar physicochemical properties, the behavior of such volatile compounds in emulsions can be comparable. The use of knowledge on the effect of aroma on the texture of food products may be extended to the cosmetic field, especially when studying the consistency, firmness or thickness.

Some papers reported evidence of the impact of aroma compounds nature on the textural properties of food products. Pangborn and Szczesniak (Pangborn and Szczesniak, 1974) studied various aroma compounds and observed an impact of butanoic acid on the perceived viscosity of thickened solutions, but no effect of acetaldehyde, acetophenone and dimethyl sulfide. In a real food product such as low-fat stirred yogurts, Saint-Eve *et al* (Saint-Eve, Paçi Kora and Martin, 2004) reported that the perception of texture was dependent on the flavor. Indeed, yoghurts with butter and coconut notes were perceived thicker than yoghurts with green notes (green apple, almond), which were perceived smoother and more fluid. Conversely, other studies found that aroma did not modify the perception of food products texture. Tournier (Tournier, 2006) studied the interactions between aroma and texture of six dessert creams with 3 levels of structure and 2 different aromas. The results showed no

significant effect of aroma on the perception of consistency, granularity or smoothness of dessert creams. Such results highlight that interactions between texture and aroma depend on the products and the aroma compounds used and that no general rules can be driven from those examples.

Depending on the mechanisms involved, one can generally distinguish two possible origins: either the fragrance/aroma modifies the texture of emulsions from a physicochemical point of view, or the fragrance/aroma influences the perception of the texture from a sensory or cognitive point of view.

2.3.2 *Effect of fragrance on rheological properties*

The effect of fragrance on emulsion texture can be explained by a modification of the rheological properties of the systems. Rheological measurements are very useful to characterize the flow properties of emulsions and to predict their behavior during manufacturing, in packaging or in final use when applied to the skin. Some of the differences in perceived viscosity previously cited have been attributed to the alteration in the Newtonian behavior (rheological properties) of the thickened solutions produced by the addition of aroma substances. As an example, Pangborn and Szczesniak measured the intrinsic viscosity of the solutions of hydrocolloids and attributed the changes in perceived viscosity induced by butanoic acid to changes in rheological behavior. Likewise, Paçi Kora *et al* (Kora *et al.*, 2003) studied yogurts presenting different amounts of fruity flavoring agents. The differences in perceived thickness between yogurts were also perceived without aroma stimulus (panelists wore nose clips), but with a smaller amplitude. This study suggests that aroma has an impact on the texture of emulsion perceived by panelists due to changes in rheological properties. Moreover, not only physicochemical mechanisms made it possible to explain texture-aroma interactions but also cognitive phenomena since the effect is more pronounced when panelists did not wear nose clips. This cognitive effect is discussed in section 3.3.3.

Concerning cosmetic emulsions, fragrance may also have an impact on the rheological properties of systems and consequently affect texture perception. Terescenco *et al* (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018) studied the rheological properties and the texture of cosmetic emulsions varying from their oil phase. A cetearyl alcohol/cetearyl glucoside emulsifier was used for its ability to form lamellar phases. Using wide-angle X-ray diffraction, the authors demonstrated that the composition of the dispersed oil phase influenced the lamellar organization, which was dominated by α -gel structuration for oils without heteroatom and by lamellar liquid crystals combined to α -gel for oils with heteroatom. These differences in the lamellar organization can be explained by the differences in emollients structure and hydrophobicity, as evidenced by interfacial tension measurements against water. Rheological

measurements highlighted different elastic and flow behaviors between the emulsions. Moreover, the influence on texture was evidenced. This study suggests that fragrance molecules of different structures and polarity may similarly modify the rheology and texture of systems by impacting the organization of emulsions and thus be at the origin of physicochemical interactions.

2.3.3 Cognitive effects

Some authors hypothesized that the impact of fragrance on texture perception may be of cognitive origin. Several papers reported evidence that a change in the stimulation of one sense may influence perception in another (Churchill *et al.*, 2009). There is vast literature on the influence of color on odor perception from a cognitive point of view. However, there is less information about the cross-modal effects of the sense of smell on the perception of texture. A study from Demattè *et al.* (Demattè *et al.*, 2006) demonstrated that the presence of an odor could modify the tactile perception of fabric softness. The authors supposed that the cross-modal interactions could rely on an associative mechanism learned through repeated exposure to particular odor tactile combinations, or that a bias could have been introduced by the presence of a pleasant odor making the perception of the fabric texture more pleasant (in this case softer), or finally that the presence of a pleasant odor could have induced a general change in participants mood that would have been reflected in their response (i.e. softness ratings).

Very few studies have been conducted on the influence of fragrances on the tactile properties of cosmetic emulsions. Gonçalves *et al.* (Gonçalves *et al.*, 2013) studied the influence of the presence and type of fragrance on the sensory perception of cosmetic creams, with two types of fragrance, sweet flowers and fennel, and without fragrance. The formulations containing fennel fragrance were preferred by the testers, whereas the fragrance-free formulations were the least appreciated. Fennel fragrance is widely used in cosmetic products in Brazil (where the study was conducted), thus olfactory memory can explain testers' preference for this fragrance. The floral fragrance is less known, which could explain its lower acceptability (**Fig. VII** from (Gonçalves *et al.*, 2013)).

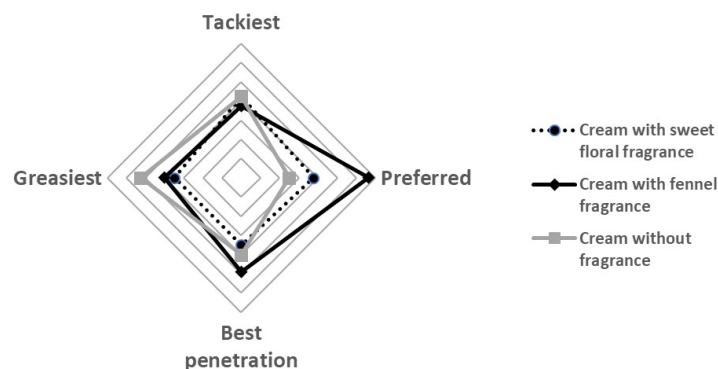


Figure VII. Preferred formulations and formulations that presented the best-perceived penetration, greasiness and tackiness. (CR) Cream formulations; (G) Gel formulations; (A) sweet flowers fragrance, (B) fennel fragrance; from (Gonçalves *et al.*, 2013)

Furthermore, differences were observed in the perceived efficacy, greasiness, spreadability, stickiness and absorption kinetics of the formulations. The authors explained that the personal preferences of the panelists, associated with their olfactory memory could be at the origin of the perceived differences. Indeed, it is possible that the fennel fragrance is considered lighter and more refreshing by the panelists than the floral fragrance, which is stronger and sweeter. Likewise, Churchill *et al* (Churchill *et al.*, 2009) investigated the cross-modal interactions of odor and touch, to establish whether fragrance modified the textural characteristics of a shampoo. Sixteen fragrances were added to the same shampoo base, and the perceived textural characteristics of shampoo usage on hair during and after washing were assessed by a panel. The authors found that differential effects on the perceived texture and feel of the hair could be observed from shampoos. Viscosity measurements were conducted and apparently shampoos differed solely in odor characteristics. The fragrances *Citrus* and *Rose Jasmine* increased the perception of positive consumer attributes like creamy, silky, smooth, conditioned, and manageable. On the other hand, the fragrances *Leafy* and *Camphor* increased the perception of sticky and tacky attributes. Furthermore, the liking attributes of some of the fragrances were found to correlate positively with positive texture attributes and to correlate negatively with rather unpleasant texture attributes. However, the most preferred products, namely those fragranced with *Citrus* and *Rose Jasmine*, received the highest scores on positive attributes and the lowest on negative ones, which might indicate a halo effect, that is a general impression of a stimulus that biases the evaluation of the stimulus on a seemingly unrelated characteristic. Other artefacts such as dumping and context effects can influence the panel responses. Dumping occurs if the considered list of attributes does not sufficiently cover all observed perceptions, opinions or judgements. Panelists will then “dump” their assessment onto another available attribute, resulting in an artificial enhancement of scores on other scales. Context effect is the tendency to contrast sensory attributes with their surrounding context. It is also possible that previous experience and cognitive association

could have influenced the perceived odor of the products, changing the perception of the touch and feel characteristics. Based on this study, bias linked to the study of cross-modal interactions were evidenced.

To summarize, fragrance can either modify the rheological properties of emulsions, impacting their viscosity and texture, or be at the origin of cognitive interactions that could influence the perception of texture and product performance. Fragrance also plays a great role in the purchase decision and overall liking of cosmetic products. It is thus essential to be able to control its release from the final product. The next section of this review aims to describe the effect of the emulsion composition and structure on fragrance release. In the case of cosmetic emulsions, the release of fragrance before, during and after application on the skin must be considered.

3 Effect of emulsion matrix on fragrance properties

The creation of a fragranced cosmetic product is a complex task. In addition to fragrance, cosmetic formulations contain various ingredients such as water, organic solvents, surfactants, polymers, pigments, proteins, chelating agents, preservatives, and others (Costa *et al.*, 2016). Fragrance release is not only driven by the physicochemical parameters of volatile molecules, but also by their interactions with the constituents of the product (e.g. skin lotion, detergent) and/or the substrate (e.g. skin).

3.1 Chemical stability of fragrance in cosmetic formulations

Herman studied the stability of fragrance compounds in cosmetic emulsions and the undesired consequences of their destabilization (S Herman, 2017). He reported that many odorant chemicals were not stable in extreme environments such as high and low pH formulations. This can lead to undesired reactions as it is the case for esters, which readily hydrolyze at high and low pH, resulting in the formation of carboxylic acids with a distinctly rancid odor. Phenols can also be very unstable as they are very sensitive to oxidation and can undergo autoxidation, leading to severe color changes. Aldehydes are easy to oxidize or reduce, even under the mildest conditions. Aldehydes can also condense with primary amines to form Schiff bases, contributing to the ageing of the fragrance and leading to color changes of the formulation. Ketones are much less reactive than aldehydes but are easily reduced to secondary alcohols. An important property of fragrance blends is the great diversity of chemical functions of the individual molecules. The presence of different chemistries elevates the odds for the fragrance molecules to react with each other and with specific formulation ingredients to impart instability

issues such as color and viscosity shifts, changes in odors, and reactions with the packaging material.

3.2 Effect of matrix composition on fragrance properties

When added to a finished product, it is not uncommon for the odorant character of fragrance to be altered, even in the absence of a chemical reaction. Indeed, differences in perception have been reported when the same fragrance was introduced at the same concentration into different products (Behan and Perring, 1987). This suggests that perfumes interact with the ingredients of formulations, which influences their release. Understanding fragrance-matrix interactions is therefore essential to achieve optimal formulations considering retention and/or salting-out effects of ingredients. But despite the importance of these phenomena for the industry, literature on the behavior of perfumes incorporated in different cosmetic matrices is still insufficient. However, there have been numerous studies on the influence of the food matrix on the release of aroma compounds. They have shown that aroma release is mainly influenced by the composition of the water and oil phases of the emulsion, which determine the possible interactions between ingredients. We will use these works to extend the conclusions to cosmetic emulsions that have close compositions.

Table 4. Physicochemical parameters of studied fragrance molecules

	Molecular weight (g/mol)	Solubility parameter	Vapor pressure at 25°C (mmHg)	Log P
α -pinene	136,2	8,0	4,75	4,83
Limonene	136,2	8,0	0,20	4,57
Linalool	154,3	9,6	0,016	2,97
Geraniol	154,3	10,2	0,021	3,56
Vanillin	152,1	12,3	0,002	1,21

Sources : The Good Scents Company and Herman (Herman, 1994)

3.2.1 Composition of the water phase

3.2.1.1 Impact of the solvent

The affinity of fragrance compounds with the solvent has an impact on their release. Most of the time, water is used as the solvent constituting the continuous phase of O/W emulsions. Often, ethanol can also be found as solvent in fragrance composition. Indeed, it was found that the solvent could profoundly influence the headspace composition of the volatile components, and the fragrance substantivity (Rowe, 2005). Fragrance molecules behave differently as their affinity with the solvent differs. Hydrophilic compounds can interact with water molecules

through H-bonding or van der Waals interactions (Bortnowska, 2011), which affects their air/water partition and may induce retention phenomena for the most polar ones. Additionally, Almeida *et al* (Almeida *et al.*, 2019) developed a model to describe the evaporation and permeation profiles of fragrance systems (α -pinene, limonene, and linalool diluted in ethanol) from porcine skin using a Franz diffusion cell. They found considerable differences between the experimental and predicted values for the permeation coefficients, proving that the permeation coefficient parameter is dependent on different factors, including interactions between fragrances and matrices (e.g., ethanol and lotion). Indeed, the polarity of the diluent affects the solubility properties of the fragrance (S. Herman, 2017). Limonene and α -pinene (nonpolar molecules) have less affinity with water and ethanol (polar molecules), they were found to be pushed out of the solution explaining the faster release and low permeation of these odorants as compared to linalool (see Log P, solubility parameters and vapor pressures in **Table 4**). In turn, linalool (amphiphilic molecule) was released more slowly as a result of its affinity with ethanol together with its low vapor pressure. These interactions affect the headspace concentration of odorants. Teixeira *et al* (Teixeira *et al.*, 2009) established a model to predict and analyze the behavior (evaporation, performance, evolution) of fragrance mixtures in ethanol as a function of time. They showed that an increase in the ethanol mole fraction resulted in faster evaporation of limonene. Indeed, the addition of ethanol increases the average polarity of the liquid phase, which causes accelerated evaporation of non-polar top notes such as limonene. Conversely, the authors found that the mole fractions of geraniol and vanillin increased in the liquid phase with increasing ethanol mole fraction since these compounds are less volatile and more polar.

3.2.1.2 Impact of salt

Salts are used in cosmetic emulsions as viscosity control, preservative, buffer, chelating, or exfoliating agents, and have the property to enhance fragrance release due to the well-known salting-out effect. An increase in the salt concentration induces an increase in the air/water partition coefficients, and thus an increase in the release of most volatile compounds. This is due to the salt dissociation in water into ions, characterized by a decrease in the available solvent in the liquid phase, thus a decrease in solubilization of volatile compounds (Rabe, Krings and Berger, 2003; Endo, Pfennigsdorff and Goss, 2012). This effect is more pronounced for hydrophobic compounds, which are less soluble in water and will therefore be more released (Lauverjat *et al.*, 2009).

3.2.1.3 Impact of the texturing agents

In cosmetic emulsions, texturing agents are added to adjust the sensory perception of the final product. These texturing agents are mainly polysaccharides such as starch and gums (guar, xanthan, carrageenan) or synthetic polymers. Among many examples, they can be used as

thickeners, emulsifiers, stabilizers and gelling agents. Some authors have modified the nature and/or the concentration of texturizing agents in food emulsions, which led to various textures (more viscous, firmer) that had different effects on the perception of the flavor. Indeed, the addition of thickening agents induces a modification of the structural properties of the solutions which can have an effect on the mobility and the release of the flavor compounds. Polysaccharides, when used as a thickening and stabilizing agents in formulations, are commonly known to reduce flavor release (Savary *et al.*, 2006). Two phenomena may be involved in the decrease in volatile compounds release from solution as compared with water. The first one corresponds to an increase in the solution viscosity, more specifically when macromolecular chains overlap inducing a steric hindrance to diffusion. The second phenomenon is related to specific interactions that may retain small molecular species and reduce their mobility in the media (Savary *et al.*, 2010).

Secouard *et al* (Secouard, Malhiac and Grisel, 2006) studied the release of limonene from aqueous solutions containing xanthan at different concentrations. They reported that the release rate of limonene was markedly slowed down when xanthan gum was present at a concentration above its critical concentration C^* , which evidences the occurrence of interactions. Indeed, at $C > C^*$, the polysaccharide chains overlap, allowing the occurrence of intra- and intermolecular interactions between the chains that strongly favor the formation of non-polar regions, able to trap low-polar compounds such as limonene. In gelled systems, the addition of gelling agents creates a structured network that can also affect the release of flavor compounds. The presence of a dense network leads to the reduction of the diffusivity of volatile compounds, slowing down their migration to the matrix–air interface. Many studies have been carried out using different gelling agents as carrageenan, pectin or gellan gums (Tournier, Sulmont-Rossé and Guichard, 2007). Finally, Savary *et al* (Savary *et al.*, 2010) studied the release of two different hydrophobic fragrance compounds (α -terpineol and ethyl decanoate) from aqueous solutions containing acacia gums with different emulsifying properties. They found a strong correlation between the retention of the compounds and the emulsifying properties of the gum. Indeed, they established that good emulsifying properties were linked to gums able to induce hydrophobic interactions, thus sharply reducing the release and mobility of fragrance compounds in solution.

3.2.2 Composition of the oil phase

Interactions between fragrance compounds and the oil phase depend on the physicochemical properties of the volatile compounds, but also the nature and composition of the oil phase. Hydrophobic compounds are generally more retained in the oil phase than hydrophilic compounds. This can be explained by the fact that hydrophobic compounds are able to form

hydrophobic interactions with the oil phase. Besides, hydrophobic compounds being mainly dissolved in the inner oil phase of the O/W emulsions, they first have to diffuse from the oil droplets to the aqueous phase to be released in the headspace, which generally inhibits this process (Bortnowska, 2011). Several publications (Landy *et al.*, 1996; van Ruth *et al.*, 2002) report that the volume fraction of the oil phase influences the release of the aromatic compounds. Chung *et al* (Chung, Heymann and Grün, 2003) showed that cherry flavors present in the ice cream were released faster and perceived with greater intensity as the fat content in the ice cream decreased. Similarly, Dadali *et al* (Dadali and Elmacı, 2020a) reported that the release of vanillin decreased with increasing fat content in margarine. This can be explained by the fact that hydrophobic interactions increase with fat content, therefore hydrophobic compounds are more retained and less released. Moreover, oil/water partition coefficients of odorant compounds depend on the nature of the oil phase as mentioned in (Paravisini and Guichard, 2016) with the comparison of sunflower and olive oils. The chain length and degree of unsaturation as well as the physical state (solid or liquid) of the fat can impact the volatility of flavor compounds. Relkin *et al* (Relkin, Fabre and Guichard, 2004) studied emulsions containing either hydrogenated palm kernel oil or anhydrous milk fat presenting various percentage of solid-to-liquid fat. Thus Roudnitzky *et al* (Roudnitzky *et al.*, 2002) showed that the volatility of some flavors varied significantly with the percentage of the oil phase in the solid-state in a food matrix, while no dependence was found when the oil phase was in the liquid state. A possible explanation is that most aroma compounds are only soluble in liquid fat, thus a high amount of solid fat reduces their solubility and increases their release in the vapor phase (Paravisini and Guichard, 2016).

3.2.3 Surfactants

The kinetic and thermodynamic stability of O/W emulsions greatly depends on the adsorbed layer of surfactants at the oil-water interface (Bortnowska, 2011). The concentration of surfactant has an influence on the nature of the interface, on its interfacial area and on the quantity of surfactant adsorbed at this interface, which may influence fragrance release. Bortnowska (Bortnowska, 2011) showed that the relative retention of aroma compounds was higher in emulsions formulated with 2wt% emulsifier than in the respective emulsions prepared with 1wt% emulsifier, whatever the aroma compound hydrophobicity. This result suggests that poor coverage of the surfaces of the oil droplets probably decreased the resistance to mass transfer of aroma compounds from oil droplets to the water phase. Similarly, Dadali *et al* (Dadali and Elmacı, 2020a) showed a decrease in the release of aromatic compounds with increasing surfactant concentration in a model margarine matrix. The authors suggested that the surfactants adsorbed at the interface strengthened its mechanical properties, making the release of aromatic compounds more difficult. It is interesting to note that superficial and

interfacial tension measurements could help corroborate these hypotheses, but they were not taken into consideration in these studies. Landy *et al* (Landy *et al.*, 1996) studied the influence of the surfactant nature on the release of two aromatic compounds (ethyl butanoate Log P = 1,80 and ethyl hexanoate Log P = 2,82) from aqueous solutions of sodium casein or sucrose stearate. They found that the nature of the surfactant had no significant effect on the volatility of ethyl butanoate, whereas a significant effect was observed on the volatility of ethyl hexanoate revealing differential hydrophobic interactions with the surfactant. On the other hand, when these compounds were introduced into emulsified systems with a triolein oil phase, no significant impact of the nature of the surfactant was observed on the volatility of ethyl hexanoate. Authors supposed that ethyl hexanoate was mainly retained in the oil phase. Conversely, the volatility of ethyl butanoate was lower in the presence of sodium casein than in the presence of sucrose stearate. Ethyl butanoate is more polar and is influenced by the nature of surfactants at the O/W interface. Bortnowska (Bortnowska, 2011) conclude that aroma compounds interacted to a greater extent with natural emulsifiers such as proteins. A significant correlation between flavor retention and surfactant HLB was also reported by Bortnowska (Bortnowska, 2011). Addition of surfactants with HLB value lowering from 40 to 11, to the emulsions containing 1wt% emulsifier generally increased relative retention of hydrophobic compounds.

To conclude, interactions between fragrance molecules and matrix ingredients can modify fragrance release (**Table 5**). These interactions can be predicted by considering the physicochemical properties of the ingredients (e.g polarity and hydrophobicity), using log P and retention index for example.

Table 5. Summary of the effects of emulsion matrix ingredients on fragrance release

	Effect on fragrance release/retention	References
WATER PHASE		
Solvent	Polar solvents (water, ethanol) have affinity with polar fragrance molecules → retention of polar molecules; release of non-polar molecules	(Teixeira <i>et al.</i> , 2009; Almeida <i>et al.</i> , 2019)
Thickeners	Increase in viscosity → retention of fragrance molecules	(Savary <i>et al.</i> , 2006, 2010; Secouard, Malhiac and Grisel, 2006; Tournier, Sulmont-Rossé and Guichard, 2007)
Salt	Salting-out effect → release of fragrance molecules	(Rabe, Krings and Berger, 2003; Lauerjat <i>et al.</i> , 2009; Endo, Pfennigsdorff and Goss, 2012)
OIL PHASE		
Emollients	Hydrophobic interactions → retention of hydrophobic fragrance molecules; increase of retention with increasing oil phase percentage	(Bortnowska, 2011 ; Landy <i>et al.</i> , 1996; van Ruth <i>et al.</i> , 2002 ; Dadalı and Elmaci, 2020; Chung, Heymann and Grün, 2003)
Waxes	Fragrance molecules are less soluble in solid oils → release of fragrance molecules High concentration → retention of fragrance molecules	(Roudnitzky <i>et al.</i> , 2002)
Surfactants	Low HLB → retention of hydrophobic fragrance molecules	(Bortnowska, 2011; Dadalı and Elmaci, 2020a)

3.3 Effect of matrix structure on fragrance properties

Fragrance release from emulsions can be affected by the emulsion structure, characterized by the nature and viscosity of the dispersed phase, the amphiphilic association structures present and the size of the oil droplets.

3.3.1 Impact of microstructure

Fragrance molecules are distributed in emulsion between the oil and the water phases or at the interface according to their chemical affinity. In O/W emulsions, a lipophilic molecule will be found mainly in the inner oil phase and its release requires the diffusion of the molecule in oil, the transfer through the O/W interface, the diffusion in the water before the release in the headspace. For polar molecules, the path is more direct since only diffusion in water is required

to be released in the headspace. Additionally, the nature of the dispersed phase (water or oil) influences the release rate of fragrance compounds. Salvador *et al* (Salvador *et al.*, 1994) reported a higher release rate of diacetyl (polar compound mainly located in the water phase) from an O/W emulsion than from a W/O emulsion with the same composition.

The diffusion of spherical particles in a liquid follows the Stokes-Einstein equation (**equation 7**), which states that the diffusion coefficient is inversely proportional to the viscosity of the medium:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} \quad \text{equation 7}$$

where D is the diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature (K), η is the dynamic viscosity of the solution (Pa.s) and r is the radius of the spherical particle (m).

Viscosity is one of the most important parameters that influence the value of the diffusion coefficient of fragrance compounds in liquid systems. Several authors observed a decrease in the release of aromatic compounds and their perceived intensity with increasing viscosity of the medium (Charles *et al.*, 2000). The nature and amount of amphiphilic association structures present in a system can also affect fragrance release. Van Ruth *et al* (van Ruth *et al.*, 2002) reported that hydrophobic odorants incorporated in emulsions were more retained due to their affinity with hydrophobic cavities formed by surfactants. They also showed an increase in the retention of hydrophilic compounds caused by higher micelle concentrations, which suggests interactions between these compounds and micelles. Seuvre *et al* (Seuvre, Díaz and Voilley, 2000) showed that the release of ethyl hexanoate and ethyl butanoate was different in a biphasic or emulsified system, highlighting the effect of microstructure. The size of the droplets of the emulsion was also found to have a strong effect on both the release and perception of volatile compounds. Charles *et al* (Charles *et al.*, 2000) showed that the effect on flavor release from O/W emulsion depends on the hydrophobicity of the volatile compounds. The release of the most hydrophilic compounds ($\log P < 1,3$) is higher in the emulsion with the larger droplet size ($> 85 \mu\text{m}$), as compared to the emulsion with the smaller droplet size ($20 \mu\text{m}$). The increase in droplet size is associated with a decrease in viscosity, facilitating flavor release from the water phase. Conversely, the release of hydrophobic compounds ($\log P > 1,5$) is higher when the oil droplet size is smaller. A decrease in droplet size results in a decrease in the quantity of surfactants adsorbed at the interface and in an increase in the interfacial surface area, thus increasing the rate of transfer of the hydrophobic compounds from oil to water. Droplet size also had an influence on the sensory profile and intensity of the smell of the flavor compounds. Conversely, Landy *et al* (Landy *et al.*, 1996) found that the size of the dispersed

phase droplets had a limited or no effect on the release of aromatic compounds present in the matrix. The parameter that should be rather considered is the interfacial area.

3.3.2 Impact of texture

Many authors have also hypothesized the occurrence of cognitive interactions between texture and fragrance. Tournier (Tournier, 2006) studied the impact of the texture of dessert creams on the perception of flavor. She found out that liquid dessert creams were perceived more intense in flavor than more consistent dessert creams. This trend is in agreement with the results of Saint-Eve *et al* (Saint-Eve *et al.*, 2006) who showed that for the same composition, less viscous yoghurts were perceived more intense in strawberry flavor than more viscous yoghurts. In such studies, authors hypothesized cognitive interactions since no difference in flavor release was observed using in vivo measurements (Hollowood, 2002).

Moreover, other sensory properties can affect our perception of flavor, such as color and sound. One could imagine that such cognitive interactions also occur in fragranced cosmetics. For example, it is possible that the appearance (color) and texture of cosmetic products influence the perceived smell of the product. However, to our knowledge, there is no data in the literature on that topic.

3.4 Application on skin

The final step of dermocosmetic emulsion usage is the application on the skin. *Stratum corneum* (SC) is the outermost layer of skin, and is thus the first line of defense for the body, serving an essential role as a protective skin barrier against infections, mechanical stress and chemicals (Murphrey, Miao and Zito, 2021). Thus, it is critical concerning the skin's interaction with cosmetics. The overall chemical and physical characteristics of the skin surface will be partly determined by those of the SC itself, partly by those of structures which feature on the SC such as hair follicles and sweat glands, and partly also by the hydrolipidic film at the surface of the SC (Behan *et al.*, 1996). Despite their great importance, the interactions between fragrance and skin surface are poorly documented in the literature. Understanding the release process of fragrance from skin is necessary to avoid skin irritation that can be caused by fragrance penetration into the SC, and can aid in the design and performance evaluation of fine fragrances and fragranced products.

When a fragranced emulsion is spread on the skin, it breaks due to the manual shear applied. As the skin surface is hydrophobic, the oil droplets spread on the surface, while the water and other volatiles are evaporated in a short time. As the water evaporates, the surfactant concentration increases and the fragrance can then be re-emulsified (Langlois and Friberg, 1993), retarding its evaporation and thus muting its character and impact (S Herman, 2017).

The residual film left on the skin after complete evaporation of water is composed of the oil phase, most of the fragrance and the surfactants. After application, fragrance dissipates from the skin over time through a combination of evaporation and absorption into the SC by passive diffusion (P. Saiyasombati and Kasting, 2003) (**Fig. VIII**).

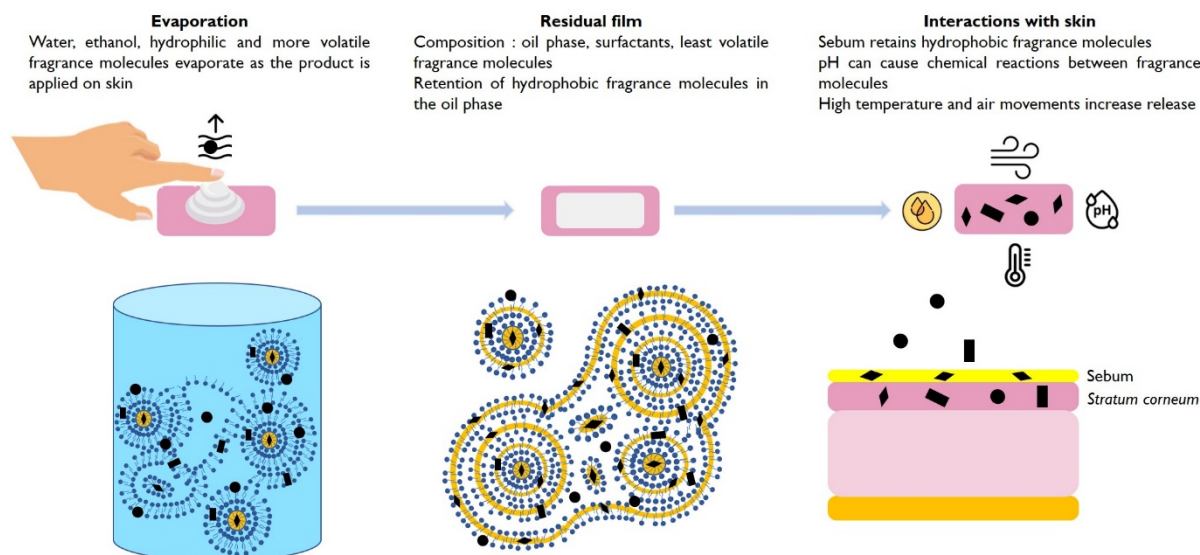


Figure VIII. Timeline of fragranced emulsion application on skin, and parameters influencing fragrance release

The evaporation rate of a fragrance from the skin depends on the physicochemical properties of each fragrance molecule (volatility, molecular weight, vapor pressure, and log P) and the interactions occurring among the formulation ingredients and with the skin. Highly volatile and skin-permeable components such as ethanol and top notes dissipate rapidly, whereas less volatile, higher molecular weight compounds may reside on the skin surface for a substantial period of time. The evaporation of the more volatile compounds may lead to significant surface cooling, delaying the evaporation of other components by depressing their vapor pressure. Hence, a complete description of the evaporation process involves the solution of combined heat and mass-transport problem involving concentrated solutions with multiple ingredient interactions. Skin absorption makes the problem even more complex because the skin is a heterogeneous membrane composed of multiple layers of substantial complexity (Penpan Saiyasombati and Kasting, 2003). The individual interactions of skin with the many different components of perfume are complex in themselves, but no doubt other factors also contribute. It is known that perfume behavior on the skin can vary from individual to individual. However, it is unknown which parameters from the skin are responsible for this variation. Perfume diffusion from the skin could be influenced by several biological parameters, namely skin surface (surface properties, pH, temperature), skin hydration, trans epidermal water loss

(TEWL), sebum and air movements above the skin surface (Schwarzenbach and Bertschi, 2001). Several studies attempted to understand and predict fragrance evaporation from the skin (Vuilleumier, Flament and Sauvegrain, 1995; Behan *et al.*, 1996; Cal, Janicki and Sznitowska, 2001; Schwarzenbach and Bertschi, 2001; Penpan Saiyasombati and Kasting, 2003; P. Saiyasombati and Kasting, 2003; Gabbanini *et al.*, 2009; Guy, 2010; Almeida *et al.*, 2019). Behan *et al* (Behan *et al.*, 1996) were among the firsts to explore physical and chemical interactions between skin and fragrance. They quantified the differences in fragrance behavior when on the skin and when on a relatively inert surface (ceramic tile), using headspace analysis and solvent swabbing techniques to monitor fragrance concentrations on and above the surface in use. The results demonstrated that fragrance components, especially the more volatile ones, were slower leaving the skin than ceramic tile. The authors concluded that the interaction responsible was mainly with the SC lipidic material. Depending on their nature, polarity and size, fragrance compounds are more or less able to interact with the skin. Hydrophobic compounds have a certain affinity with the skin lipids and were, therefore, more retained on the skin's greasiest areas, and conversely, the presence of perspiration drove off very hydrophobic materials such as terpene hydrocarbons. Moreover, the presence of bacteria on the skin may give rise to chemical changes due to oxidation and/or hydrolysis. The authors compared odorant molecules of different natures and showed that chemical reactions could take place in contact with the skin. For example, they observed the oxidation of aldehydes, the acetalization of acetals at acidic pH (skin pH around 5) or the hydrolysis of esters when they are applied to areas rich in microbes such as the armpits.

Fragrance diffusion from the skin is also influenced by chemical interactions between fragrance molecules. Vuilleumier *et al* (Vuilleumier, Flament and Sauvegrain, 1995) measured the diffusion rate of two very close fragrance compositions applied on the forearm of a human volunteer, using dynamic headspace technology. The first fragrance composition, Vector A, comprised 11 ingredients. Vector B containing the same 11 ingredients, and a musk acting as a fixative agent was also included. The addition of the musk resulted in a reduction of the initial evaporation rates of the other components present in Vector B. These findings suggest that the fixative agent lowers the thermodynamic activity of the other fragrance ingredients, thereby retarding their absorption and evaporation. This effect appears to be greatest for the most volatile components, providing strong evidence for interactions between these components and the musk. Recently, researchers discovered that olfactory receptors (OR) present at the surface of the skin could be activated by specific fragrance molecules, and play a beneficial role for the skin. Busse *et al* (Busse *et al.*, 2014) and Tsai *et al* (Tsai *et al.*, 2017) found that the activation of different OR transcripts by Sandalore® (a synthetic sandalwood odorant), isononyl alcohol and cyclohexyl salicylate were found to promote keratinocyte migration and

proliferation, inflammatory process and secretion of cytokines, positively impacting wound healing. Duroux *et al* (Duroux *et al.*, 2020) evaluated the effect of Rose extract on skin stress. They found that phenylethyl alcohol (the major constituent of the extract) activated some ORs, inducing an anti-stress response in skin which reduced the appearance of under-eye dark circles.

To conclude, fragrance diffusion from the skin depends on many parameters, including fragrance–skin interactions which are governed by fragrance physicochemical properties but also by skin biological parameters, fragrance–fragrance interactions and fragrance–solvent interactions. However, the whole picture is not well understood, and the literature about this topic is still scarce.

Conclusion

Fragrance is widely used in personal care products, and its role is crucial for consumer acceptance and performance assessment of products. Fragrance is a complex mixture of odorant chemicals, but its exact composition is kept secret by manufacturers. The volatility, polarity, and stability of the individual fragrance chemicals mainly determine the performance of the fragrance in diverse media. When incorporated in dermocosmetic emulsions, fragrance chemicals partition between the different phases according to their physicochemical properties, which has an important effect on odor intensity. Furthermore, fragrance can alter the emulsion microstructure, and interact with specific ingredients of the formulation impacting product odor, color, viscosity, texture and stability. Fragrance was also found to influence the perceived texture and performances of cosmetic products, due to cognitive interactions.

On the other hand, the composition and structure of dermocosmetic emulsions are thought to affect fragrance release, although literature about this topic is very rare. However, many studies highlighted the impact of physicochemical properties of aroma molecules, nature and concentration of surfactant, water:oil ratio and interactions with matrix ingredients on the release and perception of aroma chemicals in food emulsions. Regarding the great chemical similarities between fragrance and aroma compounds and of both matrices, one could reasonably think that these results can be transposed from food to cosmetic emulsions. When applied to the skin, emulsion structure changes due to water evaporation. The residual film left on skin contains most of the fragrance, which can then react with skin lipids and be re-emulsified, influencing its character and evaporation rate.

Fragrance is often the last ingredient added to the base formulation and can affect stability and viscosity of the formulation. To avoid unpleasant interactions between fragrance and cosmetic matrices, it is important to consider the foresee the addition of fragrance to the formulation as early as possible. Knowledge of the structure, polarity and volatility of fragrance molecules is necessary to predict possible interactions with the cosmetic formulation. Compatibility with the other ingredients of the formulation such as salt, viscosity adjusters and pigments should also be taken into consideration. Finally, very little information is available in the literature about the superficial and interfacial properties of fragrances, although it could help in understanding and predicting their behavior in emulsions. Furthermore, such knowledge could be useful to apprehend fragrance interaction with the skin and to avoid skin irritation which is a major concern for the cosmetic and pharmaceutical industries.

Acknowledgements

This work was supported by the Université Le Havre Normandie.

References

- Abe, M. et al. (1993) 'Solubilization of Perfume Compounds by Pure and Mixtures of Surfactants', *Journal of Colloid and Interface Science*, 160, pp. 16–23.
- Al-Bawab, A. and Friberg, S.E. (2006) 'Some pertinent factors in skin care emulsion', *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, pp. 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.004>.
- Almeida, R.N. et al. (2019) 'Evaporation and Permeation of Fragrance Applied to the Skin', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(22), pp. 9644–9650. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01004>.
- Arancibia, C. et al. (2011) 'Flavor release and sensory characteristics of o/w emulsions. Influence of composition, microstructure and rheological behavior', *Food Research International*, 44(6), pp. 1632–1641. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.049>.
- Behan, J.M. et al. (1996) 'Insight into how skin changes perfume', *International Journal of Cosmetic Science*, 18(5), pp. 237–246. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1996.tb00154.x>.
- Behan, J.M. and Perring, K.D. (1987) 'Perfume interactions with sodium dodecyl sulphate solutions', *International Journal of Cosmetic Science*, 9(6), pp. 261–268. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1987.tb00482.x>.
- Bortnowska, G. (2011) 'Effect of composition, stability and microstructure of o/w emulsions on the retention and release characteristics of diacetyl and (-)-alpha-pinene', *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 61(2), pp. 125–135. <https://doi.org/10.2478/v10222-011-0013-9>.
- Bouton, F. (2010) Influence of terpenes and terpenoids on the phase behavior of micro and macro emulsions. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Busse, D. et al. (2014) 'A Synthetic Sandalwood Odorant Induces Wound-Healing Processes in Human Keratinocytes via the Olfactory Receptor OR2AT4', *Journal of Investigative Dermatology*, 134(11), pp. 2823–2832. <https://doi.org/10.1038/jid.2014.273>.
- Cal, K., Janicki, S. and Sznitowska, M. (2001) 'In vitro studies on penetration of terpenes from matrix-type transdermal systems through human skin', *International Journal of Pharmaceutics*, 224(1–2), pp. 81–88. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(01\)00744-X](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00744-X).
- Charles, M. et al. (2000) 'Flavor Release from Salad Dressings: Sensory and Physicochemical Approaches in Relation with the Structure', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), pp. 1810–1816. <https://doi.org/10.1021/jf9906533>.
- Chung, S.-J., Heymann, H. and Grün, I.U. (2003) 'Temporal Release of Flavor Compounds from Low-fat and High-fat Ice Cream During Eating', *Journal of Food Science*, 68(6), pp. 2150–2156. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb07035.x>.
- Churchill, A. et al. (2009) 'The cross-modal effect of fragrance in shampoo: Modifying the perceived feel of both product and hair during and after washing', *Food Quality and Preference*, 20(4), pp. 320–328. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.02.002>.
- Costa, P. et al. (2015) 'Modeling Fragrance Components Release from a Simplified Matrix Used in Toiletries and Household Products', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, pp. 11720–11731.
- Costa, P. et al. (2016) 'Effect of cosmetic matrices on the release and odour profiles of the supercritical CO₂ extract of *Origanum majorana* L.', *International Journal of Cosmetic Science*, 38(4), pp. 364–374. <https://doi.org/10.1111/ics.12297>.
- Dadali, C. and Elmaci, Y. (2020) 'Influence of Fat and Emulsifier Content on Volatile Release of Butter Aroma Used in Water Phase and Physical Attributes of Model Margarines', *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(7), p. 2000036. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000036>.
- Demattè, M.L. et al. (2006) 'Cross-Modal Interactions Between Olfaction and Touch', *Chemical Senses*, 31(4), pp. 291–300. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjj031>.

- Duroux, R. et al. (2020) 'A Rose Extract Protects the Skin against Stress Mediators: A Potential Role of Olfactory Receptors', *Molecules*, 25(20), p. 4743. <https://doi.org/10.3390/molecules25204743>.
- Edris, A.E. and Abd El-Galeel, M.A.S. (2010) 'Solubilization of some flavor and fragrance oils in surfactant water systems', (8), pp. 86–91.
- Endo, S., Pfennigsdorff, A. and Goss, K.-U. (2012) 'Salting-Out Effect in Aqueous NaCl Solutions: Trends with Size and Polarity of Solute Molecules', *Environmental Science & Technology*, 46(3), pp. 1496–1503.
- Fanun, M. (2009) 'Properties of microemulsions based on mixed nonionic surfactants and mixed oils', *Journal of Molecular Liquids*, 150(1–3), pp. 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.09.008>.
- Fanun, M. (2010) 'Formulation and characterization of microemulsions based on mixed nonionic surfactants and peppermint oil', *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), pp. 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.008>.
- Fernandez, X. and Antoniotti, S. (2016) 'Parfums : matières premières, formulations et applications', p. 36.
- Fischer, E. et al. (2009) 'Partitioning and Localization of Fragrances in Surfactant Mixed Micelles', *J Surfact Deterg*, (12), pp. 73–84.
- Friberg, S.E. (1990) 'Micelles, microemulsions, liquid crystals, and the structure of stratum corneum lipids', 41, pp. 155–171.
- Friberg, S.E. (1997) 'Vapour pressure of some fragrance ingredients in emulsion and microemulsion formulations', *International Journal of Cosmetic Science*, 19(2), pp. 75–86. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1997.tb00170.x>.
- Gabbanini, S. et al. (2009) 'In vitro evaluation of the permeation through reconstructed human epidermis of essential oils from cosmetic formulations', *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 50(3), pp. 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2009.05.018>.
- Gilbert, L. et al. (2012) 'Impact of Polymers on Texture Properties of Cosmetic Emulsions: A Methodological Approach: Assessing the Texture of Cosmetic Emulsions', *Journal of Sensory Studies*, 27(5), pp. 392–402. <https://doi.org/10.1111/joss.12001>.
- Gonçalves, G.M.S. et al. (2013) 'Influence of the presence and type of fragrance on the sensory perception of cosmetic formulations', *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 56(2), pp. 203–212. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132013000200005>.
- Guy, R.H. (2010) 'Predicting the Rate and Extent of Fragrance Chemical Absorption into and through the Skin', *Chemical Research in Toxicology*, 23(5), pp. 864–870. <https://doi.org/10.1021/tx9004105>.
- Herman, S. (1994) 'Fragrancing Emulsions', *Cosmetics and Toiletries*, 109, pp. 71–75.
- Herman, S. (2006) 'Fragrance in Emulsion and Surfactant Systems', *Cosmetic & Toiletries*, 121(4), pp. 59–67.
- Herman, S. (2017) 'Fragrance', in *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*. Elsevier (Chapter 18), pp. 267–283.
- Herman, S. (2017) 'The Use of Fragrance in Topically Applied Formulations', in *Handbook of formulating dermal applications: a definitive practical guide*. Scrivener Publishing LLC. Beverly, Massachusetts, USA: John Wiley & Sons, Inc, pp. 397–423.
- Hollowood, T.A. (2002) 'The Effect of Viscosity on the Perception of Flavour', *Chemical Senses*, 27(7), pp. 583–591. <https://doi.org/10.1093/chemse/27.7.583>.
- Kanei, N., Tamura, Y. and Kunieda, H. (1999) 'Effect of Types of Perfume Compounds on the Hydrophile–Lipophile Balance Temperature', *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(1), pp. 13–22. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6371>.
- Kayali, I., Heisig, C.C. and Friberg, S.E. (1997) 'The Location of Vanillin in a Food Emulsion System', in C.-T. Ho, C.-T. Tan, and C.-H. Tong (eds) *Flavor Technology*. Washington DC, USA: American

Chemical Society (ACS Symposium Series, Chapter 12), pp. 154–171. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0610.ch012>.

Kayali, I., Khan, A. and Lindman, B. (2006) 'Solubilization and location of phenethylalcohol, benzaldehyde, and limonene in lamellar liquid crystal formed with block copolymer and water', *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), pp. 792–796. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.016>.

Kayali, I., Qamhieh, K. and Lindman, B. (2006) 'Effect of Type of Fragrance Compounds on Their Location in Hexagonal Liquid Crystal', 27, pp. 1151–1155.

Kora, E.P. et al. (2003) 'Texture-flavor interactions in low fat stirred yogurt: how mechanical treatment, thickener concentration and aroma concentration affect perceived texture and flavor', *Journal of Sensory Studies*, 18(5), pp. 367–390. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2003.tb00395.x>.

Landy, P. et al. (1996) 'Effect of Interface in Model Food Emulsions on the Volatility of Aroma Compounds', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(2), pp. 526–530. <https://doi.org/10.1021/jf950279g>.

Langlois, B.R.C. and Friberg, S.E. (1993) 'Evaporation from a complex emulsion system', *Journal of the society of cosmetic chemists*, 44, pp. 23–34.

Lauverjat, C. et al. (2009) 'Salt and aroma compound release in model cheeses in relation to their mobility', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(21), pp. 9878–9887.

Lawrence, M.J. and Rees, G.D. (2000) 'Microemulsion-based media as novel drug delivery systems', *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45, pp. 89–121.

Lesme, H. et al. (2020) 'Aroma-retention capacities of functional whey protein aggregates: Study of a strawberry aroma in solutions and in fat-free yogurts', *Food Research International*, 136, p. 109491. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109491>.

Lukic, M. et al. (2013) 'Effect of Small Change in Oil Phase Composition on Rheological and Textural Properties of w/o Emulsion', *Journal of Texture Studies*, 44(1), pp. 34–44. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2012.00363.x>.

Lukowicz, T. et al. (2014) 'Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants', *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (458), pp. 85–95.

Matter, F., Luna, A.L. and Niederberger, M. (2020) 'From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation', *Nano Today*, 30, p. 100827. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100827>.

Milotic, D. (2003) 'The impact of fragrance on consumer choice', *Journal of Consumer Behaviour*, 3(2), pp. 179–191. <https://doi.org/10.1002/cb.131>.

Moucharafieh, N., Friberg, S.E. and Larsen, D.W. (1979) 'Effects of Solubilized Hydrocarbons on the Structure and the Dislocation Pattern in a Lamellar Liquid Crystal', *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 53, pp. 189–205.

Murphrey, M.B., Miao, J.H. and Zito, P.M. (2021) 'Histology, Stratum Corneum', in StatPearls. StatPearls Publishing. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK513299/> (Accessed: 1 September 2021).

O'Neill, T.E. and Kinsella, J.E. (1987) 'Binding of alkanone flavors to beta-lactoglobulin: effects of conformational and chemical modification', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35(5), pp. 770–774.

Pangborn, R.M. and Szczesniak, A.S. (1974) 'Effect of hydrocolloids and viscosity on flavor and odor intensities of aromatic flavor compounds', *Journal of Texture Studies*, 4(4), pp. 467–482. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1974.tb00857.x>.

Paravisini, L. and Guichard, E. (2016) 'Interactions between aroma compounds and food matrix', in E. Guichard et al. (eds) *Flavour: From food to perception*. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd (Chapter 9), pp. 208–234. <https://doi.org/10.1002/9781118929384.ch9>.

- Rabe, S., Krings, U. and Berger, R.G. (2003) 'Initial dynamic flavour release from sodium chloride solutions', *European Food Research and Technology*, 218(1), pp. 32–39.
- Ravera, F. et al. (2021) 'Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties', *Advances in Colloid and Interface Science*, 288, p. 102344. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>.
- Relkin, P., Fabre, M. and Guichard, E. (2004) 'Effect of Fat Nature and Aroma Compound Hydrophobicity on Flavor Release from Complex Food Emulsions', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(20), pp. 6257–6263. <https://doi.org/10.1021/jf049477a>.
- Roudnitzky, N. et al. (2002) 'Influence of fat nature on flavour release', *Proceedings 10th Weurman Flavour Research Symposium, Beaune*, pp. 136–139.
- Rowe, D.J. (ed.) (2005) *Chemistry and technology of flavors and fragrances*. Oxford: Blackwell.
- van Ruth, S.M. et al. (2002) 'Influence of composition and structure of oil-in-water emulsions on retention of aroma compounds', *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(9), pp. 1028–1035. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1137>.
- Saint-Eve, A. et al. (2006) 'Flavored Yogurt Complex Viscosity Influences Real-Time Aroma Release in the Mouth and Sensory Properties', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), pp. 7794–7803. <https://doi.org/10.1021/jf060849k>.
- Saint-Eve, A., Paçi Kora, E. and Martin, N. (2004) 'Impact of the olfactory quality and chemical complexity of the flavouring agent on the texture of low fat stirred yogurts assessed by three different sensory methodologies', *Food Quality and Preference*, 15(7–8), pp. 655–668. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2003.09.002>.
- Saiyasombati, Penpan and Kasting, G.B. (2003) 'Disposition of benzyl alcohol after topical application to human skin in vitro', *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92(10), pp. 2128–2139. <https://doi.org/10.1002/jps.10467>.
- Saiyasombati, P. and Kasting, G.B. (2003) 'Two-stage kinetic analysis of fragrance evaporation and absorption from skin', *International Journal of Cosmetic Science*, 25(5), pp. 235–243. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2003.00193.x>.
- Salka, B. (1997) 'Choosing Emollients', 112, pp. 101–106.
- Salvador, D. et al. (1994) 'Flavour release of diacetyl from water, sunflower oil and emulsions in model systems', *Food Quality and Preference*, 5(1–2), pp. 103–107. [https://doi.org/10.1016/0950-3293\(94\)90014-0](https://doi.org/10.1016/0950-3293(94)90014-0).
- Savary, G. et al. (2006) 'Mixture of aroma compounds: Determination of partition coefficients in complex semi-solid matrices', *Food Research International*, 39(3), pp. 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.09.002>.
- Savary, G. et al. (2010) 'Relationship between the emulsifying properties of Acacia gums and the retention and diffusion of aroma compounds', *Food Hydrocolloids*, 24(2–3), pp. 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.003>.
- Schwartz, N.O. (1975) 'Adaptation of the sensory texture profile method to skin care products', *Journal of Texture Studies*, 6(1), pp. 33–42. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1975.tb01116.x>.
- Schwarzenbach, R. and Bertschi, L. (2001) 'Models to assess perfume diffusion from skin', *International Journal of Cosmetic Science*, 23(2), pp. 85–98. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2001.00067.x>.
- Secouard, S., Malhiac, C. and Grisel, M. (2006) 'The effect of solution surface tension on aroma compound release from aqueous xanthan solutions', *Flavour and Fragrance Journal*, 21(1), pp. 8–12. <https://doi.org/10.1002/ffj.1695>.
- Seuvre, A.M., Díaz, M.A.E. and Voilley, A. (2000) 'Influence of the Food Matrix Structure on the Retention of Aroma Compounds', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), pp. 4296–4300. <https://doi.org/10.1021/jf990825w>.
- Szczesniak, A.S. (2002) 'Texture is a sensory property', *Food Qual Prefer*, 13, pp. 215–225.

- Tadros, T.F. (2009) 'Emulsion Science and Technology: A General Introduction', in T.F. Tadros (ed.) *Emulsion Science and Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1–56. <https://doi.org/10.1002/9783527626564.ch1>.
- Teixeira, M.A. et al. (2009) 'The diffusion of perfume mixtures and the odor performance', *Chemical Engineering Science*, 64(11), pp. 2570–2589. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.064>.
- Terescenco, D. et al. (2018) 'Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 536, pp. 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.017>.
- Tokuoka, Y. et al. (1992) 'Solubilization of synthetic perfumes by nonionic surfactants', *Journal of Colloid and Interface Science*, 152(2), pp. 402–409. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90042-K](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90042-K).
- Tokuoka, Y. et al. (1995) 'Solubilization of Some Synthetic Perfumes by Anionic-Nonionic Mixed Surfactant Systems. 1', 11(3), pp. 725–729.
- Tokuoka, Y. and Abe, M. (1996) 'Solubilization of Binary Perfumes by Sodium Dodecyl Sulfate Aqueous Solutions', 45(7), pp. 635–640.
- Tokuoka, Y., Uchiyama, H. and Abe, M. (1993) 'Phase diagrams of surfactant/water/synthetic perfume ternary systems', 272, pp. 317–323.
- Tournier, C. (2006) *Interactions Texture – Flaveur : mécanismes physico-chimiques ou mécanismes cognitifs ? Application à un gel laitier onctueux*. Université de Bourgogne.
- Tournier, C., Sulmont-Rossé, C. and Guichard, E. (2007) 'Flavour perception: aroma, taste and texture interactions', 1, pp. 246–257.
- Tsai, T. et al. (2017) 'Two olfactory receptors-OR2A4/7 and OR51B5-differentially affect epidermal proliferation and differentiation', *Experimental Dermatology*, 26(1), pp. 58–65. <https://doi.org/10.1111/exd.13132>.
- Vaughan (1993) 'Solubility Parameters for Characterizing New Raw Materials', 108, pp. 57–62.
- Vaughan, C.D. (1985) 'Using solubility parameters in cosmetics formulation', 108, pp. 319–333.
- Vega-Vásquez, P., Mosier, N.S. and Irudayaraj, J. (2020) 'Nanoscale Drug Delivery Systems: From Medicine to Agriculture', *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, p. 79. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00079>.
- Vona, S.A., Friberg, S.E. and Brin, A.-J. (1998) 'Location of fragrance molecules within lamellar liquid crystals', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137(1–3), pp. 79–89. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00152-0).
- Vuilleumier, C., Flament, I. and Sauvegrain, P. (1995) 'Headspace analysis study of evaporation rate of perfume ingredients applied onto skin', *International Journal of Cosmetic Science*, 17(2), pp. 61–76. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1995.tb00110.x>.
- Yang, J. et al. (1996) 'The phase behaviour of polyoxyethylene 10 stearyl ether/geraniol/olive oil/H₂O system and preliminary evaluation of fragrance evaporation', *International Journal of Cosmetic Science*, 18(2), pp. 43–56. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1996.tb00134.x>.
- Zhang et al. (2000) 'Phase diagram and emulsion stability of surfactant-fragrance systems', *International Journal of Cosmetic Science*, 22(2), pp. 105–119. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2000.00007.x>.
- Zhang, Friberg and Aikens (2000) 'Change of amphiphilic association structures during evaporation from emulsions in surfactant-fragrance-water systems', *International Journal of Cosmetic Science*, 22(3), pp. 181–199. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2000.00046.x>.

Conclusion de la Partie 1 – État de l'art

Cet état de l'art a permis de mettre en évidence la complexité des émulsions cosmétiques, en termes de composition et de structure. Plus particulièrement, les émulsions cosmétiques stabilisées par des phases lamellaires comportent quatre phases (continue, dispersée, gel hydrophile et gel lipophile) en interaction. La nature des matières premières utilisées (tensioactif, co-tensioactif, émollient) ainsi que leur concentration jouent un rôle déterminant sur l'organisation de ces systèmes à l'échelle moléculaire.

Les parfums introduits dans les formulations cosmétiques sont également des mélanges complexes, composés de plusieurs dizaines de molécules odorantes individuelles. Il existe une grande diversité de molécules odorantes (plus de 3000 molécules recensées par l'International Fragrance Association (IFRA)), différant par leur structure chimique et leurs propriétés physicochimiques. La composition des parfums commerciaux est très souvent confidentielle, il est donc difficile de prédire leurs interactions avec les matrices dans lesquels ils sont introduits.

La revue de la littérature intitulée « *Fragrance in dermocosmetic emulsions : from microstructure to skin application* » rassemble les travaux visant à étudier l'effet des parfums sur les propriétés des émulsions topiques. Elle a mis en évidence certains paramètres des molécules odorantes permettant d'appréhender leur comportement dans des systèmes formulés, tels que leur paramètre de solubilité, leur polarité, leur caractère hydrophile ou lipophile ($\log P$), leur volatilité (pression de vapeur saturante) et leur affinité différentielle air/matrice (K). En fonction de ces propriétés, les molécules parfumantes interagissent avec les autres ingrédients de la matrice dans laquelle elles ont été introduites, ce qui peut conduire à l'altération de l'odeur et de la stabilité des systèmes. La matrice joue également un rôle sur l'efficacité des parfums, en impactant leur libération. Il existe peu d'études à ce sujet dans le domaine cosmétique, mais de nombreux travaux ont étudié les interactions arômes/matrice dans le domaine agroalimentaire. En revanche, peu d'études se sont penchées sur les propriétés de surface et interfaciales des molécules aromatiques et/ou parfumantes, pour tenter d'appréhender leurs interactions et leur comportement dans des systèmes émulsionnés.

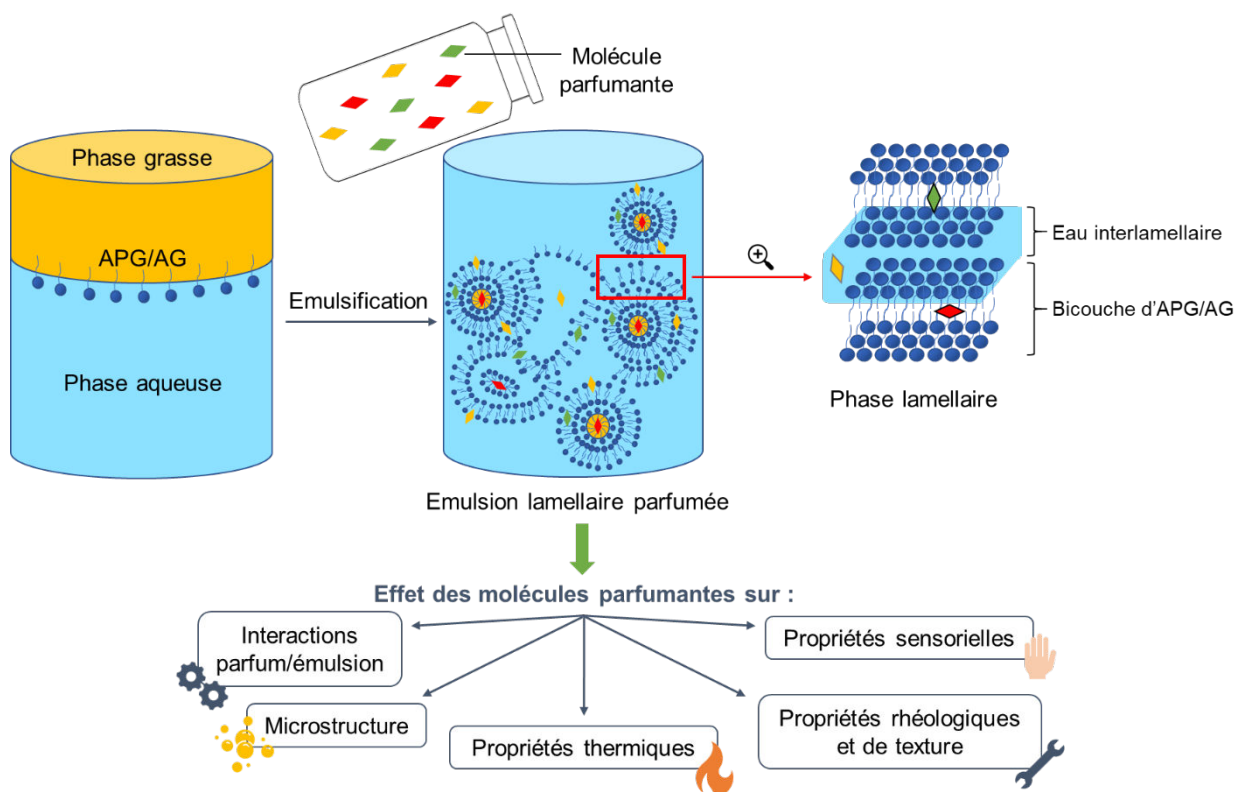
Par ailleurs, les études rapportées dans le domaine cosmétique ont pour la plupart été menées sur des systèmes ternaires modèles simples, et visaient à comprendre l'effet des molécules parfumantes individuelles sur la microstructure des systèmes. Il existe très peu, à notre connaissance, d'études sur l'impact des parfums sur les propriétés rhéologiques, de texture et sensorielles d'émulsions cosmétiques complexes, représentatives des produits commerciaux. L'effet de la structure de la matrice sur la libération des parfums n'a pas non plus été renseigné dans la littérature.



Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont donc multiples et permettront de répondre à des problématiques peu adressées dans la littérature en se focalisant sur les interactions molécules parfumantes - émulsions lamellaires cosmétiques :

- Étudier l'**effet de molécules parfumantes** sur les **propriétés d'émulsions lamellaires** cosmétiques, en termes de :
 - **Microstructure** et organisation des phases lamellaires
 - **Propriétés thermiques** et comportement lors des variations de température
 - Impact sur les **propriétés rhéologiques** sous diverses sollicitations
 - **Propriétés sensorielles** tactiles avant, pendant et après application sur la peau
- Comprendre comment ces effets influencent la **réétention**, la **libération** et la **perception** des molécules parfumantes
- Étudier ces phénomènes sur des **auto-émulsions modèles** et sur des **émulsions plus complexes**, en ajoutant un émoulliant comme phase grasse et un mélange de molécules parfumantes.

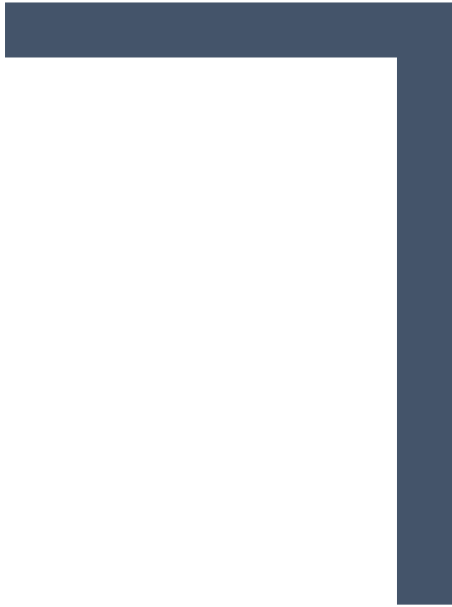


Il s'agira tout d'abord d'étudier le comportement de phase et les propriétés interfaciales des molécules parfumantes modèles choisies pour ce projet, en solution dans l'eau et dans les phases grasses. Cette étape est indispensable pour appréhender les interactions entre les molécules parfumantes et les émulsions dans lesquelles elles seront introduites. Ces données sont particulièrement intéressantes car elles ne sont pas renseignées dans la littérature.

Dans un second temps, les émulsions lamellaires qui serviront à cette étude seront formulées. En premier lieu, des systèmes « auto-émulsions » modèles, composées d'eau, d'APG/AG et de conservateur seront étudiés. Notre équipe maîtrise la formulation et la caractérisation de ces systèmes. Leur étude constitue un point de départ indispensable à ces travaux, et permettra d'exacerber l'effet des molécules parfumantes pour mieux le comprendre. Pour cela, des molécules parfumantes seront introduites individuellement dans les auto-émulsions, qui seront caractérisées afin d'étudier l'effet des odorants sur les propriétés physicochimiques et sensorielles des systèmes. Une auto-émulsion témoin ne contenant pas de molécule parfumante sera également étudiée pour servir de contrôle.

Puis, les formulations seront complexifiées par l'ajout de phase grasse, polaire ou apolaire. Cette étape a pour but d'étudier des émulsions lamellaires modèles ayant une composition proche des émulsions commerciales. L'étude de deux phases grasses différentes, choisies avec des polarités différentes pour voir l'effet des propriétés interfaciales, permettra également de faire varier la microstructure des émulsions, afin d'étudier son impact sur la libération des molécules parfumantes. Une fois encore, des émulsions témoins (contrôles) et parfumées seront caractérisées.

Finalement, les molécules parfumantes seront introduites en mélange équimassique dans les trois systèmes émulsionnés présentés ci-dessus (auto-émulsions, émulsions contenant une phase grasse polaire et apolaire). Cette nouvelle étape de complexification permettra d'appréhender l'éventuelle synergie entre les molécules parfumantes, et d'étudier l'effet du mélange sur les propriétés physicochimiques des émulsions.



Partie 2 : Matériels et Méthodes

Introduction

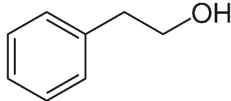
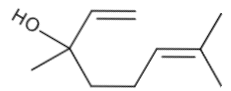
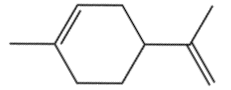
Le premier chapitre de cette partie vise à présenter les matières premières utilisées dans ce projet, leur intérêt et leurs propriétés. Le deuxième chapitre regroupe les protocoles de préparation des différents systèmes. Dans le troisième chapitre, le principe des méthodes de caractérisation employées ainsi que les protocoles d'analyse associés sont décrits. Le quatrième chapitre est consacré à l'évaluation sensorielle des systèmes, et les traitements statistiques utilisés pour analyser les données sont présentés dans le cinquième chapitre.

Chapitre 1 : Matériels

1. Molécules parfumantes

L'objectif de cette thèse a été d'étudier la distribution de molécules parfumantes introduites dans des émulsions cosmétiques lamellaires modèles, ainsi que leur effet sur la microstructure et les propriétés rhéologiques et applicatives des émulsions. Pour cela, nous avons sélectionné des molécules parfumantes (MP) modèles, communément utilisées dans l'industrie des arômes et des parfums, ayant des propriétés physicochimiques différentes. Trois MP de polarité et de log P différents ont été sélectionnées, et sont présentées dans le **Tableau 6**. L'alcool phényl éthylique (APE) a été choisi comme odorant polaire modèle, au vu de son log P faible et de son importante solubilité dans l'eau. Le linalol (LNL) est un alcool mono-terpénique, choisi comme odorant modèle en raison de ses propriétés amphiphiles. Le limonène (LMN) est un hydrocarbure terpénique. Sa très faible solubilité dans l'eau ainsi que son log P élevé ont fait de lui un candidat idéal comme odorant apolaire modèle. Ces molécules ont d'abord été ajoutées seules à 1% massique dans les émulsions lors de leur formulation, puis en mélange ternaire équimassique.

Tableau 6. Molécules odorantes utilisées et leurs propriétés

Nom	Fournisseur	Abréviation	Log P ^(a)	C _{limite} solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L ⁻¹) ^(a)	Structure chimique
Alcool phényl éthylique	Thermo Fisher Scientific	APE	1,36	22 200	
Linalol	Sigma Aldrich	LNL	2,97	1590	
(R)-(+)-Limonène	Sigma Aldrich	LMN	4,57	13,8	

^(a) Source: The Good Scents Company

Les paramètres physicochimiques pris en compte lors du choix des molécules parfumantes permettent d'appréhender leur polarité et leur lipophilie, en se basant sur leur structure chimique et leur log P. L'activité de surface et interfaciale des molécules est un autre paramètre important permettant de prédire leur comportement en solution. Ces grandeurs peuvent être caractérisées par des mesures de tensiométrie, qui seront décrites plus tard.

2. Tensioactif à phase lamellaire

Comme présenté dans la partie précédente, des travaux antérieurs au sein de notre laboratoire (Daria Terescenco, Savary, *et al.*, 2018) ont permis à notre équipe de contrôler la formulation d'émulsions lamellaires cosmétiques modèles en utilisant le Montanov™ 68 MB (Seppic, France), un tensioactif non ionique de type alkyl polyglucoside/alcool gras (APG/AG) de longueur de chaînes alkyles C₁₆/C₁₈. Ce dernier est constitué d'un mélange de *cetearyl glucoside*, un alkyl polyglucoside jouant le rôle de tensioactif, et de *cetearyl alcohol*, un alcool gras jouant le rôle de co-tensioactif (**Figure 16**). Il possède un ratio fixe 20 APG/80 AG, de longueurs de chaînes C₁₆/C₁₈ en proportion 50/50, et un nombre moyen d'unités de glucose de 1,3. L'alcool gras présent en excès peut être émulsionné et faire office de phase grasse : ce type de système est appelé « auto-émulsion ». L'ajout d'émollient comme phase grasse n'empêche pas la formation de phases lamellaires dans ces émulsions, comme l'atteste l'observation de figures de biréfringence en microscopie en lumière polarisée.

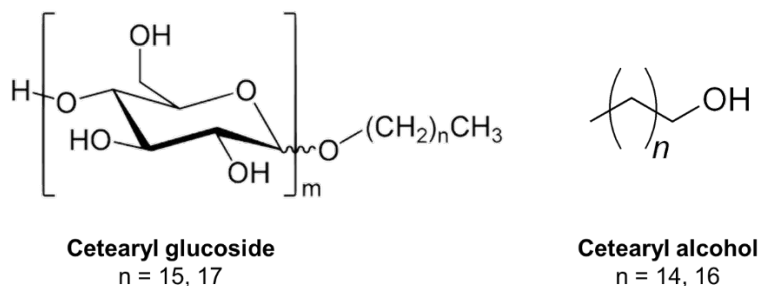


Figure 16. Structure chimique du tensioactif utilisé

En plus de ses excellentes propriétés de formation et de stabilisation de phases lamellaires, ce tensioactif a été choisi pour son origine naturelle. L'utilisation de tensioactifs de type APG/AG est très répandue en pharmaceutique et en cosmétique (Savic *et al.*, 2006, 2009, 2011), en raison de leur innocuité et de leur capacité à restaurer la barrière de la peau (Iwai, Fukasawa and Suzuki, 1998; Savic *et al.*, 2005).

Le Montanov™ 68 MB est solide à température ambiante, sa température de fusion est comprise entre 61-65°C. Il a été utilisé à hauteur de 10% pour la stabilisation de toutes les émulsions lamellaires modèles formulées.

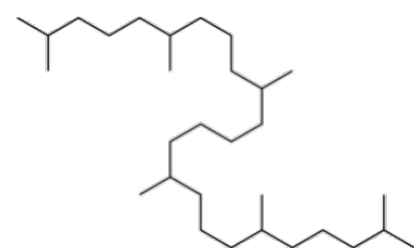
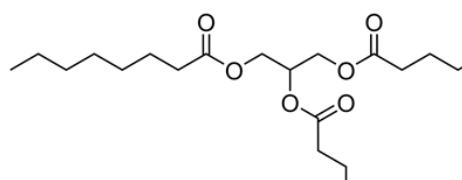
3. Émollients

Les émulsions sont classiquement composées de deux phases non miscibles : une phase aqueuse et une phase grasse. Il a donc fallu sélectionner les émollients à incorporer dans nos formulations pour jouer le rôle de phase grasse, en prenant soin de privilégier des matières premières biosourcées et à l'innocuité avérée. L'isohexadécane et l'huile minérale utilisés lors

des travaux préliminaires effectués au sein de notre laboratoire ont par exemple été remplacés par un émollient biosourcé.

Une partie de cette thèse s'est attachée à étudier l'influence de la matrice des émulsions sur la distribution et la libération des molécules parfumantes. Pour cela, deux émollissants de nature chimique et de polarité différentes ont été sélectionnés (**Tableau 7**). En effet, les travaux de Terescenco ont montré que la nature chimique de la phase grasse impactait la nature des phases lamellaires structurant les émulsions, ainsi que leurs propriétés rhéologiques et applicatives (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). L'utilisation d'émollissants de polarité différente nous a donc permis de faire varier la structure des émulsions, dans le but d'étudier les interactions entre les molécules parfumantes et la matrice cosmétique.

Tableau 7. Émollissants utilisés et leurs propriétés

Nom INCI	N° CAS	Fournisseur	Abréviation	Log P	Structure chimique
Phytosqualane	111-01-3	Comercial Química Massó	SQUA	15,1	
Caprylic/Capric Triglycéride	67762-27-0	Stearinerie Dubois	CCT	3,97	

Le phytosqualane (SQUA) est une huile végétale apolaire extraite de l'olive, selon un procédé sans solvant respectueux de l'environnement. Il est très utilisé en cosmétique car il est le principal composant du film hydrolipidique de la peau et du sébum, et contribue donc à lutter contre la déshydratation. Le Caprylic/Capric Triglycéride (CCT) est un ester gras mixte de possédant une certaine polarité, composé d'acides gras capryliques et capriques. Il est issu de l'huile végétale extraite de la noix de coco. Le CCT est très utilisé en cosmétique pour ses propriétés hydratantes et nourrissantes, pour sa capacité à former un film à la surface de la peau la protégeant de la déshydratation et pour son toucher non gras.

Ici encore, des mesures de tensiométrie permettront d'appréhender l'activité interfaciale et la polarité relative des émollissants. Ces caractérisations seront décrites plus tard.

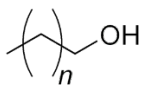
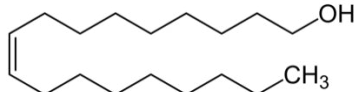
4. Conservateur

Afin d'assurer la conservation des formules dans le temps, le Sepicide HB (Seppic, France) constitué d'un mélange de parabènes (INCI : *Phenoxyethanol*, *Methylparaben*, *Butylparaben*, *Propylparaben*) a été ajouté comme conservateur. L'ajout d'un conservateur est également important afin de mimer des formules cosmétiques réelles, et a été indispensable pour effectuer des analyses sensorielles sur nos émulsions.

5. Phase grasse de substitution pour les analyses GC-FID

Au cours de ces travaux, nous avons étudié le comportement des molécules odorantes dans des phases aqueuse et grasse modèles. Dans le cas des systèmes de type « auto-émulsions », l'alcool gras du tensioactif APG/AG joue le rôle de phase grasse. Or, ce dernier est solide à température ambiante, et ne permet pas les analyses d'interaction odorants-émulsions par chromatographie. Nous avons donc sélectionné l'alcool oléique (INCI : *oleyl alcohol*) qui possède le même nombre de carbone et un log P très proche du *cetearyl alcohol*, tout en étant sous forme liquide à température ambiante (**Tableau 8**). Cet alcool gras a donc été utilisé comme phase grasse modèle pour étudier les interactions odorants/émulsions. Le principe de la mesure GC-FID sera détaillé dans le Chapitre 3 de cette partie.

Tableau 8. Structure chimique et propriétés des alcools gras utilisés

Nom INCI	N° CAS	T _{fusion} (°C)	Log P	Structure chimique
Cetearyl alcohol	67762-27-0	50	7,7	 $(CH_2)_n-CH_2OH$ n = 14-16
Oleyl alcohol	143-28-2	13-19	7,5	

Chapitre 2 : Préparation des systèmes

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement de molécules parfumantes introduites dans des émulsions cosmétiques lamellaires. La formulation de ces émulsions a donc constitué une partie importante de ce travail, et a nécessité la mise en place d'un protocole rigoureux afin de contrôler la reproductibilité entre les échantillons. Les émulsions cosmétiques étant des systèmes complexes, le comportement des molécules parfumantes a également été étudié en solution dans des phases aqueuses et grasses modèles. La méthodologie mise en place est résumée en **Figure 18**.

1. Molécules parfumantes en solution

L'étude des propriétés des molécules parfumantes en solution aqueuse ainsi qu'en solution dans les émoullients utilisés comme phase grasse a constitué une partie importante de ces travaux. Cette étude visait à appréhender au mieux le comportement des odorants introduits dans des systèmes plus complexes comme les émulsions, afin d'étudier leur distribution et leurs interactions potentielles avec les autres ingrédients de la matrice cosmétique.

Dans un premier temps, des solutions aqueuses ont été préparées à la concentration limite de solubilité dans l'eau de chaque molécule parfumante respectivement (voir **Tableau 6**), puis à une concentration de 1% massique afin de mimer le comportement en émulsion.

Dans les émoullients, des solutions à 1% et 5% massique ont été préparées selon un protocole similaire. La concentration de 5% massique correspond à la concentration maximale théorique des molécules odorantes dans la phase grasse des émulsions, dans l'hypothèse où elles seraient entièrement solubilisées dans celle-ci.

Les molécules odorantes ont d'abord été étudiées seules, puis en mélange équimassique dans ces différentes solutions.

2. Formulation des émulsions

Le **Tableau 9** regroupe les ingrédients utilisés pour la formulation des émulsions. Des émulsions ont été formulées sans émoullient (auto-émulsions) ou avec émoullient (phytosqualane ou CCT), avec parfum (molécule odorante isolée ou en mélange). Des émulsions témoins non parfumées ont également été formulées. Au total, 15 formulations différentes ont été étudiées (**Figure 17**).

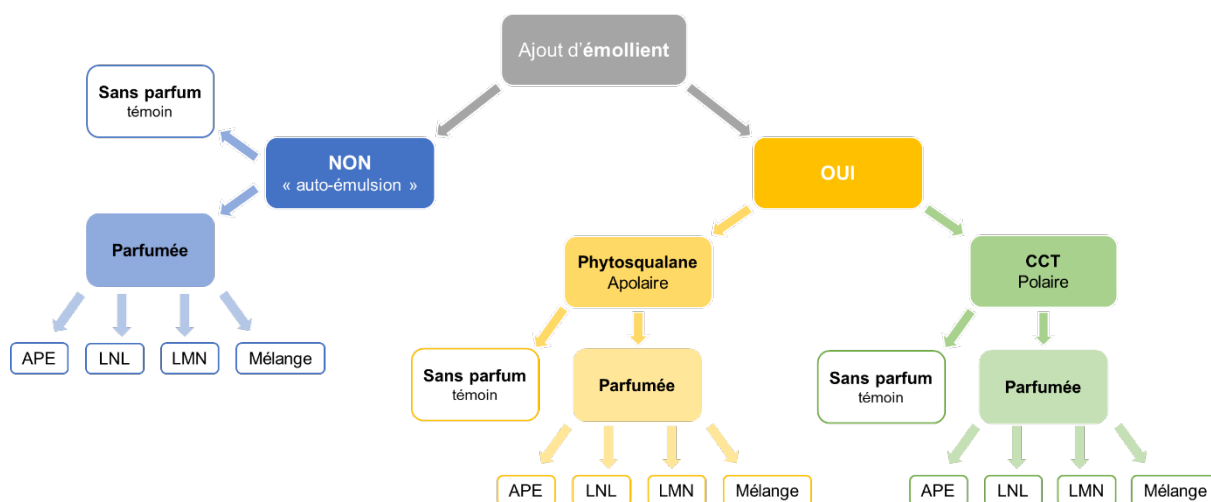


Figure 17. Détail des 15 émulsions étudiées au cours de cette thèse

Tableau 9. Composition des émulsions modèles

Ingrédient	Pourcentage (%)
Eau ultra pure	q.s.p 100
Emollient	
Phytosqualane (SQUA)	0 ou 20
Caprylic/Capric triglycéride (CCT)	
Tensioactif	10
Conservateur	1
Molécule parfumante	
Alcool phényléthylique (APE)	
Linalol (LNL)	0 ou 1
Limonène (LMN)	
Mélange équimassique des 3	

Le protocole de formulation des émulsions lamellaires modèles déjà mis en place au sein du laboratoire a été adapté pour être utilisé dans le cadre de ce projet. Bien que cette adaptation ne soit pas développée dans la suite de ces travaux, il est important de souligner que l'optimisation de certains paramètres tels que la température a représenté un challenge. Comme présenté dans l'état de l'art, les phases lamellaires se forment lors du refroidissement des systèmes. Il est donc important de maîtriser la température tout au long du processus de formulation, afin de s'assurer de la reproductibilité des formulations.

La phase aqueuse, constituée d'eau ultra pure, et la phase grasse, constituée du tensioactif et de l'émollient, sont pesées dans des béciers en inox et chauffées jusqu'à 85°C sous agitation mécanique (250 RPM) dans un bain thermostaté. La phase grasse est ensuite ajoutée à la phase aqueuse en 1 minute, en maintenant l'agitation dans le bain thermostaté. Le mélange est

ensuite homogénéisé pendant 1 minute à 10 000 RPM à l'Ultra Turrax, puis laissé à refroidir sous agitation (450 RPM) à la défloculeuse. Une fois que la température atteint 50°C, un bain d'eau froide est placé sous le bécher et l'agitation est augmentée à 750 RPM. Lorsque la température atteint 30°C, le conservateur et le parfum (si présent dans la formulation) sont ajoutés et l'agitation est maintenue 5 minutes supplémentaires pour assurer leur incorporation. Une fois conditionnée, l'émulsion est stockée à température ambiante pendant 48h afin de laisser le temps au réseau lamellaire de se structurer, puis à 4°C afin de limiter les phénomènes de déstabilisation.

Dans le cas des auto-émulsions, le tensioactif et l'eau ultra pure sont pesés dans un même bécher et sont chauffés jusqu'à 85°C sous agitation mécanique (250 RPM) dans un bain thermostaté. Le mélange est ensuite homogénéisé pendant 1 minute à l'Ultra Turrax à 10 000 tours/min, puis refroidi sous agitation (450 RPM) à la défloculeuse. Une fois que la température atteint 50°C, un bain d'eau froide est placé sous le bécher et l'agitation est augmentée à 750 RPM. Lorsque la température atteint 30°C, le conservateur et le parfum (si présent dans la formulation) sont ajoutés et l'agitation est maintenue 5 minutes supplémentaires pour assurer leur incorporation. Une fois conditionnée, l'émulsion est stockée à température ambiante pendant 48h afin de laisser le temps au réseau lamellaire de se structurer, puis à 4°C afin de limiter les phénomènes de déstabilisation.

Le schéma en **Figure 18** ci-après récapitule les matières premières utilisées pour la formulation des systèmes, et représente les différentes étapes de cette étude.

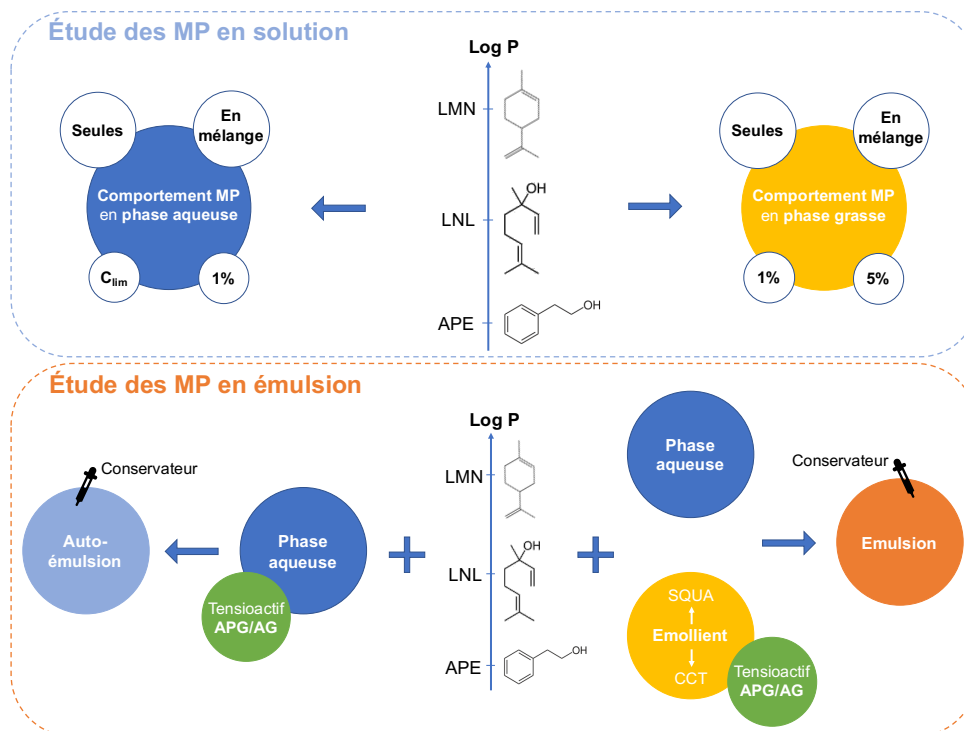


Figure 18. Schéma récapitulatif des matériels utilisés et des systèmes étudiés au cours de cette thèse

Chapitre 3 : Caractérisations instrumentales

Ce chapitre présente les méthodes utilisées afin de caractériser les propriétés physicochimiques des matières premières et des émulsions formulées, dans le but d'étudier l'effet des molécules parfumantes sur ces systèmes. Le principe des techniques instrumentales utilisées, ainsi que les protocoles d'analyse correspondant sont décrits.

1. Activité de surface des molécules parfumantes

Les molécules parfumantes choisies dans le cadre de cette thèse sont des molécules volatiles de faible poids moléculaire, de solubilité dans l'eau allant de modérée (APE) à pratiquement nulle (LMN). Des études récentes (Soboleva *et al.*, 2019, 2022; Lewandowski and Szymczyk, 2020; Danov *et al.*, 2021; Tsarkova and Gurkov, 2022) ont mis en évidence la capacité des amphiphiles volatils comme les molécules parfumantes et aromatiques à diffuser à travers le milieu et à s'adsorber aux interfaces en quelques millisecondes, leur conférant une activité interfaciale supérieure à celle des tensioactifs usuels. L'étude des propriétés de surface des molécules parfumantes s'est donc avérée être un outil intéressant pour étudier leur comportement dans des systèmes complexes.

1.1. Origine et mesure de l'activité de surface

La tension superficielle s'exerce à la surface des phases liquides, en raison des forces intermoléculaires (van der Waals, électrostatiques...) existant entre les molécules. A la surface d'un liquide, la résultante des forces d'attraction est non nulle et dirigée vers le bas. Dans ce cas, les molécules situées à la surface ont une énergie plus élevée que celles dans le milieu. Il en résulte une contraction spontanée de la surface du liquide pour réduire l'aire de surface exposée. La tension superficielle, notée γ , représente la force à fournir pour augmenter l'interface d'une unité de surface et s'exprime en N.m^{-1} .

La tension interfaciale s'exerce à l'interface entre deux phases de même état physique. Elle est le reflet de l'excès d'énergie associé aux interactions intermoléculaires à l'interface. Comme il est toujours positif pour les interfaces entre des phases non-miscibles, cet excès d'énergie tend à pousser les interfaces à adopter des géométries qui minimisent la surface interfaciale. La tension interfaciale, notée γ , est définie comme le travail nécessaire pour créer une unité d'interface et s'exprime en N.m^{-1} .

Les tensions superficielles et interfaciales des molécules odorantes pures et en solution ont été mesurées à l'aide d'un tensiomètre équipé d'un anneau de du Noüy. Cette méthode consiste à

mesurer la force nécessaire pour arracher l’anneau de l’interface, à l’aide d’une balance analytique. Dans le cadre de ces travaux, le tensiomètre utilisé nous a permis de faire des mesures en oscillation, sans aller jusqu’à l’arrachement de l’anneau afin d’effectuer plusieurs relevés de la valeur de force maximale au ménisque. Le principe de la méthode est illustré en **Figure 19**.

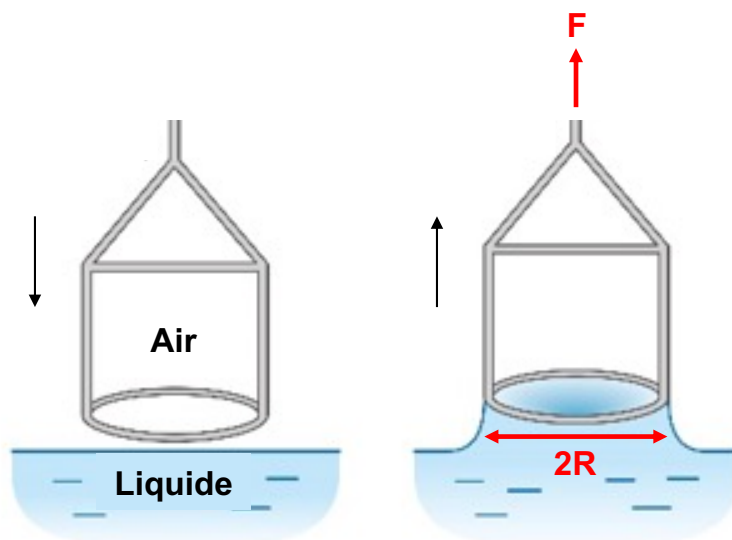


Figure 19. Illustration du principe de mesure de la tension superficielle à l'aide d'un anneau de du Noüy

L’anneau est immergé sous l’interface (qui peut être une interface liquide-vapeur ou liquide-liquide) puis lentement remonté. Au moment où il tend à sortir, il est attiré vers le liquide par la tension de surface qui s’exerce à l’interface. En mesurant la force F nécessaire à l’arrachement (ou dans notre cas au déplacement) de l’anneau et connaissant son diamètre, il est possible de déterminer la tension superficielle (ou interfaciale) γ grâce à la relation suivante :

$$\gamma = \frac{F}{4\pi R} \quad (8)$$

Où R est le rayon de l’anneau (m).

1.2. Protocole de mesure de la tension de surface et interfaciale

Les mesures de tension de surface ont été effectuées en oscillation, à l’aide d’un tensiomètre Krüss K11 équipé d’un anneau de du Noüy en platine RI02 de 4,85 mm de rayon. Un volume suffisant de solution (correspondant à une hauteur de 11 mm minimum) a été versé dans un cristalliseur afin d’éviter les effets de bord. Dans le cas des mesures de tension interfaciale, un volume suffisant (correspondant à une hauteur de 11 mm minimum) de la phase la moins dense est versé au-dessus de la phase la plus dense, en s’assurant que l’interface est plane. L’anneau

est ensuite placé à l'interface et le tensiomètre mesure la force nécessaire à la formation du ménisque maximal avant l'arrachement. Les solutions de molécules odorantes ont été préparées avant chaque mesure pour limiter leur évaporation. Toutes les mesures ont été réalisées en triplicata.

2. Microstructure des émulsions lamellaires

La description de l'organisation microscopique des émulsions permet d'étudier leur microstructure. L'étude des phases lamellaires, indispensable pour comprendre la structuration de nos émulsions modèles, est rendue possible par des analyses de diffraction des rayons X. La microscopie optique permet également d'observer les phases lamellaires en présence, ainsi que leur organisation spatiale au sein des émulsions. Finalement, la distribution de taille des gouttelettes de phase dispersée renseigne sur l'organisation et la stabilité des émulsions.

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse puissante permettant d'élucider l'arrangement atomique de solides cristallisés. La DRX a donc été utilisée pour étudier la microstructure des phases lamellaires semi-cristallines structurant nos émulsions modèles.

2.1.1 Principe de la méthode

La DRX est basée sur la capacité de solides cristallisés à diffracter les rayons X. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, lorsqu'il rencontre un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde du rayonnement et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. En effet, un solide cristallisé peut être vu comme un réseau infini de motifs chimiques (atomes, ions ou molécules) qui se répètent périodiquement dans les trois directions de l'espace. En mesurant les angles et l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir des informations sur l'arrangement structural des motifs composant le cristal.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (de l'ordre de l'angström Å), les interférences des rayons diffractés vont être alternativement constructives et destructives. La loi de Bragg définit les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, donnant lieu à des pics de diffraction :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (9)$$

Où n est l'ordre de diffraction (ici $n = 1$), λ la longueur d'onde de la source de radiation, d la distance entre 2 plans de motifs successifs et θ l'angle de diffraction. Ces grandeurs sont matérialisées sur la **Figure 20** ci-après.

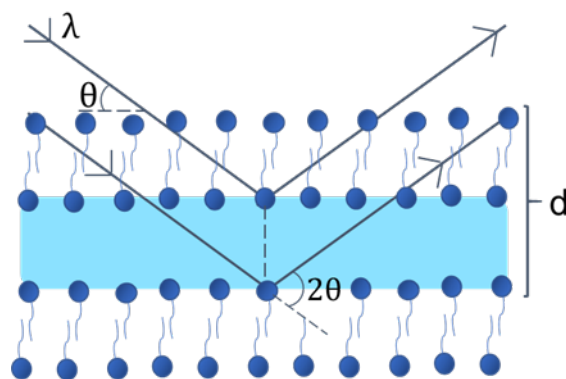


Figure 20. Illustration de la diffraction des rayons X par une phase lamellaire

En pratique, un faisceau envoie des rayons X sur l'échantillon et un détecteur se déplace sur une certaine gamme de valeurs d'angle 2θ pour mesurer l'intensité des rayons X diffractés. Comme présenté sur la **Figure 21**, on obtient alors un diffractogramme représentant l'intensité du rayonnement diffracté mesurée en fonction de l'angle 2θ . Pour des valeurs d'angle $0,1^\circ < 2\theta < 5^\circ$, on parle de diffraction des rayons X aux petits angles (Small Angle X-Ray Diffraction, SAXD) et les distances d mesurées sont de l'ordre de grandeur du nanomètre (10^{-9} m). Pour des valeurs d'angle $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, on parle de diffraction des rayons X aux grands angles (Wide Angle X-Ray Diffraction, WAXD) et les distances d mesurées sont de l'ordre de grandeur de l'angström (10^{-10} m). En théorie, en effectuant un balayage en 2θ , il est possible de calculer les distances entre les molécules de tensioactifs pour identifier la nature des phases lamellaires en présence (WAXD), et de déterminer la distance entre les bicouches de tensioactifs (SAXD).

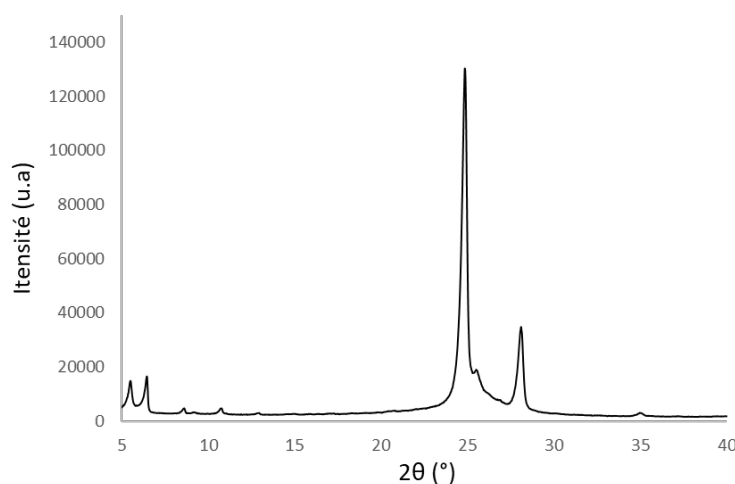


Figure 21. Exemple de diffractogramme

Comme mentionné précédemment, la DRX est adaptée à la caractérisation de solides cristallins. Or, les systèmes étudiés ici sont des systèmes colloïdaux semi-solides. Dans un premier temps, la préparation des échantillons a donc dû être adaptée. Les émulsions étudiées

étant relativement épaisses et compactes, il a fallu optimiser l'épaisseur de l'échantillon à analyser afin d'améliorer le rapport signal/bruit obtenu.

Le protocole de mesure a également dû être adapté. La présence d'eau et d'air dans les formulations a constitué une difficulté supplémentaire lors de l'acquisition. Un masque permettant de focaliser le rayonnement sur l'échantillon a été utilisé afin d'optimiser la mesure. Par ailleurs, il n'a pas été possible d'interpréter les caractérisations aux petits angles en raison du bruit de mesure.

2.1.2 Protocole d'analyse DRX des émulsions

Les échantillons ont été analysés en mode réflexion à l'aide d'un diffractomètre PANalytical Xpert Powder (PANalytical, Pays-Bas), équipé d'une source de rayonnement monochromatique CoK_α ($\lambda=1,7902 \text{ \AA}$) et d'un détecteur linéaire PIXcel1D.

Des porte-échantillons spécifiques ont été remplis avec les émulsions et soigneusement scellés avec une feuille de Kapton, un matériau servant d'isolant pour les échantillons sensibles à l'air. Les matières premières (eau, tensioactif) ont également été analysées. Le tensioactif a été broyé et pressé pour former une pastille avant la mesure. Afin d'optimiser le rapport signal/bruit, un masque de 20 mm a été utilisé. Les données ont été acquises par pas de $0,1^\circ$ sur une gamme de 2θ allant de 2° à 40° .

Les diffractogrammes obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel Fityk (GNU General Public License). Les valeurs d'angles 2θ pour lesquelles des pics de diffraction ont été observés, ainsi que l'aire et la largeur à mi-hauteur de ces pics ont été relevés.

2.2 Microscopie optique

La microscopie optique permet une observation directe de l'organisation de la microstructure des émulsions. En raison de leur caractère semi-cristallin, les phases lamellaires ont des propriétés de biréfringence et sont observables en lumière polarisée (Rosevear, 1954). En effet, les cristaux sont des systèmes anisotropes, ce qui signifie qu'ils n'ont pas les mêmes dimensions dans toutes les directions. Ils ont donc une direction privilégiée pour la propagation de la lumière, ce qui provoque le phénomène de biréfringence. En lumière polarisée, les phases lamellaires forment des Croix de Malte ou des *onion rings*, selon leur nature (**Figure 22**).

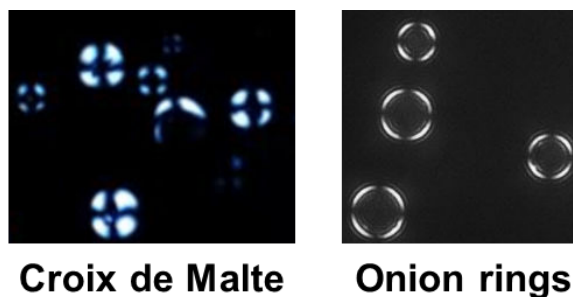


Figure 22. Observation de phases lamellaires en microscopie optique

Protocole d'observation

Les observations ont été faites à l'aide d'un photomicroscope ECLIPSE Ni-U (Nikon, Japon) équipé d'une caméra. Le logiciel NIS Element Viewer (Nikon, Japon) a été utilisé pour capturer et analyser les images.

Un volume de 5 μL d'échantillon est prélevé à l'aide d'une micropipette, déposé sur une lame de verre et recouvert d'une lamelle de verre. La lamelle est ensuite placée sur la platine du microscope pour observation en lumière blanche ainsi qu'en lumière polarisée. Les observations ont été faites avec un objectif à contraste de phase de grossissement $\times 40$.

Trois images ont été capturées pour chaque échantillon au grossissement $\times 400$, en lumière blanche et en lumière polarisée, à différents endroits de la lame.

2.3 Diffusion statique de la lumière (SLS)

La diffusion statique de la lumière a été employée pour mesurer la taille des gouttelettes des émulsions.

2.3.1 Introduction à la granulométrie

La taille des gouttelettes de phase dispersée est une propriété importante des émulsions, car elle est représentative de leur microstructure et influence leur viscosité et leur stabilité. Au sein d'une émulsion cosmétique, la forme et les dimensions des gouttelettes sont souvent irrégulières. On assimile donc les particules à des sphères dures dont on cherche à déterminer le diamètre équivalent. Une seule valeur de diamètre moyen n'étant pas représentative du système, on détermine la distribution de diamètre des gouttes (granulométrie). Une distribution représente un inventaire statistique de la population présente dans l'émulsion. Le plus souvent, on détermine une distribution en nombre ou en volume. La distribution en nombre permet de mettre en évidence les gouttelettes les plus petites (les plus nombreuses) présentes dans le système, alors que la distribution en volume permet de mettre en évidence les gouttelettes qui

occupent le plus de volume (les plus grosses), qui sont moins nombreuses (Malassagne-Bulgarelli, 2010). Les différences entre ces représentations peuvent être visualisées sur la **Figure 23**.

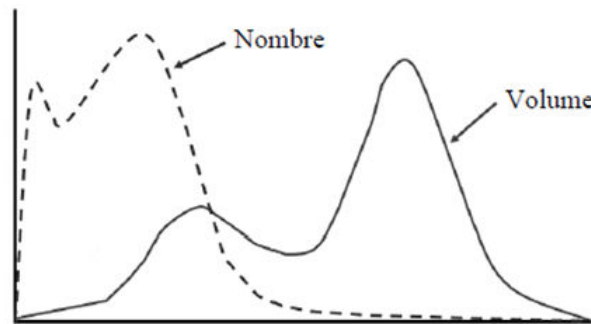


Figure 23. Exemple de représentation de distributions granulométriques en nombre et en volume

Une distribution étroite des tailles de gouttelettes est dite homogène ou monodisperse, en opposition à une distribution large qui est qualifiée d'hétérogène ou polydisperse. De plus, si les diamètres de la distribution de taille des gouttelettes se distribuent en un pic unique, la distribution est dite monomodale. Une distribution plurimodale correspond à une distribution dont les diamètres sont répartis en plusieurs tailles, ce qui est observé pour la plupart des émulsions cosmétiques.

En règle générale, compte tenu de la variabilité et de la complexité des formes que peuvent prendre certaines particules, on définit un diamètre moyen (et un écart-type décrivant la largeur de la distribution autour de cette tendance moyenne) pour une population donnée de particules ainsi qu'un diamètre modal et médian pour l'ensemble de la distribution. Dans le cas général d'une émulsion, le diamètre modal correspond à la valeur de la taille des gouttelettes les plus nombreuses dans l'échantillon, alors que le diamètre médian représente la valeur médiane de taille des gouttelettes. L'analyse des distributions granulométriques des systèmes permet donc de décrire leur microstructure en termes d'hétérogénéité et de modalité.

2.3.2 Principe de mesure

Il existe différentes techniques instrumentales pour déterminer la granulométrie des émulsions. Au cours de ces travaux de thèse, nous avons utilisé la diffusion statique de la lumière (SLS). Cette méthode consiste à envoyer un faisceau lumineux sur un échantillon et à mesurer l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle de diffusion à l'aide de nombreux détecteurs. En effet, comme illustré sur la **Figure 24**, lorsqu'un faisceau lumineux rencontre une particule, il est en partie diffracté, réfléchi, réfracté, absorbé et réémis.

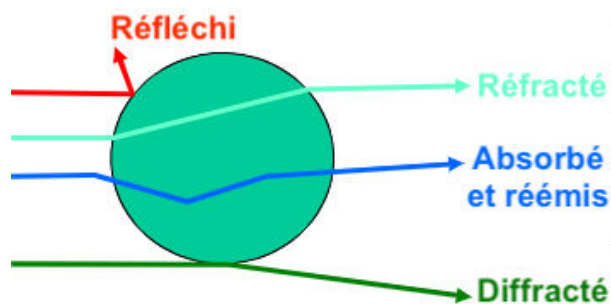


Figure 24. Phénomènes optiques observés lorsqu'un rayonnement rencontre une particule

Il est souvent obligatoire de diluer une émulsion, afin de s'affranchir du phénomène de diffusion multiple et de la prise en compte des interactions goutte-goutte (Brochette, 2013). Les échantillons ont donc été dilués préalablement aux mesures, de façon que leur absorbance atteigne une valeur égale à $0,20 \pm 0,01$. En raison de la compacité des émulsions étudiées, une étape de sonication a été nécessaire pour assurer l'homogénéisation de la solution à mesurer. Ces étapes peuvent avoir un impact sur les résultats obtenus. Les tensioactifs adsorbés à la surface des gouttelettes sont en équilibre avec les tensioactifs libres, en solution dans la phase continue. La dilution des échantillons provoque une diminution de la concentration des tensioactifs libres, ce qui risque de provoquer la désorption des tensioactifs adsorbés à l'interface et d'entraîner une modification de la structure. Par ailleurs, l'étape de sonication nécessaire à l'homogénéisation des solutions peut contribuer à la fragmentation des gouttelettes de phase dispersée. Afin de pallier ces difficultés, 3 prélèvements ont été effectués pour chaque échantillon. Chacun de ces prélèvements a été dilué, et 3 mesures par dilution ont été faites. Les 9 courbes de distribution obtenues ont été moyennées, et la courbe moyenne obtenue a été considérée comme la courbe de distribution d'un échantillon.

A l'issue d'une mesure, un graphique de l'intensité lumineuse mesurée par les différents détecteurs est obtenu. Pour interpréter ces données, on cherche des solutions particulières aux équations de Maxwell qui décrivent la diffusion élastique (c'est-à-dire sans changement de longueur d'onde) d'une onde électromagnétique plane par une particule sphérique. Pour cela, plusieurs modèles optiques peuvent être utilisés selon le rapport entre la taille des particules et la longueur d'onde du faisceau lumineux :

- **Diffusion de Rayleigh** : se produit lorsque le diamètre des particules est négligeable devant la longueur d'onde ($d \ll \lambda$)
- **Diffusion de Mie** : se produit lorsque le diamètre des particules est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde ($d \approx \lambda$)
- **Diffusion de Fraunhofer** : se produit lorsque la longueur d'onde est négligeable devant le diamètre des particules ($d \gg \lambda$)

La résolution de ces modèles implique de connaître les indices de réfraction réel et imaginaire des particules. En effet, la longueur d'onde et l'intensité du faisceau lumineux sont modifiés lorsqu'ils traversent une particule (**Figure 25**). L'indice de réfraction réel décrit le changement de longueur d'onde dû à la flexion de la lumière dans la particule, tandis que l'indice imaginaire décrit le changement d'intensité dû à l'absorption de la lumière par les particules.

Dans ces travaux, la solution de Mie a été utilisée pour calculer la taille et la distribution des gouttelettes. Pour cela, nous avons considéré que les particules étaient sphériques, d'indice de réfraction connu, dans un système homogène. Les indices de réfraction réel et imaginaire ont d'abord été estimés à partir des valeurs standard pour des systèmes émulsionnés, puis ils ont été optimisés pour nos systèmes grâce à une modélisation par un calcul informatique. L'indice retenu qui a été appliqué dans ces travaux est donc $n = 2,20 - 0,10i$.

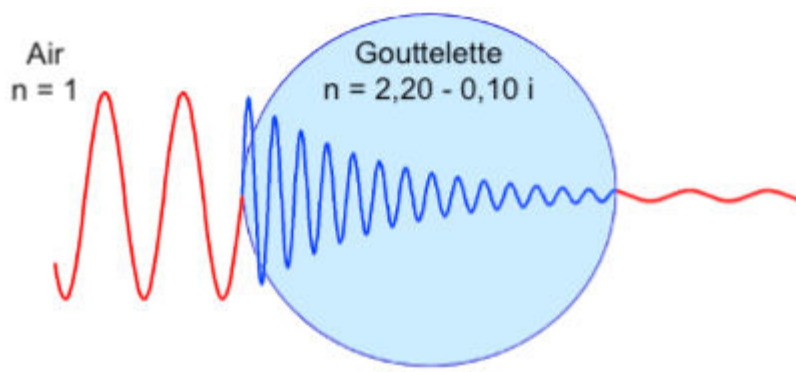


Figure 25. Illustration de la modification des propriétés d'un rayonnement lorsqu'il rencontre une particule

2.3.3 Protocole de mesure de la granulométrie des émulsions

Les distributions de tailles des gouttelettes ont été mesurées par diffusion statique de la lumière (SLS), à l'aide d'un granulomètre SALD 7500 Nano (Shimadzu, Japon) équipé d'un laser violet à semi-conducteur (405 nm) et d'un système optique à transformation inverse de Fourier.

Pour chaque échantillon, trois prélèvements de 50 μL ont été effectués à différentes hauteurs (haut, milieu, bas) afin d'obtenir une distribution de taille la plus représentative possible. Les échantillons ont été dilués 200 fois dans de l'eau ultra pure avant la mesure et homogénéisés 30 secondes au vortex à 3000 tours/min puis 10 minutes dans un bain à ultrasons, afin d'obtenir une solution homogène ayant un paramètre d'absorption égal à $0,20 \pm 0,01$. Ils ont ensuite été transférés dans la cellule de mesure sous agitation.

Toutes les mesures ont été effectuées en triplicata. Le logiciel Wind SALD II-7500 (Shimadzu, Japon) a été utilisé pour analyser les données.

3. Propriétés rhéologiques des émulsions

La rhéologie est la science de l'écoulement et de la déformation de la matière sous l'effet d'une sollicitation. Le comportement rhéologique des émulsions est la manifestation directe des différentes forces d'interaction qui se produisent dans le système. Les analyses rhéologiques permettent donc de fournir une signature complète du comportement et de la structure des émulsions. Au cours de ces travaux de thèse, deux types de tests ont été mis en œuvre afin de caractériser les propriétés rhéologiques des émulsions : les tests de viscoélasticité dynamique, permettant de caractériser le comportement d'un échantillon au repos, et les tests d'écoulement permettant de déterminer sa viscosité dynamique.

3.1 Comportement « au repos » - viscoélasticité dynamique

3.1.1 Introduction à la viscoélasticité

Les émulsions cosmétiques, comme la plupart des émulsions concentrées, se comportent comme des solides viscoélastiques (Princen, 1983; Tadros, 1994), ce qui signifie qu'elles ont un comportement intermédiaire entre un solide purement élastique et un liquide purement visqueux.

En pratique, les propriétés viscoélastiques des émulsions ont été étudiées au cours de tests oscillatoires. Ces tests sont communément employés lors de la caractérisation d'échantillons semi-solides comme les émulsions, car ils sont simples à mettre en œuvre. De plus, ils permettent une identification très précise de la structure des émulsions. Au cours d'un test oscillatoire, on sollicite l'échantillon contenu entre deux plans : un plan inférieur fixe, et un plan supérieur en oscillation autour d'un axe (**Figure 26**).

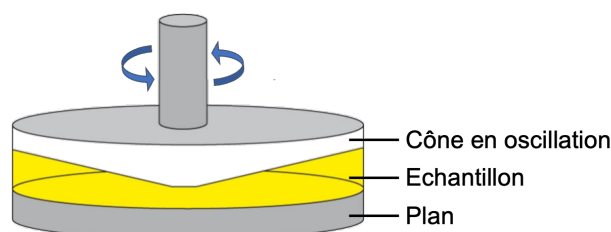


Figure 26. Échantillon soumis à un test oscillatoire

Au cours d'un test, l'échantillon est soumis à une déformation γ qui varie sinusoidalement avec le temps. Le rhéomètre mesure alors la réponse en contrainte τ qui prend également la forme d'une courbe sinusoidale, qui peut être décalée de la courbe de déformation par un déphasage δ comme illustré par la **Figure 27**. Un matériau complètement visqueux possède un comportement visqueux idéal caractérisé par un angle de déphasage $\delta = 90^\circ$ entre les courbes sinusoidales de la sollicitation et de la réponse, tandis qu'un matériau complètement rigide

possède un comportement élastique idéal caractérisé par un déphasage $\delta = 0^\circ$. Dans le cas des matériaux viscoélastiques comme les émulsions cosmétiques, $0^\circ < \delta < 90^\circ$.

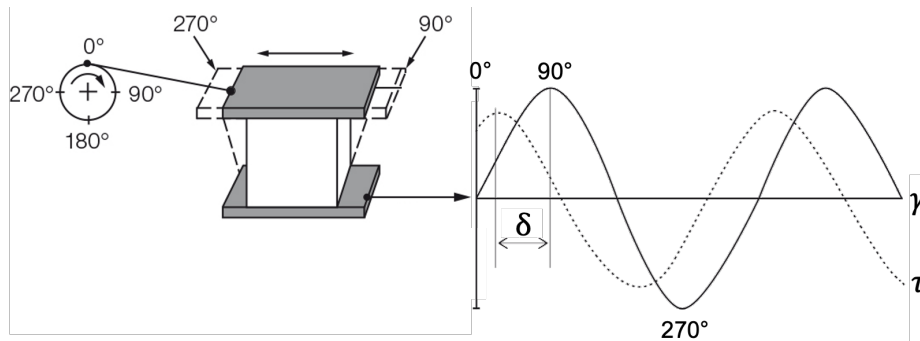


Figure 27. Échantillon soumis à une déformation sinusoidale γ , et sa réponse en contrainte τ présentant un décalage δ

Connaissant l'amplitude de la déformation de cisaillement γ (sans dimension, exprimée en %) appliquée, le rhéomètre détermine l'amplitude de la contrainte de cisaillement τ (Pa) et calcule le module de cisaillement complexe G^* (Pa) d'après la loi de l'élasticité pour les tests oscillatoires en cisaillement :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} \quad (10)$$

Ce module représente le comportement viscoélastique complet d'un échantillon. Ce dernier peut se décomposer en deux composants :

- Le **module élastique** $G' = G^* \cdot \cos(\delta)$ (11)
- Le **module visqueux** $G'' = G^* \cdot \sin(\delta)$ (12)

Le module élastique G' (Pa) est une mesure de l'énergie stockée élastiquement dans le système, tandis que le module de perte G'' (Pa) est une mesure de l'énergie dissipée sous forme de chaleur en raison de la friction interne qui se produit lors de l'écoulement (Tadros, 1994). On peut également définir le facteur de perte, qui décrit le rapport entre les deux proportions du comportement viscoélastique :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (13)$$

Un solide viscoélastique possède des modules $G' > G''$ et $\tan(\delta) = 0$ pour un solide élastique idéal, tandis que pour un fluide viscoélastique $G'' > G'$ et $\tan(\delta)$ tend vers l'infini pour un fluide visqueux idéal.

Les courbes sinusoidales définies pour les tests en oscillation sont caractérisées par leur amplitude et leur période d'oscillation, qui est l'inverse de la fréquence d'oscillation. Deux types de balayages peuvent donc être mis en œuvre pour déterminer les propriétés viscoélastiques des matériaux, selon que l'on fasse varier l'amplitude ou la fréquence d'oscillation.

3.1.2 Balayages en amplitude

Les **balayages en amplitude** ont généralement pour objectif de décrire le comportement d'un échantillon dans une gamme de déformation non destructive, qui ne provoque pas la perte des interactions responsables du caractère solide des échantillons. Dans ce domaine de déformation, appelé domaine linéaire de viscoélasticité (DLVE), les modules G' et G'' sont indépendants de la sollicitation imposée. Ce type de balayage permet donc d'étudier le comportement d'un échantillon au repos, et de déterminer la limite supérieure du DLVE. Celle-ci est associée à la déformation à laquelle G' perd 10% de sa valeur au plateau. Le croisement des modules G' et G'' marque le changement des propriétés viscoélastiques du matériau. La contrainte associée est appelée contrainte seuil ou d'écoulement. La **Figure 28** est un exemple type de représentation graphique obtenue après un balayage en déformation.

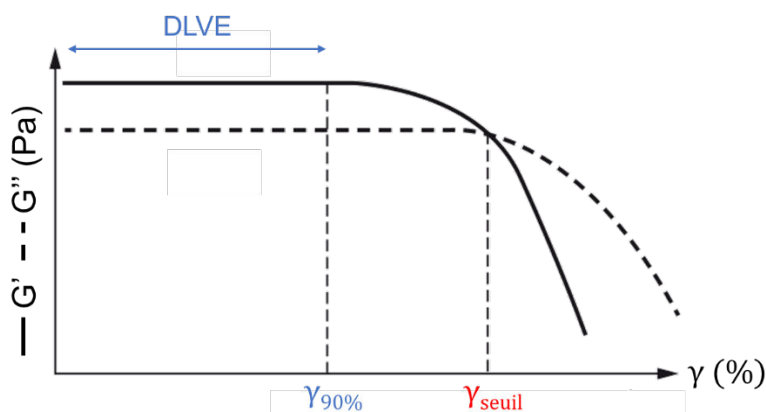


Figure 28. Représentation log-log d'un balayage en déformation, permettant de déterminer le DLVE ainsi que le croisement des modules G' et G''

3.1.3 Balayages en fréquence

Une fois le domaine linéaire déterminé, un **balayage en fréquence** peut être mis en place pour décrire le comportement d'un échantillon au cours du temps, et pour collecter des informations sur les interactions mises en jeu au sein des émulsions. Ce type de balayage est un outil important qui permet de déterminer la nature des phases cristallines structurant un échantillon, et d'étudier leur stabilité dans le temps (Alfaro, Guerrero and Muñoz, 2000; An *et al.*, 2006; Wang and Zhou, 2009a; Zheng *et al.*, 2011). Ce test est effectué à une déformation non destructive fixée, choisie dans le DLVE. Les hautes fréquences appliquées sont utilisées pour simuler une sollicitation rapide de l'échantillon sur des échelles de temps courtes, tandis que les basses fréquences permettent de modéliser le comportement du matériau au repos dans le temps. La dépendance des modules G' et G'' à la fréquence est relevée, ainsi que les éventuels maxima, minima et points d'inflexion des courbes. L'équation de la pente de G' prend la forme :

$$G' = A + B \cdot \log(\omega) \quad (14)$$

Où B/A reflète le degré de connectivité entre les bicouches lamellaires (An *et al.*, 2006). Plus la valeur du ratio B/A est faible, plus le degré de connectivité au sein des bicouches, et donc le nombre d'interaction, sont élevés.

Les paramètres relevés lors des balayages en fréquence donnent donc des informations sur la force des interactions qui s'exercent dans le système, et sur la stabilité dans le temps de la microstructure. Un exemple de courbe obtenue après un balayage en fréquence est présenté dans la Partie 1 – État de l'art.

3.1.4 Protocoles des tests de viscoélasticité dynamique

Les propriétés rhéologiques des émulsions ont été déterminées par des mesures oscillatoires dynamiques, à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée de type Discovery Hybrid Rheometer (DHR) (TA Instruments, USA), munis de contrôleur de température de type Peltier plan. Les mesures ont été effectuées à 25°C à l'aide d'une géométrie cône-plan en aluminium d'un diamètre de 40 mm, d'un angle de cône de 2°00'18" et d'un entrefer de 54 µm. Les échantillons ont été laissés au repos pendant 120 s avant la mesure pour leur permettre de se relaxer après le cisaillement subi pendant l'échantillonnage. Toutes les mesures ont été effectuées en triplicata. Le logiciel TRIOS (TA Instruments, USA) a été utilisé pour analyser les données.

Les **balayages en amplitude** ont été effectués à une fréquence fixée à 1 Hz, en imposant une déformation d'amplitude croissante de 0,01% à 100%. Les modules G' et G'' ont été collectés au cours du test afin de caractériser les propriétés de viscoélasticité des échantillons. La déformation critique, à laquelle G' perd 10% de sa valeur par rapport à sa valeur au plateau, et la déformation à laquelle le croisement des modules G' et G'' a lieu, ont été relevées pour caractériser respectivement la sortie du DLVE et le changement de comportement viscoélastique des échantillons.

Les **balayages en fréquence** ont été effectués à une déformation fixe de 0,1% comprise dans le DLVE des échantillons, en imposant une fréquence d'oscillation croissante de 0,01 à 10 Hz. Les modules G' et G'' ont été collectés au cours du test et $\tan(\delta)$ a été calculée pour caractériser les propriétés viscoélastiques des échantillons. Les pentes des courbes des modules G' et G'' en fonction de la fréquence ont été calculées pour étudier les interactions ayant lieu au sein des systèmes, et leur stabilité dans le temps.

3.2 Comportement en écoulement - rhéologie rotationnelle

Les tests de viscoélasticité dynamique décrits précédemment sont effectués dans le régime linéaire, correspondant à la plage de déformation pour laquelle le produit peut être sollicité sans

que sa structure interne soit altérée. A partir d'une certaine valeur de déformation, la structure interne de l'échantillon ne peut plus résister à la sollicitation imposée. Le matériau perd alors ses propriétés viscoélastiques et commence à s'écouler. La rhéologie rotationnelle permet alors d'étudier ses propriétés d'écoulement.

3.2.1 Introduction à la rhéologie rotationnelle

Au cours d'un test rotationnel, on applique un cisaillement à un échantillon contenu entre deux plans, un plan inférieur fixe et un plan supérieur en rotation autour d'un axe (**Figure 29**).

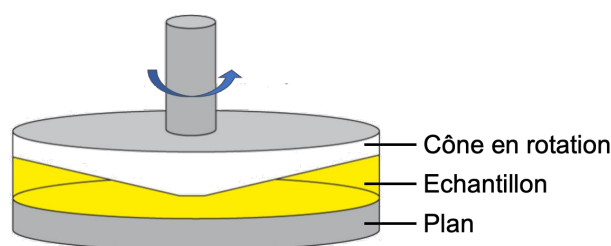


Figure 29. Échantillon soumis à un test rotatoire

Connaissant le taux (ou la vitesse) de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) appliqué, le rhéomètre détermine la contrainte de cisaillement τ (Pa) et calcule la viscosité η (Pa.s) sur la plage de cisaillement étudiée grâce à la loi de Newton :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (15)$$

L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement permet de déterminer le comportement d'écoulement du matériau. Un matériau visqueux idéal comme l'eau ou l'huile présente un comportement Newtonien, caractérisé par une viscosité constante quel que soit le cisaillement appliqué. Les émulsions cosmétiques présentent un comportement rhéofluidifiant non-Newtonien, caractérisé par une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement appliqué (**Figure 30**). Ce comportement leur permet notamment de s'étaler lorsqu'elles sont soumises à un fort cisaillement, par exemple au moment de l'application sur la peau. Les gammes de gradients de cisaillement correspondant à différentes situations lors de l'utilisation de produits cosmétiques (formulation, packaging, stockage, application sur la peau, etc.) ont été établies par Barnes (Barnes, 2004). Lors d'un test d'écoulement, on impose des vitesses de cisaillement croissantes afin de modéliser le comportement des émulsions au repos ($< 0,001 s^{-1}$) puis au cours de l'application, de leur prélèvement ($10 - 100 s^{-1}$) à leur étalement ($1000 - 10\,000 s^{-1}$).

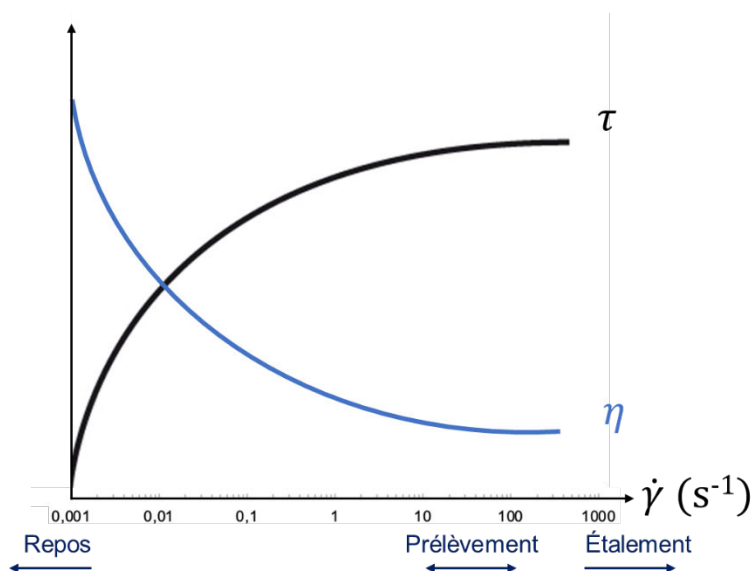


Figure 30. Exemple de courbe d'écoulement d'un matériau rhéofluidifiant

3.2.2 Protocole du test visant à déterminer les propriétés d'écoulement des émulsions

Les mesures ont été effectuées à 25°C à l'aide d'une géométrie cône-plan en aluminium d'un diamètre de 40 mm, d'un angle de cône de 2°00'18" et d'un entrefer de 54 µm. Les échantillons ont été laissés au repos pendant 120 s avant la mesure pour leur permettre de se relaxer après le cisaillement subi pendant l'échantillonnage. Toutes les mesures ont été effectuées en triplicata. Le logiciel TRIOS (TA Instruments, USA) a été utilisé pour analyser les données.

Une rampe continue croissante de gradient de cisaillement de 0,001 à 1200 s⁻¹ (mode logarithmique, 10 points/décade) a ensuite été appliquée pendant 300 secondes. Les courbes représentant l'évolution de la contrainte et de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement ont été obtenues. Les valeurs de la contrainte et de la viscosité ont été relevées pour des vitesses de cisaillement de 10, 100 et 1000 s⁻¹, qui correspondent au prélèvement et à l'étalement de produits cosmétiques, comme mentionné précédemment.

3.3 Caractérisation instrumentale de la texture des émulsions

L'application d'une combinaison de sollicitations mécaniques (étirement, compression, traction...) en complément du cisaillement permet de caractériser certaines propriétés de texture d'un échantillon, faisant ainsi le lien entre ses propriétés rhéologiques et applicatives. Ainsi, la texture des émulsions a été caractérisée instrumentalement par compression, pénétration et étalement.

3.3.1 Introduction à la caractérisation instrumentale de la texture

L'analyse instrumentale de la texture permet de mesurer et quantifier objectivement les propriétés texturales d'un produit, telles que sa consistance, fermeté, collant, cohésion, adhésion, facilité d'étalement... Ces propriétés sont déterminantes pour l'acceptabilité de produits cosmétiques ou alimentaires par les consommateurs.

La texture a initialement été définie par Szczesniak pour le domaine agroalimentaire. Cette définition peut s'appliquer aux produits cosmétiques, et désigne « la manifestation sensorielle et fonctionnelle des propriétés structurelles, mécaniques et de surface [...] détectées par la vision, l'ouïe, le toucher et la kinesthésie » (Szczesniak, 2002). La texture est donc une grandeur sensorielle, détectée par plusieurs sens et multidimensionnelle, ce qui la rend d'autant plus complexe à caractériser instrumentalement. Son évaluation est d'autant plus difficile que pour une crème cosmétique, la texture change au cours de l'application. Schwartz (Schwartz, 1975) distingue plusieurs phases lors de l'utilisation des produits cosmétiques :

- L'*appearance*, qui correspond à l'aspect du produit dans son contenant ;
- Le *pick-up*, qui correspond au prélèvement du produit de son contenant ;
- Le *rub-out*, qui correspond à l'application du produit sur la peau ;
- L'*after-feel*, qui correspond à l'évaluation de l'effet du produit résiduel sur la peau.

Les études sensorielles mises en place pour évaluer le profil sensoriel complet d'un produit étant souvent longues, coûteuses et soumises à la subjectivité du panel, l'utilisation de techniques de caractérisation instrumentales de la texture s'est largement développée.

3.3.2 Mesure des propriétés de texture par texturométrie

Comme illustré par la **Figure 31**, un texturomètre s'apparente à un simple capteur de force pouvant fonctionner en mode compression ou en traction, constitué d'une sonde fixée à un bras mobile lui permettant d'entrer en contact avec l'échantillon. Il est possible de contrôler la vitesse du bras, la distance qu'il parcourt dans l'échantillon, le nombre de répétitions du test, etc. Le choix de la taille et de la géométrie de la sonde utilisée (cylindre, aiguille, plaque, cône, sphère...) dépend de la forme de l'échantillon, de la propriété que l'on souhaite mesurer ou de l'action que l'on souhaite effectuer.

Lors d'un test, la sonde entre en contact avec l'échantillon qui est alors déformé sous l'action de la force subie. En réponse, l'échantillon exerce à son tour une force sur la sonde, qui est mesurée par le capteur de force. A l'issue du test, on obtient une courbe de la force exercée par l'échantillon en fonction de la distance parcourue par le bras mobile ou de la durée du test. Dans le cadre d'un essai de compression ou de pénétration, les paramètres généralement relevés

sont la force maximale F_{\max} (g) pour pénétrer/compresser l'échantillon, l'aire de pénétration/compression A_+ (g.s), la force de retrait F_{\min} (g) et de l'aire de retrait A_- (g.s).

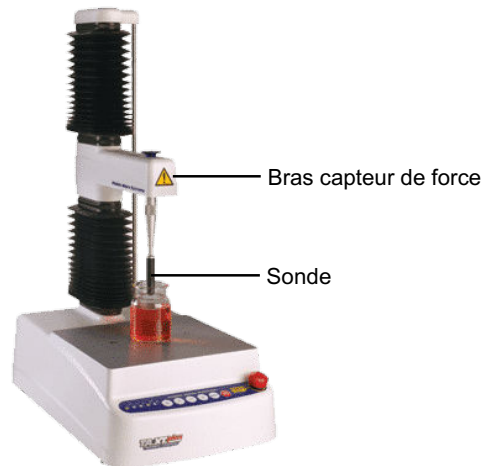


Figure 31. Représentation d'un texturomètre

Le principal challenge consiste à relier les données expérimentales relevées aux données sensorielles. De nombreux travaux au sein de notre équipe ont mis en évidence des corrélations directes entre certaines variables instrumentales rhéologiques et de texture. Gilbert a montré qu'en faisant varier les conditions d'un test imitatif de pénétration des échantillons dans leur pot (diamètres du pot et de la sonde, vitesse de déplacement de la sonde), la sollicitation imposée était corrélée avec différents gradients de cisaillement appliqués lors de tests rhéologiques, de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 1000 s^{-1} (Gilbert, Picard, *et al.*, 2013). Notre équipe a également établi des corrélations entre des paramètres instrumentaux et certains attributs sensoriels. Lors d'un test de pénétration, la force maximale de pénétration de l'échantillon est assimilée à sa *Fermeté*. L'aire de pénétration est assimilée à la *Consistance* de l'échantillon, la force de retrait correspond à un paramètre de *Cohésion* du produit, et l'aire de retrait est assimilée à un paramètre de *Collant* (Gilbert, 2012). Savary a également montré une corrélation entre les valeurs des aires de compression et de retrait relevées lors d'un test de compression, avec les descripteurs sensoriels *Fermeté* et *Collant* respectivement (Savary *et al.*, 2019).

Notre équipe est allée jusqu'à établir des modèles permettant de prédire des attributs sensoriels à partir de paramètres instrumentaux. Les attributs *Brillant*, *Force de compression*, *Difficulté d'étalement*, *Intégrité de la forme*, *Force de pénétration*, *Filant* et *Collant* ont ainsi pu être prédits (Gilbert, Savary, *et al.*, 2013; Eudier *et al.*, 2019).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons mis en œuvre des tests de compression et de pénétration, dans le but d'étudier l'éventuel effet des molécules parfumantes sur les propriétés de texture des émulsions. Comme mentionné précédemment, ces tests sont complémentaires

aux caractérisations rhéologiques, et permettent d'étudier le comportement des échantillons lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique différente. Les protocoles associés sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.3.3 Protocoles des tests visant à déterminer les propriétés de texture des émulsions

Les tests de caractérisation instrumentale de la texture ont été effectués à 25°C à l'aide d'un texturomètre TA.XT Plus C (Stable Micro Systems, UK). Toutes les mesures ont été effectuées en triplicata. Le logiciel Exponent Connect (Stable Micro Systems, UK) a été utilisé pour analyser les données. Les protocoles suivis ont été mis au point par Laura Gilbert (Gilbert, 2012).

Test de pénétration

Lors de ce test, l'échantillon (100 mL) est analysé dans un contenant de 250 mL. Une sonde cylindrique P/0,5R (diamètre 12,7 mm) pénètre dans l'échantillon jusqu'à une distance de 10 mm sous la surface, avant de retourner à sa position initiale. Tout au long du test, la sonde se déplace à une vitesse constante de 1 mm/s. Les paramètres de ce test ont été optimisés par Gilbert, et permettent de corréliser la sollicitation imposée à l'application d'un taux de cisaillement de $0,1 \text{ s}^{-1}$ (Gilbert, Picard, *et al.*, 2013). La force résultante est mesurée pendant la durée du test et présentée sous forme de graphique. Les paramètres F_{\max} et A_+ sont relevés. Une illustration du test ainsi qu'un exemple de courbe obtenue sont donnés en **Figure 32**.

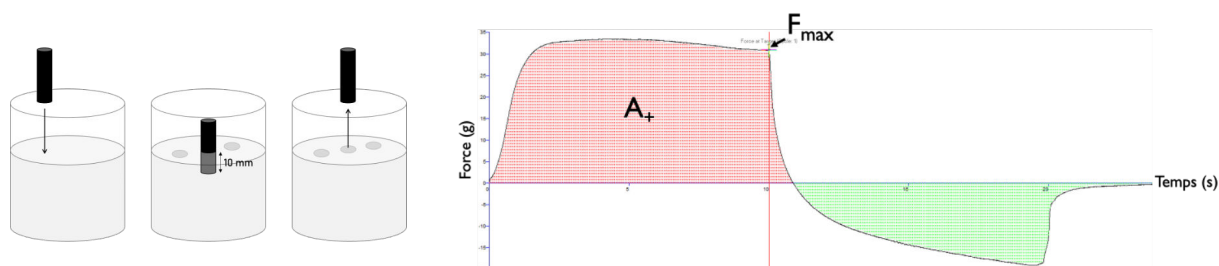


Figure 32. La pénétration de l'échantillon puis le retrait de la sonde (gauche) permettent de mesurer la force maximale appliquée ainsi que l'aire de pénétration de la sonde au cours de la durée du test (droite)

Test de compression

Lors de ce test, un volume d'1 mL d'échantillon est prélevé à l'aide d'une micropipette et déposé sur la plateforme de mesure. Une sonde cylindrique P/35 le comprime jusqu'à une distance de 0,5 mm avec la plateforme, avant de retourner à sa position initiale. Tout au long du test, la sonde se déplace à une vitesse constante de 1 mm/s. Ces paramètres ont été retenus après les travaux de Gilbert, qui ont montré que la compression de ce volume d'échantillon dans ces conditions (diamètre et vitesse de la sonde mentionnés) était corrélée à l'application d'un taux

de cisaillement égal à 1000 s^{-1} (Gilbert, Picard, *et al.*, 2013). La force résultante est mesurée pendant la durée du test et présentée sous forme de graphique. Les paramètres F_{max} et A_+ sont relevés. Une illustration du test ainsi qu'un exemple de courbe obtenue sont donnés en **Figure 33**.

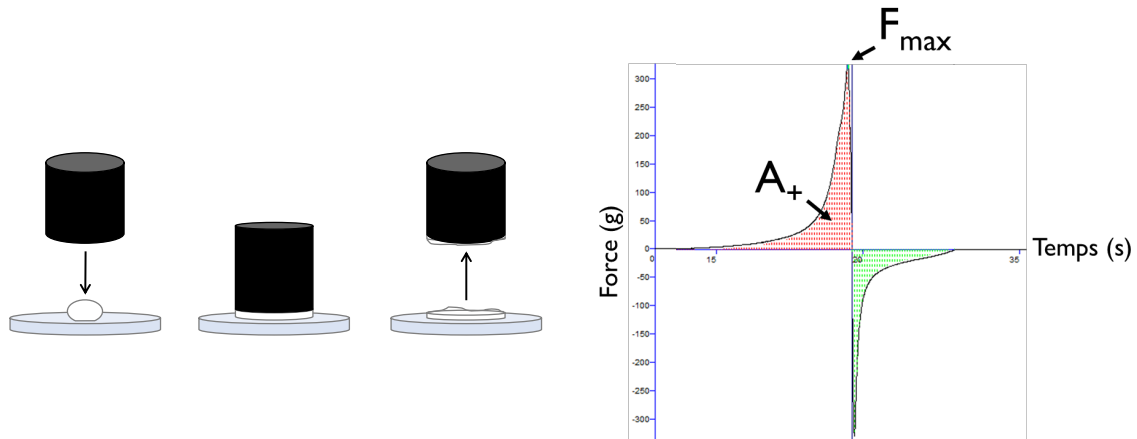


Figure 33. La compression de l'échantillon puis le retrait de la sonde (gauche) permettent de mesurer la force maximale appliquée ainsi que l'aire de compression de la sonde au cours de la durée du test (droite)

Test d'étalement

Lors de ce test, le texturomètre fonctionne en mode traction, équipé d'un module de friction dont l'objectif initial est de mesurer les forces de frottement entre deux surfaces (tribologie). Ce dernier a été adapté au sein de notre laboratoire, pour pouvoir modéliser les propriétés d'étalement de produits cosmétiques. Pour l'évaluation de la difficulté d'étalement, une plaque en PMMA de dimensions $50 \times 50 \text{ mm}^2$ est fixée sous le module, qui est relié au texturomètre par un fil de nylon. Une feuille en polypropylène est fixée sur la plateforme de mesure, pour mimer la rugosité de la peau. Un volume total de $200 \mu\text{L}$ d'échantillon est prélevé, réparti en quatre prélèvements de $50 \mu\text{L}$ déposés sur la plaque PMMA en quatre lignes parallèles suivant la direction du module. Le module est ensuite tracté à une vitesse constante de 3 mm/s sur une distance de 12 cm . Ces conditions ont été optimisées par Laura Gilbert (Gilbert, 2012). La force nécessaire pour déplacer le module est mesurée pendant la durée du test et présentée sous forme de graphique. L'aire positive sous la courbe A_+ est relevée et assimilée à la difficulté d'étalement du produit entre les deux surfaces. Une illustration du test ainsi qu'un exemple de courbe obtenue sont donnés en **Figure 34**.

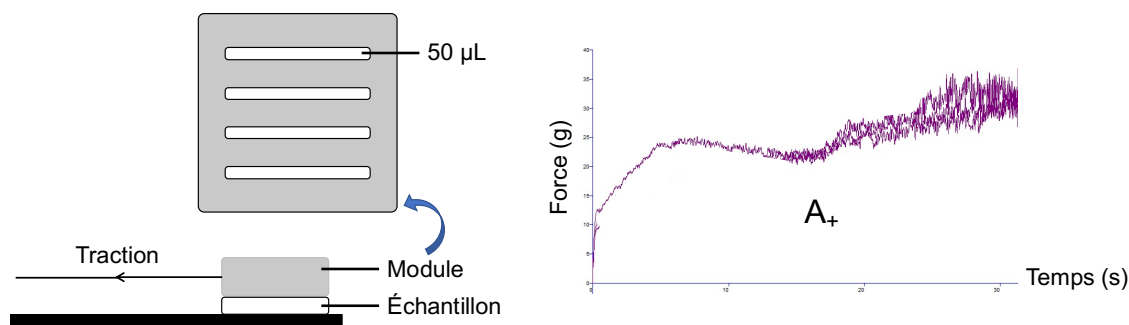


Figure 34. La traction de l'échantillon (gauche) permet de mesurer la force nécessaire pour étaler l'échantillon ainsi que l'aire positive sous la courbe (droite)

4. Propriétés thermiques des échantillons

L'étude des propriétés thermiques d'un matériau permet d'obtenir des informations complémentaires sur sa structuration, ainsi que sur les interactions qui ont lieu en son sein. Dans le cas des émulsions cosmétiques, il est également pertinent de faire des mesures de caractérisation à 32°C (température de la surface de la peau) afin d'étudier leur déstructuration au cours de l'application sur la peau.

4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

4.1.1 Principe de mesure

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque sa température varie dans le temps. L'ATG permet d'observer la dégradation thermique des échantillons, d'estimer la température de décomposition du matériau et de visualiser entre autres les phénomènes d'évaporation, de désorption ou encore d'absorption. Au cours de ces travaux de thèse, l'ATG a été utilisée pour étudier l'éventuel impact des molécules odorantes sur la stabilité thermique de émulsions.

Pour cela, l'échantillon est pesé avec précision dans un creuset en alumine, relié par une suspente en platine à la thermobalance de précision de l'appareil. Le creuset est ensuite placé dans un four sous atmosphère contrôlée, dans lequel circule un gaz de balayage. Le programme de température est ensuite démarré et l'appareil mesure la masse de l'échantillon en fonction du temps et de la température. A la fin du test, deux courbes sont obtenues, comme illustré en

Figure 35:

- La **courbe de TG** en fonction de la température permet de visualiser la perte de masse de l'échantillon au cours du test. La vitesse maximale de dégradation thermique de

l'échantillon est atteinte à la température à laquelle la courbe présente un point d'inflexion.

- La **courbe de DTG** (dérivée première de la TG par rapport au temps) en fonction de la température permet de mieux visualiser les variations de masse, qui apparaissent comme des pics.

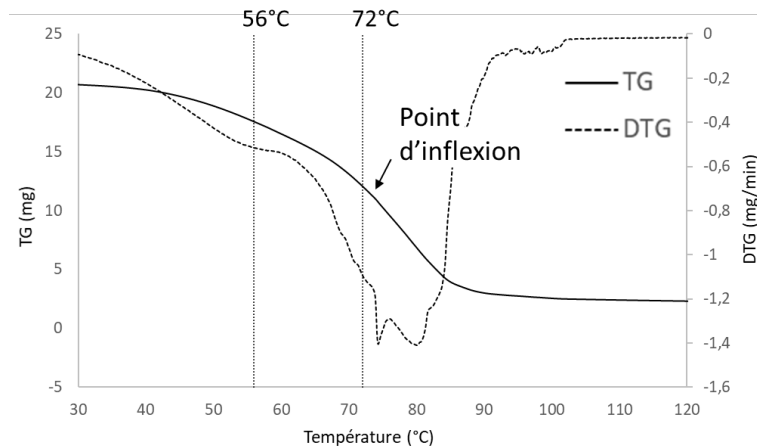


Figure 35. Exemple de courbes de TG et DTG d'une émulsion en fonction de la température

La courbe de DTG d'une émulsion lamellaire présente généralement plusieurs pics, correspondants à l'évaporation de l'eau liée à différents niveaux dans les phases lamellaires. Ainsi, l'équipe de Savic a montré que les températures de perte de masse permettaient de renseigner sur la structure interne des échantillons stabilisés par des tensioactifs APG/AG C_{16/1/8} (Savic *et al.*, 2005) :

- **20 < T < 56°C** : évaporation de l'eau libre de la phase continue
- **56 < T < 72°C** : évaporation de l'eau liée à l'AG et de l'eau piégée mécaniquement dans le réseau de gel lipophile
- **72 < T < 100°C** : évaporation de l'eau fixe interlamellaire après fusion de la phase gel hydrophile.

4.1.2 Protocoles d'analyse des propriétés thermiques des émulsions

Les mesures d'ATG ont été effectuées sur un analyseur thermique Setsys Evolution 12 (Setaram, France) en utilisant l'air comme gaz de balayage.

Environ exactement 20 mg d'émulsion ont été pesés à l'aide d'une balance de précision directement dans un creuset en alumine, préalablement taré à vide sur la thermobalance de l'appareil. Le creuset contenant l'échantillon a ensuite été accroché à la suspente pour être descendu dans le four. Puis, le programme de montée en T°C a été démarré et l'analyseur thermique a enregistré la valeur de la masse de l'échantillon en fonction de la température et

du temps. Les deux programmes de montée en température suivant ont été utilisés, pour mesurer respectivement la perte en eau et la dégradation totale des échantillons ainsi que des matières premières (molécules parfumantes et tensioactif).

Programme de mesure de la perte en eau :

- 25°C : isotherme pendant 5 min
- 25°C – 130°C : montée en température à 2°C/min
- 130°C : isotherme pendant 2 min

Programme de mesure de la dégradation totale :

- 25°C : isotherme pendant 5 min
- 25°C – 160°C : montée en température à 10°C/min
- 160°C – 900°C : montée en température à 20°C/min
- 900°C : isotherme pendant 2 min

Toutes les mesures ont été effectuées en triplicata. Le logiciel Calisto (Setaram, France) a été utilisé pour collecter les données. Les courbes de perte en masse et de DTG en fonction de la température ont été tracées pour chaque échantillon.

4.2 Observations microscopiques en température

Les échantillons ont été observés en microscopie optique en lumière blanche et en lumière polarisé, après 1 heure d'incubation à différentes températures comprises entre 40°C et 80°C. Ces observations nous ont permis de visualiser les changements de structuration des émulsions cosmétiques, dus à la fonte et à la réorganisation du réseau lamellaire.

4.3 Propriétés rhéologiques en température

Pour compléter les observations faites en microscopie, les échantillons ont été soumis à des tests rhéologiques à différentes températures, afin d'estimer la température de fusion du réseau et d'étudier l'impact des molécules odorantes sur cette dernière.

En rhéologie oscillante, les balayages en température ont été effectués à déformation fixe de 0,1% et à fréquence fixe de 1 Hz, entre 25°C et 80°C. La valeur de température critique, à laquelle G' perd 10% de sa valeur, a été relevée afin d'estimer la température de fusion du réseau structurant les échantillons.

5. Étude de la libération des molécules parfumantes

Le parfum est un des ingrédients les plus importants d'une formulation cosmétique, car il est un facteur déterminant pour les consommateurs au moment de l'achat puis de l'évaluation du produit. Le caractère volatil des molécules odorantes composant un parfum leur permet de diffuser dans l'air et d'être perçues par le système olfactif. L'évaporation d'un parfum incorporé dans une matrice représente donc un enjeu majeur lors de la conception d'un produit parfumé. Plusieurs facteurs influencent cette évaporation, notamment les propriétés physicochimiques des molécules parfumantes (volatilité, polarité, structure chimique) mais aussi leurs interactions entre elles, avec les autres ingrédients de la matrice ou encore avec le substrat (textiles, peau).

L'objectif de cette partie était d'étudier la libération des molécules parfumantes incorporées dans des émulsions lamellaires cosmétiques. La description de la libération d'un odorant passe par l'étude de deux facteurs : un facteur thermodynamique et un facteur cinétique. Le facteur thermodynamique rend compte de la distribution des molécules parfumantes entre l'échantillon et la phase gazeuse au-dessus, qui s'établit dans une enceinte close et dans le temps jusqu'à atteindre un équilibre. La vitesse à laquelle s'établit cet équilibre est décrit par le facteur cinétique. Il est essentiel pour rendre compte de la perception odorante d'un produit pendant son utilisation, lorsque l'équilibre thermodynamique n'est pas encore atteint.

L'étude de la libération des odorants a été menée par chromatographie gazeuse en espace de tête (HS), à l'aide d'un chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (HS-GC-FID). Des analyses HS en mode statique ont permis d'étudier la libération des molécules odorantes à l'équilibre thermodynamique, ainsi que leur vitesse de libération avant l'équilibre.

5.1 Principe de la chromatographie gazeuse en espace de tête (HS-GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique analytique permettant de séparer les composés gazeux (ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage) d'un mélange. Le principe de fonctionnement d'un GC est illustré en **Figure 36**. Un prélèvement du mélange à analyser est effectué et introduit dans l'injecteur du chromatographe, maintenu à une température élevée pour assurer la vaporisation des composés, et dans lequel circule un gaz vecteur (ou phase mobile). L'échantillon est alors entraîné par le gaz vecteur dans la colonne contenant une substance active, appelée phase stationnaire (PS). En fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, les composés sont plus ou moins retenus dans la colonne. Ils sortent donc à des temps d'analyse différents et sont détectés à la sortie de la colonne par un détecteur. Le laps de temps entre l'injection de l'échantillon et l'apparition des signaux (pics) correspondant à la détection des composés est appelé temps de rétention. Dans des conditions définies, ce

temps est caractéristique des composés et permet donc leur identification, tandis que l'aire du pic d'un composé est proportionnelle à sa concentration dans l'échantillon.

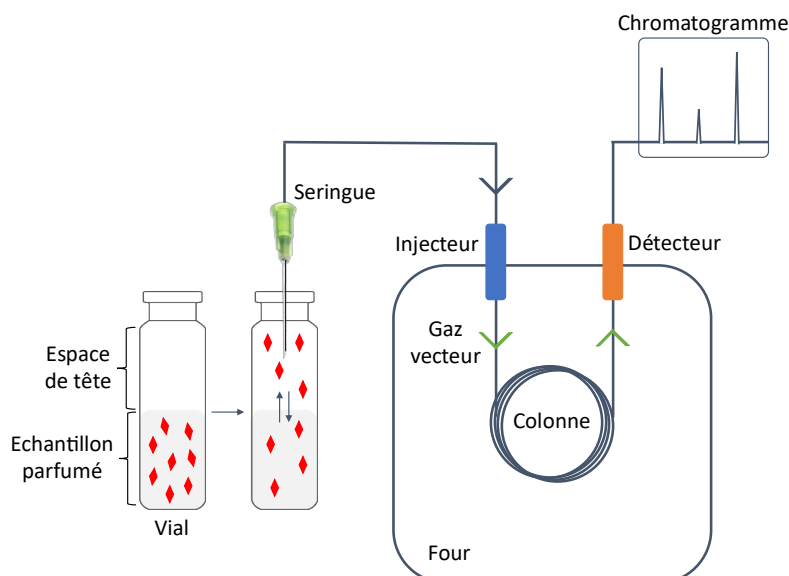


Figure 36. Représentation schématique du fonctionnement d'une analyse en HS-GC

Dans le cadre de cette thèse, les échantillons sont des émulsions (matrices semi-solides) contenant des molécules odorantes volatiles que l'on souhaite analyser. Il est évidemment impossible d'injecter directement une aliquote des émulsions, au risque d'encrasser le système interne du chromatographe. Pour pallier ce problème, il nous faut dans un premier temps extraire les molécules odorantes, avant de pouvoir analyser un prélèvement de la solution résultante. Il est possible d'étudier des composés volatils présents dans une matrice non volatile, sans les extraire pour ne pas altérer la matrice. En introduisant l'échantillon dans un contenant fermé, un équilibre va s'établir entre la matrice et la phase gazeuse renfermée dans le contenant. Cette phase gazeuse est appelée espace de tête ou headspace (HS). D'après la loi de Raoult, les molécules volatiles vont se répartir entre les deux phases, et leur concentration relative dans la phase gazeuse à l'équilibre dépend de leur pression partielle. En effectuant un prélèvement de l'espace de tête, il est alors possible d'analyser les molécules volatiles en chromatographie gazeuse sans que la matrice semi-solide n'interfère. On parle alors d'analyse HS-GC. Comme mentionné précédemment, il est nécessaire d'attendre que l'équilibre thermodynamique s'établisse au sein du système pour effectuer ces analyses. Dans ces conditions, la surface du pic obtenu est proportionnelle à la concentration de l'espèce correspondante dans l'échantillon.

5.2 Étude à l'équilibre thermodynamique

Dans le cadre de cette thèse, les analyses ont été effectuées lorsque les deux phases du système étaient en conditions statiques, et les prélèvements ont été effectués après l'établissement de l'équilibre. Ce temps est propre à chaque système, puisqu'il dépend de la cinétique de diffusion des molécules parfumantes à travers l'échantillon et de leur cinétique d'évaporation. La première étape de ce travail a donc consisté à déterminer le temps d'équilibre de chaque système.

5.2.1 Détermination du temps d'équilibre

La détermination du temps d'équilibre est fondamentale pour l'analyse des données HS-GC-FID en mode statique. Afin de le déterminer, les échantillons ont été placés dans des vials scellés et incubés à 32°C pour des durées comprises entre 15 minutes et 2 heures, puis un prélèvement de leur espace de tête a été analysé en GC-FID. L'aire des pics des composés volatils présents dans les échantillons a atteint un plateau au bout de 2 heures. Cette durée a donc été choisie comme temps d'équilibre pour tous les systèmes.

La distribution des molécules parfumantes entre l'échantillon et l'espace de tête est exprimée par une constante d'équilibre, qui est un facteur thermodynamique. Cette constante d'équilibre est appelée coefficient de partage. Elle dépend de la solubilité des composés dans l'échantillon, sa détermination est donc un outil complémentaire permettant d'étudier le comportement de molécules parfumantes introduites dans des émulsions cosmétiques.

5.2.2 Détermination du coefficient de partage par calibration de la phase vapeur

La distribution d'une molécule volatile entre la phase condensée (matrice solide ou liquide) dans laquelle elle se trouve et la phase gazeuse est décrite par le coefficient de partage K :

$$K = \frac{C_G}{C_M} \quad (16)$$

Où C_G et C_M sont respectivement les concentrations de la molécule dans la phase gazeuse et dans la matrice.

K dépend de la solubilité des composés dans la matrice : un composé fortement soluble dans la matrice y sera très retenu, avec une concentration $C_M \gg C_G$ et donc un coefficient de partage faible. A l'inverse, un composé ayant peu d'affinité avec la matrice sera fortement libéré dans la phase gazeuse, on aura donc des concentrations $C_G \geq C_M$ et une valeur de K élevée. Ainsi, la détermination du coefficient de partage des molécules parfumantes dans différentes matrices nous renseigne sur leur affinité et leurs potentielles interactions chimiques, ce qui nous sera

utile pour appréhender la distribution des odorants dans des systèmes complexes comme les émulsions.

Les trois méthodes les plus couramment employées pour déterminer le coefficient K par HS-GC sont la variation du rapport de phase, l'extraction multiple de l'espace de tête et la calibration de la phase vapeur (VPC). Les deux premières méthodes ont été écartées après des tests préliminaires, par manque de matériel ou parce qu'elles se sont révélées inadaptées à nos systèmes. Par exemple, aucune variation du rapport de phase n'a été observée en raison de l'affinité importante des odorants avec la matrice.

La méthode VPC, illustrée en **Figure 37**, consiste à vaporiser totalement une quantité connue d'analyte pur, qui servira ensuite de standard de calibration (Kolb and Ettre, 2006). Pour cela, on introduit un analyte pur dans un vial de calibration thermostaté à une température élevée. Une fois que l'analyte est totalement vaporisé, une partie de l'espace de tête est prélevé et analysé en HS-GC-FID. La même quantité d'analyte est introduite dans un vial d'analyse contenant l'échantillon pour lequel on cherche à déterminer K . Après équilibration, on prélève une partie de l'espace de tête pour analyse.

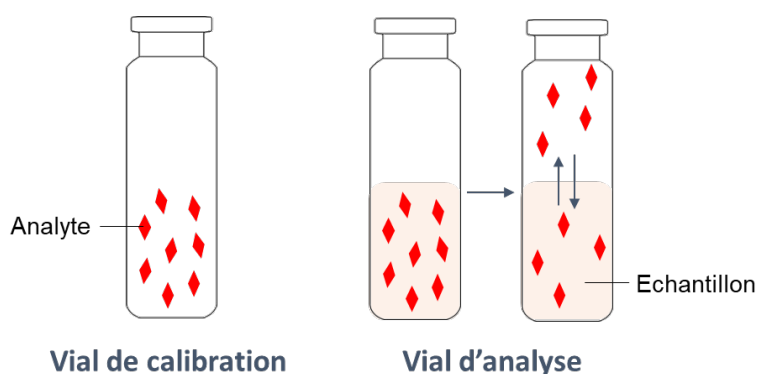


Figure 37. Illustration du principe de la VPC appliquée à un échantillon de type émulsion semi-solide

Dans le vial d'analyse de volume V_V , on a introduit un volume V_E d'échantillon ; le volume d'espace de tête dans le vial est donc :

$$V_G = V_V - V_E \quad (17)$$

Puis, une quantité W_0 d'analyte a été introduite dans le vial. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, les quantités W_E et W_G d'analyte sont réparties entre l'échantillon et l'espace de tête respectivement, à des concentrations C_E et C_G . Un prélèvement de l'espace de tête est ensuite effectué puis analysé. Le chromatogramme résultant donne un pic d'aire A_G proportionnelle à la concentration de l'analyte dans l'espace de tête, d'après un facteur de proportionnalité f :

$$C_G = f \cdot A_G \quad (18)$$

Et comme $C_G = \frac{W_G}{V_G}$, on peut écrire :

$$W_G = f \cdot A_G \cdot V_G \quad (19)$$

La même quantité d'analyte W_0 a été introduite dans le vial de calibration (ne contenant pas d'échantillon), et a été totalement vaporisée. Sa concentration dans le vial C_C est donc :

$$C_C = \frac{W_0}{V_V} \quad (20)$$

Un prélèvement de l'espace de tête est ensuite effectué puis analysé. Le chromatogramme résultant donne un pic d'aire A_C proportionnelle à la concentration de l'analyte dans l'espace de tête, d'après le même facteur de proportionnalité f :

$$C_C = f \cdot A_C \quad (21)$$

D'où :

$$W_0 = f \cdot A_C \cdot V_V \quad (22)$$

Le coefficient de partage de l'analyte entre l'échantillon et l'espace de tête peut s'écrire :

$$K = \frac{C_E}{C_G} = \frac{W_E}{W_G} \cdot \frac{V_G}{V_E} \quad (23)$$

Et $W_0 = W_E + W_G$ d'où :

$$W_E = W_0 - W_G = f \cdot A_C \cdot V_V - f \cdot A_G \cdot V_G = f (A_C \cdot V_V - A_G \cdot V_G) \quad (24)$$

Il vient alors :

$$K = \frac{f (A_C \cdot V_V - A_G \cdot V_G)}{f \cdot A_G \cdot V_G} \cdot \frac{V_G}{V_E} = \frac{A_C \cdot V_V - A_G \cdot V_G}{A_G \cdot V_E} \quad (25)$$

Lors des analyses, il est primordial de travailler à volume d'échantillon et à température constants. Comme mentionné précédemment, l'aire du pic correspondant à un composé est proportionnelle à la concentration C_G de ce composé dans l'espace de tête :

$$A \propto C_G = \frac{C_0}{K + \beta} \quad (26)$$

Où K est le coefficient de partage et β le rapport des phases qui représente le ratio des volumes des deux phases du système. L'aire d'un pic dépend donc de l'effet combiné de K et β . Or, K est dépendant de la température d'après la relation :

$$\log K = \frac{B}{T} - C \quad (27)$$

Où B et C sont des constantes, et T la température absolue (K). Par ailleurs, β est défini comme étant le ratio des volumes de la phase gazeuse et de l'échantillon.

Les conditions suivantes ont donc été appliquées à toutes les analyses :

- Volume d'échantillon : 2 mL
- Température d'incubation : 32°C
- Durée d'incubation : 2 heures

Le protocole d'analyse complet est décrit dans le paragraphe 4.4.

5.3 Étude de la cinétique de libération

Le temps d'équilibre étant plus important que le temps d'utilisation d'un produit cosmétique parfumé, il est nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires avant l'équilibre. Par ailleurs, les analyses hors équilibre permettent d'étudier la diffusion des molécules parfumantes et de calculer leur vitesse de libération. La comparaison des cinétiques de libération des odorants introduits dans différents systèmes permet d'étudier leurs interactions physiques avec ces systèmes.

Avant l'établissement de l'équilibre thermodynamique, la cinétique de libération d'un odorant est dominée par les phénomènes de diffusion à travers les deux phases du système. Dans ce cas, on considère que les molécules parfumantes diffusent de façon unidirectionnelle, de l'échantillon vers la phase gazeuse et inversement. Le coefficient de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) d'une molécule est alors donné par la première loi de Fick :

$$j_{px}(x, t) = -D \frac{\partial n^*}{\partial x}(x, t) \quad \text{(28)}$$

Où $j_{px}(x, t)$ est la densité du courant de molécules diffusées dans la direction de l'axe x à un instant t , et n^* est la densité particulaire des molécules diffusées.

Les analyses HS en mode statique avant l'équilibre permettent donc de recueillir des informations sur le transfert de masse et la vitesse de libération des molécules. La cinétique de libération de molécules parfumantes introduites individuellement ou en mélanges dans des émulsions cosmétiques lamellaires a ainsi été déterminée. La **Figure 38** est un exemple de courbe de cinétique obtenue.

Considérons le cas où un échantillon contenant un seul composé odorant a été introduit dans un vial scellé. A l'instant initial du processus d'équilibration, la concentration du composé odorant dans la phase gazeuse du vial est nulle. Au cours du temps, le composé va diffuser à travers l'échantillon et se libérer. Sa concentration dans la phase gazeuse augmente donc linéairement avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. En analysant une partie de l'espace de tête de vials thermostatés incubés pour différentes durées, on peut obtenir la courbe de libération du composé donnée par l'aire du pic en fonction du temps d'incubation suivante.

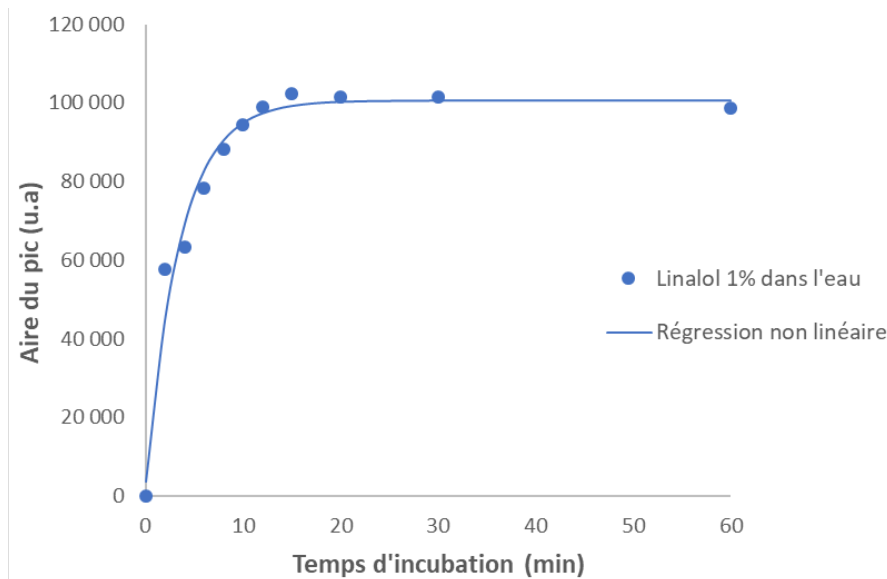


Figure 38. Exemple de modélisation de la cinétique de libération du linalol en solution dans l'eau

La détermination de la pente de la partie linéaire de la courbe représentant l'aire du pic en fonction du temps d'incubation permet de déterminer la vitesse de libération du composé. Pour cela, la courbe cinétique obtenue a été modélisée en effectuant une régression non linéaire des données expérimentales à l'aide du logiciel XLStat (Addinsoft, France). Cela a permis la détermination des paramètres a , b et c d'une courbe modèle de type :

$$y = a \cdot e^{b \cdot x} + c \quad (29)$$

La pente est alors donnée par $a \cdot b$ (pente de la tangente à la courbe en $x=0$) et la valeur de c donne l'aire du pic au plateau (donc à l'équilibre). Les incertitudes sur ces valeurs ont été estimées par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \quad (30)$$

Où les valeurs de Δa et Δb sont les incertitudes sur les paramètres a et b (dans l'exemple du calcul de la pente), et sont donnés par le logiciel XLStat lors de la régression non linéaire.

Comme exposé dans le paragraphe précédent, la calibration de la phase vapeur (VPC) permet de déterminer la quantité (et donc la concentration) d'un composé à partir de l'aire du pic correspondant. La vitesse de libération de chaque composé odorant au cours du temps a ainsi pu être calculée.

De façon analogue, nous avons effectué une calibration de la phase aqueuse afin de déduire le pourcentage d'odorant solubilisé dans la phase aqueuse de l'émulsion.

5.4 Protocoles d'analyse

Un chromatographe en phase gazeuse Varian CP3800 (Agilent Technologies, USA) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) a été utilisé pour toutes les analyses. Des vials à vis en verre de volume 20 mL, scellés par des bouchons magnétiques à vis contenant un septum en silicone / PTFE (Chromoptic, France) ont été utilisés pour toutes les analyses. Toutes les mesures ont été effectuées en triplicata. Le logiciel Star Chromatography Workstation (Agilent Technologies, USA) a été utilisé pour analyser les données.

5.4.1 Analyses HS-GC-FID

Un volume de 2 mL d'échantillon a été prélevé à l'aide d'une micropipette Microman (Gilson, USA) et introduit dans le vial d'analyse. Une fois scellé, le vial a été incubé à 32°C pendant une durée de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 30, 60 ou 120 minutes dans l'incubateur d'un échantillonneur automatique d'espace de tête CombiPal (CTC Analytics, Suisse). Puis, une aliquote d'1 mL de l'espace de tête au-dessus de l'échantillon a été automatiquement prélevée et injectée à l'aide d'une seringue à gaz Hamilton (Hamilton Company, USA) chauffée à 34°C. Les prélèvements ont été injectés en mode split (ratio 25:1) dans un injecteur split/splitless chauffé à 250°C, puis transportés par le gaz vecteur (hélium) circulant à un débit d'1 mL/min dans une colonne capillaire ZB-5MS (PS = 5% phényl-arylène 95% diméthylpolysiloxane, 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm épaisseur de film, Zebron). Le programme de séparation consiste à maintenir la température de la colonne à 80°C pendant 2 minutes, puis à l'augmenter jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min, puis à 280°C à une vitesse de 20°C/min. Le programme total dure 21 minutes et permet une bonne séparation des molécules odorantes entre elles ainsi que des traces de phase grasse.

5.4.2 Calibration de la phase vapeur (VPC)

Pour chaque molécule parfumante, dix vials de calibration en verre de volume 20 mL ont été préparés et incubés à 60°C pendant 5 heures afin d'assurer la vaporisation complète de l'odorant. Des solutions des odorants à différentes concentrations ont été analysées, afin d'obtenir une aire de pic proche de celle obtenue lors de l'analyse des odorants introduits en émulsion. Des solutions d'APE et de linalol à 0,5 g.L⁻¹ dans l'éthanol, et une solution de LMN à 100 g.L⁻¹ dans l'éthanol ont été préparées. Un volume de 10 µL de chaque solution a été prélevé à l'aide d'une micropipette (VWR International, USA) et injecté dans les vials.

Après incubation, un volume d'1 mL d'espace de tête a été automatiquement prélevé à l'aide d'une seringue à gaz Hamilton (Hamilton Company, USA) chauffée à 62°C, et injecté dans le GC-FID avant d'être analysé selon le protocole décrit dans le paragraphe ci-dessus.

À retenir du Chapitre 3

Pour rappel, cette thèse a pour objectif d'étudier le comportement des molécules parfumantes (MP) sur les propriétés physicochimiques des émulsions lamellaires cosmétiques. Pour cela, il nous est apparu nécessaire d'étudier en premier lieu le comportement des MP en solution dans les différentes phases. Des mesures de tensiométrie, ainsi que l'étude de la libération des composés odorants introduits seuls ou en mélange dans les différentes phases nous permettront d'appréhender les interactions ayant lieu entre les odorants et les ingrédients des matrices étudiées.

Les différents systèmes émulsionnés (auto-émulsions, émulsions contenant différents émoullissants), témoins ou parfumés (MP seules ou en mélange), seront ensuite caractérisés en termes de :

- ✓ **Microstructure** : DRX, microscopie optique (MO), SLS
- ✓ **Propriétés thermiques** : ATG, MO en température, balayages rhéologiques en température
- ✓ **Propriétés rhéologiques** : viscoélasticité dynamique, écoulement
- ✓ **Propriétés texturométriques** : compression, pénétration, étalement

Cette méthodologie nous permettra d'étudier l'effet des molécules odorantes sur les propriétés physicochimiques des émulsions lamellaires modèles.

Finalement, des analyses sensorielles seront mises en place afin de déterminer si les éventuelles différences mises en évidence par les techniques de caractérisation instrumentales pourraient être perçues lors de l'utilisation des émulsions. Le chapitre 4 présente les descripteurs tactiles et olfactifs étudiés, ainsi que les modalités de ces études.

Chapitre 4 : Évaluation des propriétés applicatives par analyse sensorielle

1. Introduction à l'analyse sensorielle

L'analyse sensorielle représente l'ensemble des méthodes qui permettent de caractériser les qualités organoleptiques d'un produit, en faisant intervenir les sens humains. Ces analyses se sont développées en premier lieu dans le domaine agroalimentaire, notamment grâce aux recherches menées par la *General Foods Corporation*. Szczesniak (Szczesniak, 1963) a identifié trois classes de caractéristiques texturales pour les émulsions alimentaires :

- Les caractéristiques **mécaniques**, qui se manifestent en réponse à la sollicitation d'un produit à une contrainte mécanique. On distingue la dureté, la cohésion, la viscosité l'élasticité et l'adhésion des produits.
- Les caractéristiques **géométriques**, reliées à la taille, à la forme et à l'orientation des particules constituant l'émulsion. Il est difficile d'établir une distinction stricte entre ces différentes caractéristiques, elles sont toutefois la plupart du temps reliées à la dureté des produits.
- Les **autres caractéristiques** liées à la sensation des produits en bouche, qui sont généralement influencées par les propriétés de lubrification des produits. On distingue par exemple l'humidité perçue, la sensation de gras, d'enveloppement de la cavité buccale...

Cette classification des caractéristiques texturales a permis le développement d'une méthode sensorielle complète pour l'évaluation des textures alimentaires, appelée *Texture Profile Method* (Brandt, Skinner and Coleman, 1963; Civille and Liska, 1975; Szczesniak, 1975). L'établissement d'un profil permet de décrire les caractéristiques d'un produit, et passe par l'évaluation de descripteurs préalablement sélectionnés. Sherman et Schwartz ont ensuite adapté cette méthode à l'évaluation de produits cosmétiques (Sherman, 1971; Schwartz, 1975).

Dans le cadre de l'évaluation de produits cosmétiques, les sens les plus utilisés sont la vue, l'odorat et le toucher. La vue permet d'évaluer la brillance et la texture apparente, et l'odorat permet d'évaluer l'odeur des produits. Le toucher est un sens extrêmement développé. La peau possède principalement quatre types de récepteurs, qui réagissent à différents stimuli comme la pression, le toucher léger, l'étirement et les vibrations. Le toucher permet donc d'évaluer, par contact ou par palpation, différentes caractéristiques des produits comme l'épaisseur, la texture et la viscosité (toucher immédiat), ainsi que la facilité d'application et de pénétration (toucher à l'application).

Contrairement aux propriétés physicochimiques qui sont intrinsèques au produit, les perceptions sensorielles sont produites par le corps humain, et le plaisir est construit par le cerveau. L'analyse sensorielle mesure ainsi l'interaction produit-sujet. Le panel est donc l'instrument de mesure qui permet d'évaluer les propriétés sensorielles définies. Bien que les techniques de caractérisation instrumentale de la texture permettent de prédire certains descripteurs, la mise en place de ces analyses sensorielles reste indispensable.

Les protocoles d'analyse sensorielle répondent à des normes spécifiques mises en place par l'AFNOR (Association Française de NORmalisation). Il existe trois catégories de tests sensoriels, que l'on peut mettre en place selon l'objectif de l'analyse (Pensé-Lhéritier, 2008):

- Les tests **hédoniques** évaluent l'appréciation (caractère plaisant ou déplaisant) des évaluateurs,
- Les tests **discriminants** permettent de vérifier s'il existe des différences entre plusieurs produits,
- Les tests **descriptifs** servent à mesurer qualitativement et quantitativement des propriétés sensorielles définies.

C'est ce dernier type d'analyse descriptive qui a été mis en place, afin d'évaluer les propriétés applicatives des échantillons.

2. Analyse sensorielle descriptive

Au cours de ces travaux, des tests descriptifs ont été mis en place afin d'établir le profil conventionnel des échantillons évalués. Le profil conventionnel est basé sur la recherche et la quantification de descripteurs appropriés, permettant de décrire les échantillons avec un nombre de mots minimal et une efficacité maximale.

Pour cela, la méthode d'analyse SDA (Spectrum Descriptive Analysis) a été employée. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un vocabulaire précis permettant de fournir une description complète des propriétés sensorielles des échantillons (Gilbert, 2012). L'intensité de descripteurs détaillés est évaluée par rapport à des échelles absolues ou universelles. Ce type d'évaluation requiert un entraînement intensif et rigoureux des évaluateurs. Ces derniers sont familiarisés avec les descripteurs et leurs échelles d'évaluation au cours de séances d'entraînement. Les évaluateurs sont considérés comme experts par l'AFNOR, et sont capables de qualifier et de quantifier objectivement différentes grandeurs sensorielles.

L'objectif de notre étude était de déterminer si l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés physicochimiques des émulsions pouvait être perçu au moment de leur utilisation.

Pour cela, 8 descripteurs ont été choisis pour évaluer les propriétés tactiles et olfactives des émulsions, à différents moments de leur utilisation (*appearance*, *pick-up*, *rub-out* et *after feel*). Le vocabulaire utile, ainsi que les échelles d'évaluation ont été établis en amont. Un panel expert a été recruté.

Notre laboratoire étant expert en analyse sensorielle, il est doté d'une salle spécialisée dans laquelle la température et le taux d'humidité sont contrôlés afin de limiter les biais liés à l'environnement. Au cours d'une séance d'analyse, chaque évaluateur est placé dans une cabine individuelle. Les échantillons codés et mis en pots de 5 mL sont présentés aux évaluateurs dans un ordre aléatoire. Les descripteurs sont évalués indépendamment les uns des autres, lors de 10 séances distinctes. Au préalable, les évaluateurs suivent des séances d'entraînement, au cours desquelles ils évaluent les référents afin de se familiariser avec les protocoles et avec l'échelle de notation.

Les propriétés tactiles et olfactives évaluées sont définies dans les paragraphes suivants.

3. Propriétés sensorielles tactiles évaluées

Six descripteurs ont été choisis pour évaluer l'apparence ainsi que les propriétés tactiles des émulsions pendant les phases d'*appearance* et de *pick-up* (avant application), de *rub-out* (pendant application) et d'*after feel* (après application) (Schwartz, 1975). Les descripteurs choisis sont complémentaires à ceux évalués au cours des travaux de Terescenco sur des systèmes similaires (Terescenco, 2018).

3.1 Choix des descripteurs et recrutement des évaluateurs

Un test descriptif a été mis en place pour établir le profil sensoriel des échantillons, à partir de l'évaluation de 6 descripteurs. Chaque descripteur correspond à une propriété sensorielle, dont l'intensité est évaluée par les évaluateurs à l'aide d'une échelle de notation (de 0 à 7). Les définitions des descripteurs évalués sont présentées dans le **Tableau 10**. Des produits de référence ont été testés et sélectionnés pour expliciter certaines notes sur les échelles, afin de faciliter l'évaluation des évaluateurs. Seule l'échelle pour la notation de la douceur a été laissée libre, s'agissant d'un descripteur plutôt hédonique.

Un panel expert, composé de 15 femmes âgées de 22 à 60 ans, formées et entraînées à l'évaluation de propriétés sensorielles tactiles et olfactives, a été recruté pour participer à cette étude. Des séances d'entraînement ont été mises en place avant de commencer l'étude, pour permettre aux sujets de se familiariser avec l'évaluation des descripteurs.

Les 12 émulsions suivantes ont été évaluées :

- Auto-émulsions : Témoin (0% parfum)
Parfumée (1% APE, LNL ou LMN)
- Émulsions phytosqualane : Témoin (0% parfum)
Parfumée (1% APE, LNL ou LMN)
- Émulsions caprylic/capric triglycéride : Témoin (0% parfum)
Parfumée (1% APE, LNL ou LMN)

Les protocoles d'évaluation des différents descripteurs sont présentés dans le paragraphe suivant.

Tableau 10. Définition et évaluation des descripteurs tactiles étudiés

Descripteur	Définition	Note sur l'échelle	Produit référent
Intégrité de forme (<i>Appearance</i>)	Aptitude du produit à conserver sa forme initiale après 10 s	2 5 7	Lait démaquillant sensitive – Cosmia Crème main protectrice anti-dessèchement – Mixa Crème – Nivea
Force de compression (<i>Pick-up</i>)	Force requise pour comprimer le produit entre le pouce et l'index	0 3 6	Eau Crème main protectrice anti-dessèchement – Mixa Care crème nourrissante – Nivea
Difficulté d'étalement (<i>Rub-out</i>)	Force requise pour étaler le produit sur la peau	3 4,5 6	Crème main protectrice anti-dessèchement – Mixa Care crème nourrissante – Nivea Crème – Nivea
Brillant (<i>After feel</i>)	Quantité de lumière réfléchie par la peau après application	0 3 6	Peau nue Care crème nourrissante – Nivea Crème – Nivea
Collant (<i>After feel</i>)	Force requise pour décoller la paume de la main en contact avec le produit	0 3 7	Peau nue Lait démaquillant sensitive – Cosmia Gel pour cheveux Out of bed - L'Oréal
Douceur (<i>After feel</i>)	Facilité à faire glisser le doigt sur le produit	Échelle libre	

3.2 Protocoles d'évaluation des échantillons

Il est important de définir avec précision les protocoles d'évaluation des descripteurs, afin de limiter la variabilité des réponses et d'obtenir un profil sensoriel fiable. Afin d'étudier l'éventuelle influence cognitive du parfum sur la notation, les descripteurs *force de compression*, *difficulté d'étalement*, *brillant*, *collant* et *douceur* ont été évalués par les évaluateurs portant un pince-nez (1^{ère} répétition) ou non (2^{ème} répétition). Les protocoles d'évaluation sont décrits ci-après.

3.2.1 Protocole d'évaluation du descripteur *Intégrité de la Forme*

« A l'aide d'une micropipette, prélevez 200 µL de produit et essuyez le surplus présent sur l'embout. Déposez-le lentement au centre d'une coupelle en plastique noire en effectuant un

mouvement de spirale. Regardez attentivement la forme du produit au moment du dépôt et son évolution pendant 10 secondes. Évaluez alors l'Intégrité de la forme entre 0 et 7 (demi-points autorisés), en vous aidant de l'échelle illustrée par la **Figure 39** ci-dessous : »

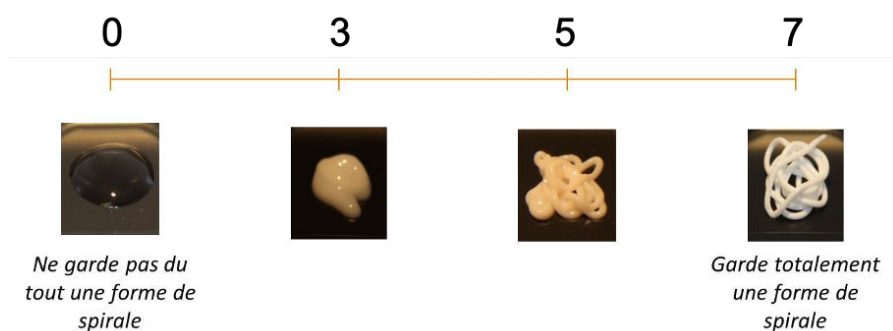


Figure 39. Échelle d'évaluation de l'Intégrité de la forme

3.2.2 Protocole d'évaluation du descripteur **Force de compression**

« A l'aide d'une micropipette, prélevez 100 μL de produit. Essayez le surplus présent sur l'embout et déposez le produit sur la pulpe de votre pouce, mis horizontalement. En fermant les yeux, compressez le produit lentement entre le pouce et l'index. Évaluez alors la force nécessaire pour comprimer le produit, entre 0 (force requise nulle) et 7 (force requise très importante). Les demi-points sont autorisés. »

3.2.3 Protocole d'évaluation du descripteur **Difficulté d'étalement**

« En utilisant un crayon pour la peau, tracez 2 traits sur la face interne de l'avant-bras à 6 et 12 cm de la pliure du coude. A l'aide d'une micropipette, prélevez 50 μL de produit, essayez le surplus présent sur l'embout et déposez le produit sur le trait le plus proche du coude. Avec votre index, placé perpendiculairement à l'avant-bras, étalez lentement le produit du premier au second trait, en adaptant votre force de manière à ce que le produit atteigne le deuxième trait. Évaluez alors la force minimale requise pour étaler le produit entre les 2 traits, entre 0 (s'étale très facilement) et 7 (s'étale très difficilement). Les demi-points sont autorisés. »

Les descripteurs suivants (brillant, collant, douceur) sont évalués après application des échantillons sur la peau.

3.2.4 Protocole d'application des produits

« Lavez-vous les mains avec le gel hydro alcoolique à votre disposition. A l'aide du gabarit et du crayon pour la peau, tracez un cercle au centre du dos de votre mains. Prélevez 40 μL de produit, essayez le surplus présent sur l'embout et déposez le produit au centre du cercle. A l'aide de votre index, étalez l'échantillon à l'intérieur du cercle en effectuant 30 rotations à la

fréquence imposée par le métronome (90 BPM), en faisant une rotation par bip. Attendez une minute, puis évaluez à la suite les descripteurs brillant, collant puis douceur. Après évaluation, nettoyez vos mains au gel hydroalcoolique, puis rincez les à l'eau et séchez-les. Répétez ensuite l'opération pour évaluer l'échantillon suivant. »

3.2.5 Protocole d'évaluation du descripteur *Brillant*

« Une minute après l'application de l'échantillon, allumez la lampe torche à votre disposition et approchez-la à environ 10 cm du dos de votre main. Inclinez-la de manière à bien éclairer la zone où se trouve l'échantillon et évaluez la brillance, entre 0 (peau nue) et 7 (très brillant). Les demi-points sont autorisés. »

3.2.6 Protocole d'évaluation du descripteur *Collant*

« Après avoir évalué la brillance, pressez fortement la paume de la main sur la zone où le produit a été appliqué et décollez-la lentement. Répétez le mouvement 3 fois et évaluez le collant entre la paume et le dos de la main, entre 0 (peau nue) et 7 (très collant). Les demi-points sont autorisés. »

3.2.7 Protocole d'évaluation du descripteur *Douceur*

« Après avoir évalué le collant, passez votre index sur la zone où le produit a été appliqué et évaluez la douceur, entre 0 (peau nue) et 7 (très doux). Les demi-points sont autorisés. »

4. Propriétés sensorielles olfactives évaluées

L'analyse sensorielle olfactive est très utilisée dans le domaine agroalimentaire, pour évaluer la libération des molécules aromatiques contenues dans les aliments ou les boissons. Ce type d'évaluation a été adapté au domaine cosmétique, notamment en raison de l'impact décisif du parfum sur la décision d'achat et l'acceptation des produits par les consommateurs. Plusieurs grandeurs olfactives sont mesurables par un panel de sujets experts. Dans le cadre de notre analyse, les évaluateurs ont évalué l'intensité de l'odeur des échantillons.

4.1 Choix du descripteur

L'intensité odorante des 12 échantillons, dans le pot et après application sur la peau, a été évaluée par le même panel expert que celui recruté pour les analyses sensorielles tactiles. Pour cela, une échelle d'intensité odorante, constituée d'une série de 8 solutions de *n*-butanol (butyl alcohol, C₄H₁₀O) à différentes concentrations dans l'eau, a été établie. Cette méthode est

couramment employée pour définir les échelles d'intensité olfactives. Le *n*-butanol présente un seuil de détection faible (2-5 ppm), une odeur neutre d'un point de vue hédonique et présente l'avantage d'être perçue par une grande majorité des évaluateurs (peu d'anosmiques) (Moskowitz *et al.*, 1974). Chaque solution correspond à un niveau d'intensité de référence (voir l'échelle **Figure 40**), compris entre 0 et 7. L'évaluateur attribue une note correspondant au niveau d'intensité de l'échantillon, en se basant sur le niveau de *n*-butanol de la même intensité ou de l'intensité la plus proche.



Figure 40. Échelle d'évaluation de l'intensité odorante

Les concentrations en *n*-butanol dans l'eau des solutions de référence et leur niveau correspondant sont présentés dans le **Tableau 11** suivant.

Tableau 11. Échelle des solutions de *n*-butanol de référence utilisée pour évaluer l'intensité odorante

Niveau d'intensité	0	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg.L ⁻¹)	0	1	10	50	500	5 000	10 000	50 000

Les solutions ont été placées dans des flacons de 10 mL, marqués avec le niveau d'intensité correspondant à chacune. L'évaluation de l'intensité odorante se fait en sentant des mouillettes de papier trempées dans chaque solution. Avant chaque séance d'évaluation, le panel est invité à sentir toute l'échelle, puis il doit replacer un échantillon inconnu noté A d'intensité correspondant à un niveau de l'échelle afin de s'assurer qu'il l'a bien intégrée. Cette évaluation est délicate et nécessite un certain entraînement, il est donc important de s'assurer de la fiabilité des évaluateurs.

4.2 Protocole d'évaluation des échantillons

4.2.1 Évaluation de l'intensité odorante des échantillons *dans le pot*

« Sentez tous les niveaux de l'échelle *n*-butanol sur mouillette afin de vous familiariser avec. N'hésitez pas à prendre un temps de pause pour éviter de saturer. Sentez l'échantillon A et remplacez-le sur l'échelle. Puis, sentez le premier échantillon à même le pot en reniflant l'air au-dessus, juste après avoir ouvert le pot. Évaluez son intensité odorante sur l'échelle de *n*-butanol. Les demi-points sont autorisés. N'hésitez pas à prendre une pause avant de poursuivre

l'évaluation des autres échantillons pour éviter de saturer. Vous pouvez ressentir l'échelle de référence sur mouillette à tout moment. »

4.2.2 Évaluation de l'intensité odorante des échantillons *après application*

« Sentez tous les niveaux de l'échelle *n*-butanol sur mouillette afin de vous familiariser avec. N'hésitez pas à prendre un temps de pause pour éviter de saturer. Sentez l'échantillon A et replacez-le sur l'échelle. »

Les échantillons ont ensuite été appliqués selon le protocole décrit dans la partie précédente.

« Une minute après l'application, placez votre nez à 1 cm au-dessus de l'échantillon et évaluez son intensité odorante sur l'échelle de *n*-butanol. Les demi-points sont autorisés. »

Chapitre 5 : Traitement statistique des données

Comme mentionné dans les chapitres précédents, toutes les mesures de caractérisation ont été réalisées en triplicata, pour chaque échantillon. Pour chaque formulation, trois échantillons ont été formulés. Afin d'évaluer la représentativité des 9 valeurs obtenues pour chaque échantillon, la moyenne et l'écart-type ont été calculés à l'aide du logiciel Excel Office 2019 (Microsoft, USA) et les résultats sont exprimés ainsi : moyenne \pm écart-type.

En complément, des analyses de la variance (ANOVA) ont été utilisées pour déterminer la significativité de l'effet de différents facteurs sur chaque propriété physicochimique étudiée. Pour cela, le logiciel XLStat 2016 (Addinsoft, France) a été utilisé. Les données d'entrée d'une ANOVA sont :

- **Une variable dépendante** : c'est l'élément quantitatif qui est mesuré pour déterminer s'il est affecté par le(s) variable(s) indépendante(s) ;
- **Une/des variable(s) indépendante(s)** : ce sont le ou les éléments qualitatifs mesurés qui peuvent avoir un effet sur la variable dépendante. Dans la terminologie d'ANOVA, une variable indépendante est appelée un **facteur**. Le **niveau** désigne les différentes valeurs du facteur mesuré ;
- **Une hypothèse nulle (H_0)** selon laquelle la variance de la variable dépendante ne varie pas en fonction des modalités du ou des facteurs. Si l'hypothèse nulle ne peut être acceptée, il est possible de conclure que les facteurs influencent significativement les valeurs de la variable dépendante.

La mise en place d'une ANOVA requiert des hypothèses d'indépendance (chaque échantillon est indépendant des autres échantillons) et de normalité (les échantillons sont représentatifs d'une population normale).

Des ANOVA à deux facteurs ont été mises en place pour comparer l'effet de variables qualitatives (molécule parfumante, émollient) sur des variables réponses quantitatives (diamètre des gouttelettes, propriétés viscoélastiques, de texture et sensorielles). Pour cela, la population du test est divisée en plusieurs groupes, puis la moyenne de chaque groupe est calculée. Le résultat d'une ANOVA est la statistique F, qui compare la différence entre la variance à l'intérieur d'un groupe et entre les groupes, permettant de conclure si l'hypothèse nulle est soutenue ou rejetée. S'il existe une différence significative entre les groupes pour un risque α de 5%, H_0 est rejetée. Des tests de comparaisons multiples de Fisher ont également été utilisés pour rassembler en groupes les échantillons qui ne sont pas significativement différents entre eux.

Conclusion de la Partie 2 – Matériels et Méthodes

Dans cette partie, les matériels utilisés pour ce projet de thèse ainsi que leur intérêt pour notre projet, ont été décrits. La théorie sous-jacente et les propriétés ont été présentées. Les protocoles de préparation des systèmes ont également été détaillés. Autant que possible, des matières premières d'origine naturelle et à l'innocuité avérée ont été choisies pour la formulation des 15 émulsions étudiées.

Dans un second temps, les méthodes de caractérisation des systèmes, leur principe de fonctionnement et les protocoles mis en place afin de répondre aux objectifs de cette thèse ont été rapportés.

Premièrement, la méthodologie permettant d'étudier les **interactions molécules parfumantes (MP) - matrices** a été décrite. Ces interactions déterminent la localisation et la rétention des MP dans les émulsions. Des mesures de tensiométrie et de libération des molécules parfumantes en solution dans des phases aqueuses et grasses modèles a permis d'appréhender leur comportement dans des systèmes émulsionnés.

La méthodologie permettant d'étudier l'**impact des molécules parfumantes sur les propriétés physicochimiques des émulsions lamellaires** cosmétiques a ensuite été établie. Pour cela, différents systèmes émulsionnés modèles ont été formulés, en utilisant un APG/AG comme tensioactif. Des auto-émulsions (ne contenant pas d'émollient), témoin ou parfumées (MP introduite seule à 1%), ont d'abord été étudiées. Pour cela, la microstructure, ainsi que les propriétés thermiques, rhéologiques et de texture des auto-émulsions ont été caractérisées. Les échantillons ont également été évalués lors de séances d'analyse sensorielle par un panel expert, afin de caractériser l'effet du parfum sur la perception des propriétés tactiles et olfactives des émulsions. Cette étape avait pour but de comprendre au mieux l'impact des molécules parfumantes sur les propriétés de systèmes simples. Les auto-émulsions ont donc été choisies afin d'exacerber les interactions entre les MP et le réseau lamellaire, tout en s'affranchissant de l'effet de l'émollient.

Puis, des émulsions contenant un émollient apolaire (phytosqualane, SQUA) ou polaire (caprylic/capric triglycéride, CCT), témoins ou parfumées (MP introduite seule à 1%), ont été formulées et caractérisées en suivant la même méthodologie. Cette étape a permis d'étudier l'effet de l'ajout de phase grasse et de la structure de la matrice de l'émulsion sur la localisation et la libération des MP.

Finalement, les MP ont été introduites en mélange équimassique dans les trois systèmes émulsionnés mentionnés précédemment (auto-émulsions, émulsions SQUA et émulsions CCT). Cette étape avait pour objectif d'étudier l'effet des odorants en mélange, pour se rapprocher de l'effet de parfums commerciaux composés de plusieurs dizaines de molécules parfumantes.

Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante. Dans les deux premiers chapitres, l'effet des molécules parfumantes choisies sur les propriétés physicochimiques des auto-émulsions sera discuté. Dans le troisième chapitre, l'effet de la complexification des formulations (ajout d'émollient, mélange de molécules parfumantes) sera présenté.





Partie 3 : Résultats et discussion



|

Introduction

La partie suivante de ce manuscrit a pour objectif de présenter et de discuter les résultats obtenus au cours de ces trois années de thèse. A travers les quatre chapitres de cette partie, nous apporterons des réponses aux questions soulevées à l'issue de la Partie 1 – Etat de l'art, afin de répondre aux objectifs de ce projet de thèse.

Le premier chapitre a pour objectif de présenter l'effet du linalol (LNL) sur les propriétés physicochimiques et sensorielles des émulsions lamellaires. Le linalol a été choisi car présent dans de nombreuses huiles essentielles, c'est un constituant incontournable des parfums. De plus, au vu de son caractère amphiphile, ce dernier représente une molécule modèle intéressante. En effet, de nombreuses molécules odorantes présentent des propriétés amphiphiles et volatiles, qui leur permettent de s'adsorber et de s'évaporer des interfaces. La structure des émulsions peut se voir ainsi perturbée, impactant également leurs propriétés rhéologiques et applicatives. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication, soumise dans le journal *Food Hydrocolloids*. Les résultats de manipulations complémentaires sur la stabilité thermique et les propriétés sensorielles des auto-émulsions contenant du linalol seront également présentés et discutés.

Le deuxième chapitre concerne l'effet de l'ajout de l'alcool phényléthylique (APE) et du limonène (LMN), des molécules parfumantes non amphiphiles, choisies pour leur lipophilie différente. Les conclusions quant à leur distribution dans les émulsions ainsi que leurs effets sur la microstructure, les propriétés rhéologiques et applicatives des émulsions seront présentées.

Les deux derniers chapitres portent sur l'effet de la complexification de la formulation des émulsions lamellaires. Dans le chapitre 3, l'effet des trois molécules parfumantes (APE, LNL et LMN) introduites dans des émulsions contenant une phase grasse plus ou moins polaire (CCT ou phytosqualane) sera étudié.

Finalement, dans le quatrième chapitre, les molécules parfumantes seront introduites en mélange équimassique (33% APE, 33% LNL, 33% LMN) dans des auto-émulsions, puis dans des émulsions contenant une phase grasse. L'objectif est d'étudier des formulations se rapprochant davantage des produits commerciaux.

Chapitre 1 : Effet de l'ajout d'une molécule parfumante amphiphile – exemple du linalol

Ce premier chapitre a pour objectif l'étude de l'effet de la présence d'une molécule parfumante amphiphile sur les propriétés physicochimiques d'émulsions lamellaires modèles. De nombreuses molécules, utilisées dans les arômes et les parfums, sont amphiphiles et volatiles. Du fait de ces propriétés, elles présentent une activité de surface importante, et sont donc capables de s'adsorber aux interfaces avant de s'évaporer. Elles peuvent alors entrer en compétition avec les tensioactifs, affectant l'organisation moléculaire ainsi que les propriétés rhéologiques et de texture des émulsions.

Notre publication, étudiant l'effet du linalol sur la microstructure et les propriétés applicatives des auto-émulsions lamellaires modèles, fait office de première partie pour ce chapitre et comme nous allons le voir, atteste de cette propriété de compétition. La seconde partie rassemble les résultats de manipulations visant à étudier l'effet du linalol sur la stabilité thermique et les propriétés sensorielles des émulsions.

1. Effet du linalol sur les auto-émulsions lamellaires, de leur organisation moléculaire à leurs propriétés organoleptiques

Cette partie a fait l'objet d'une publication intitulée « *Effect of linalool on lamellar-structured emulsions: from molecular organization to organoleptic properties* », soumise dans le journal Food Hydrocolloids.

Les émulsions cosmétiques sont des systèmes complexes car composés de nombreux ingrédients, et thermodynamiquement instables. Leur stabilité dans le temps est assurée par les tensioactifs, qui jouent donc un rôle fondamental dans la structuration des émulsions. Les tensioactifs de type APG/AG sont constitués du produit d'acétalisation entre un alcool gras à longue chaîne et une tête hydrophile dérivée de sucre, et d'un excès d'alcool gras. A partir d'une certaine concentration, ils forment des phases lamellaires cristallines qui structurent les émulsions.

Lorsqu'un parfum est ajouté dans un produit cosmétique, les différentes molécules odorantes qui le composent interagissent avec les ingrédients de la formulation, en fonction de leur structure et de leurs propriétés physicochimiques. Les odorants amphiphiles, comme le linalol, sont susceptibles d'entrer en compétition avec les tensioactifs. Or, la microstructure des émulsions lamellaires est étroitement liée à leurs propriétés rhéologiques et applicatives.

L'objectif de cet article était donc d'étudier le comportement d'un amphiphile modèle, le linalol, introduit dans une émulsion lamellaire. Pour cela, le comportement du linalol en solution a d'abord été étudié, afin de caractériser son activité de surface. Puis, le linalol a été ajouté dans des auto-émulsions lamellaires composées d'eau, d'un tensioactif APG/AG et d'un conservateur. L'organisation moléculaire de ces émulsions (témoin ou parfumée) a été investiguée par microscopie optique, diffusion statique de la lumière (SLS) et diffraction des rayons X. Le comportement rhéologique des émulsions, ainsi que certaines de leurs propriétés texturales et sensorielles, ont été déterminés. Finalement, l'étude de la libération du linalol introduit dans différents systèmes a permis d'étudier ses interactions avec les ingrédients de la matrice cosmétique, permettant de prédire sa localisation en émulsion.

Effect of linalool on lamellar-structured emulsions: from molecular organization to organoleptic properties

Charlotte Dallay¹, Catherine Malhiac¹, Benoit Duchemin², Géraldine Savary¹, Céline Picard^{1*}

¹Université Le Havre Normandie, Normandie Univ, URCOM UR 3221, 76600 Le Havre, France

²Université Le Havre Normandie, CNRS, Normandie Univ, LOMC UMR 6294, 76600 Le Havre, France

*Céline Picard, 25 rue Philippe Lebon 76063 Le Havre cedex, +33(0)232744394, celine.picard@univ-lehavre.fr

Abstract

An original approach has been developed to investigate the behavior of linalool, a volatile compound widely used in the flavor and fragrance industry, incorporated in a model lamellar emulsion stabilized by an alkyl polyglucoside (APG). The surface activity of amphiphilic linalool was first studied in aqueous solutions, to predict its partition in multiphase colloidal systems. Interactions between linalool and the other ingredients of the emulsion matrix were investigated by means of headspace gas chromatography (HS-GC) analyses. The effect of linalool on the molecular organization of lamellar emulsions was evidenced by combined microscopic observations, static light scattering (SLS) and X-ray diffraction measurements. As microstructure and rheological properties are closely linked, the viscoelastic properties of the samples were also investigated. Finally, some textural and sensorial properties of emulsions were evaluated and showed that the effect of linalool on the microstructure of the samples could be perceived at the macroscopic scale, on their organoleptic properties. Our original approach could be used as a powerful tool for the future development of flavoured or fragranced emulsions.

Keywords

Alkyl polyglucosides, lamellar emulsions, linalool, structural organization, viscoelastic properties, organoleptic properties.

Introduction

Emulsions are very versatile colloidal systems, used in many applied domains such as foods, pharmaceuticals and cosmetics. Emulsions are thermodynamically unstable because of the positive free energy required to increase the surface area between the oil and water phases (van Ruth *et al.*, 2002). They tend to revert back to the individual water and oil phases with

time. To form emulsions that are kinetically stable for a reasonable period of time, surfactants must be added prior to homogenisation. The growing health and environmental concerns about most conventional surfactants, decried for their irritancy and ecotoxicity, trigger an interest in new natural, mild surfactants. Sugar-derived esters have rapidly emerged as potential candidates to replace conventional surfactants due to their good performance, health and environmental compatibility. They are described as very mild with regard to their dermatological properties and are approved as food additives in many countries. As a consequence, they seem to be promising raw materials for novel food and cosmetic formulations (Rao and McClements, 2011; Neta, Teixeira and Rodrigues, 2015). Alkyl polyglucosides (APGs) are non-ionic, glucose-derived surfactants, able to form lamellar phases (Savic *et al.*, 2011). Lamellar phases mimic the structure of the corneocytes within the stratum corneum (SC) thus resulting in high skin compatibility, low irritancy and skin barrier improvement (Savic *et al.*, 2011). Furthermore, the hydrophilic sugar head moiety of APGs contains several free hydroxyl groups which are able to bind with water. This so-called interlamellar “depot” water contributes to enhanced moisturization and active encapsulation potentials (Savic *et al.*, 2005), thus having an impact on skin permeability and penetration potential of drugs and cosmetics (Savic *et al.*, 2006, 2009; Lukic, Pantelic, *et al.*, 2013). For these reasons, lamellar-structured emulsions are widely used in the cosmetic field. In the food industry, especially in baked goods, lamellar gel phases are used to increase volume and aeration thus reducing the dough stickiness, help stabilize foams and improve texture and shelf life of starch-containing products (Neta, Teixeira and Rodrigues, 2015; Wang and Marangoni, 2016). The semi-solid texture of the lamellar gel phase also allows its application as low fat shortening.

Food and cosmetic emulsions are very complex systems, as they contain many ingredients to provide the desired organoleptic properties of the final product, such as texture or smell. Aroma and odorant compounds are characterized by a low molecular weight (< 400 Da), a relatively poor solubility in water and high vapour pressure, allowing them to be released to the gas phase and perceived by the olfactory system (Paravisini and Guichard, 2016). When present in emulsions, they are known to interact with specific ingredients of the matrix, affecting the perceived applicative properties such as aroma perception (Jouquand *et al.*, 2008; Savary *et al.*, 2010) and texture (Pangborn and Szczesniak, 1974; Saint-Eve *et al.*, 2006; Tournier, Sulmont-Rossé and Guichard, 2007). Based on their structure and physicochemical properties, attempts have been made to understand and predict interactions between odorant compounds and non-volatile constituents of model food (Salvador *et al.*, 1994; Kayali, Heisig and Friberg, 1997; Relkin, Fabre and Guichard, 2004; Arancibia *et al.*, 2011; Dadali and

Elmaci, 2020b) and cosmetic (Vona, Friberg and Brin, 1998; Kayali, Khan and Lindman, 2006; Herman, 2006; Kayali, Qamhieh and Lindman, 2006; Lukowicz *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2000) systems. Zhang *et al.* (Zhang *et al.*, 2000) studied the effect of fragrance molecules (limonene and phenylethyl alcohol) on the microstructure and stability of model water/surfactant/fragrance systems containing liquid crystal phases. They reported that changes in the fragrance/surfactant ratio led to liquid crystal phase transitions, altering the stability of the systems. Intermolecular interactions between surfactants and fragrance molecules were evidenced, depending on their chemical structure and properties. Aliphatic compounds such as limonene tend to solubilize into lamellar phases, between the two layers of surfactants, whereas aromatic polar compounds like phenylethyl alcohol tend to solubilize in the continuous water phase and bind with the polar heads of the surfactants. The interfacial activity of volatile amphiphiles such as odorant and aromatic molecules has recently been considered as a powerful tool to apprehend these surfactant/fragrance interactions. Monoterpene alcohols such as linalool were found to exhibit a high surface activity and fast adsorbing behavior, conferring them a high potential as a cosurfactant in dynamic processes (Tsarkova and Gurkov, 2022). However, data on the individual interfacial activity of most amphiphilic fragrance molecules are not readily available, as research in this field is in its infancy. Although consideration of the interfacial behavior seems essential for understanding interfacial phenomena and processes involving volatile amphiphiles, such as emulsion preparation, this parameter is absent from most studies dealing with the impact of aroma molecules and odorants on the molecular organization of model systems. Furthermore, the comprehension of the effects of amphiphile odorant molecules on the microstructure of complex matrices and on the perception of their organoleptic properties is hardly ever addressed.

The objective of this study was to investigate the influence of linalool, a monoterpene alcohol naturally occurring in many aromatic plants and widely used in the flavor and fragrance industry, on the microstructural organization and organoleptic properties of lamellar-structured emulsions. First, we measured the surface tension of aqueous solutions of linalool under equilibrium using the Du Noüy ring method, to assess and document its interfacial activity. Then, we prepared model lamellar emulsions using an alkyl polyglucoside (APG)/fatty alcohol (FA) mix as the surfactant. C₁₆/C₁₈ cetearyl glucoside/cetearyl alcohol, recently approved by the FDA (Food and Drug Administration), was chosen as the surfactant for its dermatological, toxicological, mildness and high compatibility with the skin (Geetha and Tyagi, 2012) and for its ability to form lamellar phases (Savic *et al.*, 2011). In previous studies, our team was able to control the formation of lamellar phases in such systems (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Through a combined approach of Wide-Angle X-Ray Diffraction (WAXD) and viscoelastic

analyses correlated with specific tests modelling application on the skin surface, we highlighted a link between emulsion composition, microstructure and type of lamellae with its texture and applicative properties. In the present study, we formulated model lamellar cosmetic emulsions containing linalool, and characterized them at different scales to investigate the effect of amphiphile odorants on the microstructural organization and applicative properties of emulsions such as texture, ease of spreading on skin and perception of fragrance released after application on skin.

1. Materials and methods

1.1 Materials

C₁₆/C₁₈ APG/FA, namely cetearyl alcohol and cetearyl glucoside mixture (Montanov 68 MB) was provided by SEPPIC, France and used as the emulsifier. Linalool (> 97% purity) was purchased from Merck, Germany. Phenoxyethanol and Methylparaben and Butylparaben and Propylparaben mixture (Sepicide HB) was provided by SEPPIC, France and used as the preservative. Ultra-pure water was used to prepare all the solutions and emulsions. Cis-9-octadécène-1-ol (INCI: oleyl alcohol) was purchased from Merck, Germany. It was selected for its chemical structure and log P value, which are very close to those of cetearyl alcohol used as the oil phase in the emulsions.

1.2 Preparation of aqueous solutions of linalool

Aqueous solutions of linalool at different concentrations (ranging from 0,435 to 1305 mg.L⁻¹) were prepared by weighing linalool into volumetric flasks of 100 mL, 50 mL or 25 mL and completing with ultra-pure water. Manual agitation was performed to achieve solubilization of linalool.

1.3 Surface tension measurements

Surface tension of linalool solutions of concentration ranging from 0,435 to 1305 mg.L⁻¹ was measured under equilibrium using a K11 Tensiometer (Krüss, Germany), equipped with a platinum Du Noüy ring (RI02, 9,7 mm diameter, Krüss, Germany). A sufficient volume of solution was poured in a crystallizer to ensure the preconized minimal height of the liquid, to avoid edge effect and make a correct surface tension measurement. The surface tension was first measured over time to evaluate the potential evaporation of linalool, but it was found to be negligible during the experiment. Nevertheless, the aqueous solutions were prepared prior to

each measurement to avoid evaporation of linalool. Then, all the measurements were carried out under equilibrium.

1.4 Formulation of lamellar emulsions

The formulation and characterization protocols were adapted from the previous work of our team on the study of model oil-in-water (O/W) lamellar emulsions (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Emulsions were formulated using 10% APG/FA mixture as the emulsifier, 1% linalool, 1% preservative and q.s.p ultra-pure water. In these systems, the FA from the surfactant plays the role of the dispersed oil phase; such systems are called “auto-emulsions”. Control non-fragranced emulsions were also formulated. Relatively high percentages of surfactant and fragrance were used to emphasize the interactions between fragrance molecules and emulsion matrices.

Emulsions were prepared by heating separately the oil and water phases up to 85°C under mechanical stirring (250 rpm). The oil phase was then added to the water phase under mechanical stirring (250 rpm), and the mixture was homogenized at 10 000 rpm for one minute using a T25 digital Ultra-Turrax (IKA, Freiburg, Germany). Next, the mixture was cooled down to 30°C under mechanical stirring (450 rpm) using a Turbotest (Rayneri, VMI Mixing, France), then linalool and preservative were added. Samples were left at room temperature for 48h as the lamellar network needs some time to get structured, then they were stored at 4°C to inhibit destabilization.

1.5 Optical microscopy

Emulsions microstructure was investigated using a light photomicroscope (ECLIPSE Ni-U, Nikon, USA) equipped with a camera, under bright light then under polarized light using cross-polarizers to visualize the presence of lamellar liquid crystalline phases. Indeed, the semi-crystalline nature of lamellar phases is responsible for their birefringent properties, allowing the observation of Maltese crosses under polarized light. A volume of 3 μ L of sample was deposited onto a glass microscope slide and then covered with a cover slip. The acquired images were analysed using the associated Nikon software (NIS Element Viewer, Nikon).

1.6 Particle size analysis

The droplet size distribution of emulsions was determined by static light scattering (SLS) using a laser diffraction particle size analyser SALD-7500 nano (Shimadzu, Japan) equipped with a violet semiconductor laser (405 nm) and a reverse Fourier optical system. The samples were

diluted in deionized water prior to measurement to achieve the adsorption parameter equal to 0,2. When introduced in the batch cell, samples were stirred during measurements to ensure homogeneity. The measurements were carried out in triplicate. Wind SALD II-7500 software (Shimadzu, Japan) was used to analyse data.

1.7 Rheological properties

Rheological properties of emulsions were determined by dynamic oscillatory measurements, using a controlled stress rheometer (HR1, TA Instruments, USA). The measurements were performed at 25°C using a cone-plate aluminium geometry with a 40 mm diameter, a cone angle of 2°00'18" and a gap of 54 µm. Once loaded, samples were left at rest for 120 s prior to measurement to let them recover from the shear endured during the sampling and loading. Amplitude sweeps were conducted at 1 Hz with increasing amplitude strain from 0,01% to 100%, to determine samples linear viscoelastic region. Frequency sweep ramp was then performed from 0,01 to 10 Hz at a fixed strain of 0,1% comprised in the linear viscoelastic region of the samples. Storage (G') and loss (G'') moduli were recorded to characterize viscoelastic properties of emulsions. All measurements were carried out in triplicate. TRIOS software (HR1, TA Instruments, USA) was used to analyse data.

1.8 Headspace gas chromatography

During sample preparation, 2 mL of sample were taken using a Microman® pipette (Gilson, France) and added to sealed glass vials and incubated for 2 to 60 minutes at 32°C in the incubator of an automatic headspace sampler CombiPal (CTC Analytics, Switzerland). The incubation temperature (32°C) is close to the skin surface temperature and was chosen to mimic topical applications. A volume of 1 mL of headspace was automatically collected with a preheated gas-tight Hamilton syringe (Hamilton Company, USA), and analysed on a Varian CP3800 gas chromatograph (Varian Inc., USA) using a flame-ionization detector (FID). The samples were injected in split mode (ratio 25:1) in a split/splitless injector set at 250°C, onto a ZB-5MS (30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness, Zebron) capillary column with helium carrier gas at a constant flow rate of 1 mL/min. The separation program consisted in maintaining the oven at 80°C for 2 minutes, then the temperature was increased to 200°C at a rate of 10°C/min, and to 280°C at a rate of 20°C/min. The detector temperature was set at 250°C and the flame was supplied with a 250 mL.min⁻¹ flow of air and a 25 mL.min⁻¹ flow of dihydrogen. The total program lasted for 21 minutes and enabled clear separation of linalool from other sample ingredients. The peak areas were determined by automatic integration using the Varian STAR software.

1.9 Instrumental characterization of texture

The consistency and firmness of emulsions were analysed by carrying out penetration tests, using a texture analyser TA.XT Plus (Stable Micro Systems, UK). Penetration tests were conducted at room temperature, using a cylindrical P/0.5R probe (12,7 mm diameter). The probe penetrated the samples loaded in 250 mL containers, at a constant speed of 1mm/s to a depth of 10 mm before returning to its start position. For each test, the curve force = $f(\text{time})$ was recorded, and several parameters were collected: the maximum penetration force F_{max} (g) and the penetration area A_+ (g.s) corresponding to the compression/penetration work.

1.10 Wide-Angle X-Ray Diffraction (WAXD)

Samples were analyzed in reflection mode by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical Xpert Powder diffractometer (PANalytical B.V., The Netherlands) with a CoK_α ($\lambda=1.7902 \text{ \AA}$) monochromatic radiation source; operating voltage and current were maintained at 40 kV and 40 mA, respectively. A 20mm mask was used. The detector was a linear PIXcel1D detector. Data were acquired by 0.1° steps for 2θ values ranging from 2 to 40° . Specific sample holders were filled with the emulsions and carefully sealed with kapton foils. The raw materials were also analyzed and the diffractogram of water was subtracted from that of the emulsions. The surfactant was grinded and turned into a tablet prior to measurement. The interlayer spacings were calculated from diffraction angle theta (θ) according to Bragg's law.

1.11 Sensory analyses

Sensory analyses were carried out to evaluate the spreading properties of emulsions, and the olfactive intensity of aqueous solutions and emulsions containing linalool. Each of these three attributes was evaluated separately. The panel consisted of fifteen female volunteers, aged from 22 to 60 years. This study and the protocols were approved by the Ethics Committee of Le Havre University. Samples were labelled with three-digit random numbers and were randomly presented to the trained assessors. **Difficulty of spreading** was evaluated as the force required to spread emulsions on the skin over a fixed distance. It was assessed on the internal side of the forearm according to well-defined procedures as described hereafter. Prior to and between each sample test, the assessors cleaned the skin of their forearms with hand sanitizer and dried it carefully. Then, they deposited 50 μL of sample using a Microman® pipette (Gilson, France), and spread it once using their index finger over a distance of 6 cm. They evaluated the force required and attributed a score between 0 and 7, the lowest level corresponding to a low difficulty of spreading (required force is minimum) and the highest level corresponding to a great difficulty of spreading (required force is high). To help evaluation,

references were given for scores 3 (Crème mains Protectrice Anti-dessèchement, Mixa, France), 4.5 (Care Creme Nourissante, Nivea, Germany) and 6 (Creme, Nivea, Germany). Assessors were allowed to report a half value between two reference levels. **The olfactory intensity** was measured by using a widely accepted n-butanol (butyl alcohol, C₄H₁₀O) reference scale. **Table 1** lists the scale developed to evaluate the intensity of a series of eight n-butanol aqueous solutions of concentrations ranging from 0 to 50 000 mg.L⁻¹. By comparing the olfactory intensity of the sample to the reference scale, the assessors assigned an intensity level between 0 and 7 to the sample based on the n-butanol level of the same intensity or closest intensity. Assessors were allowed to report a half value between two reference levels.

Table 1. n-butanol reference scale used to evaluate the olfactory intensity of linalool solutions and emulsions

Level	0	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg.L ⁻¹)	0	1	10	50	500	5 000	10 000	50 000

1.12 Statistical analysis

Three replicates were conducted for all the measurements, and experimental results were expressed as mean ± standard deviation. A one-way analysis of variance (ANOVA) was applied to particle size distribution, rheology, texture analysis and sensory analyses data to determine the discriminating attributes and to investigate the effect of linalool on these parameters. When significant differences existed between products (P < 0,05), Fisher multiple comparison test was applied to highlight different groups of samples. The statistical analyses of collected data were performed using XLStat software (Addinsoft, France).

2. Results and Discussion

2.1 Behaviour of linalool in aqueous solution

The surface tension of aqueous solutions of linalool at different concentrations was measured under equilibrium using a tensiometer equipped with a Du Noüy ring (**Figure 1**). The surface tension was found to decrease even at low concentration of linalool, until reaching a plateau value ($\gamma = 26,87 \pm 0,98 \text{ mN.m}^{-1}$) after a critical concentration of linalool $C^* \approx 230 \text{ mg.L}^{-1}$. The surface activity of volatile amphiphiles such as linalool has only been studied very recently. Amphiphile alcohols, aldehydes, terpenes, aromatics and alkanes present in the composition of aromas, perfumes and essential oils were found to diffuse from aqueous solutions and

adsorb at interfaces within the time scales of milliseconds, which is much faster than conventionally used surfactants (Tchakalova and Fieber, 2012; Goussard *et al.*, 2017; Lewandowski and Szymczyk, 2019; Soboleva *et al.*, 2019, 2022; Soboleva and Tsarkova, 2020; Danov *et al.*, 2021; Kudla, Gutmann and Tsarkova, 2021; Tsarkova and Gurkov, 2022). This is consistent with our results, showing that linalool exhibits an amphiphilic behavior allowing it to adsorb at the air/water interface, which was natural to expect regarding its physicochemical and structural properties (**Table 2**). Indeed, Tsarkova and Gurkov (Tsarkova and Gurkov, 2022) recently identified empirical criteria correlated with high interfacial activity, such as low molecular weight (150-200 g.mol⁻¹), limited solubility in water, i.e. certain range of log P, and a low vapor pressure. In term of interfacial solubility, volatile amphiphiles can be classified according to their chemical functionalities, following the order alcohols > aldehydes > terpenes > aromatics > alkanes (Tchakalova and Fieber, 2012). As a monoterpene alcohol, linalool ticks all the cases, and was found to exhibit higher surface activity than other amphiphile odorants, as evidenced by a faster and more effective decrease of the surface tension (Soboleva *et al.*, 2019; Kudla, Gutmann and Tsarkova, 2021).

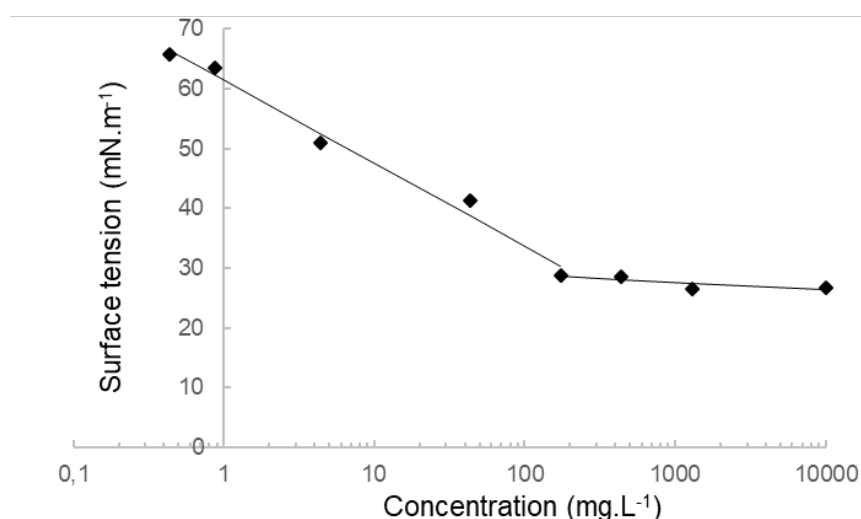


Figure 1. Surface tension of aqueous solutions of linalool

Table 2. Physicochemical parameters of linalool

Name (CAS)	Formula	MW (g.mol ⁻¹)	Log P	Saturated vapor pressure (25°C) (Pa)	Solubility in water (25°C) (g.L ⁻¹)	γ_{exp} (mN.m ⁻¹)	Chemical structure
Linalool (78-70-6)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,3	2,97	21	1,59	26,59 ± 0,25	

The fast and effective adsorption of linalool at the air/water interface could be explained by its mesoscale solubility in aqueous solutions. Rak and Sedlak (Rak and Sedlák, 2019) showed that organic liquids with $\log P$ in the range $3 < \log P < 6$ tend to form spherical meso-aggregates in aqueous solutions. The presence of such aggregates is indicated by the minimum value of surface tension reached after a critical concentration of linalool $C^* \approx 230 \text{ mg.L}^{-1}$ (**Figure 1**), indicating its limit of molecular solubility in water. It is interesting to note that this concentration is below the solubility limit of linalool in water, which is 1589 mg.L^{-1} at 25°C . Kudla et al (Kudla, Gutmann and Tsarkova, 2021) suggested that these aggregates provide a high local concentration of the solute in the vicinity of the interface, increasing its diffusion coefficient and rate of adsorption.

Because of its high surface activity and end hydroxyl group, linalool could behave as a lipophilic linker or even as a cosurfactant and penetrate into the palisade layer of surfactants when introduced in complex systems (Tchakalova and Fieber, 2012; Kanei, Tamura and Kunieda, 1999). Addition of linalool could affect the physicochemical properties and macroscopic appearance of a formulation, even at quite low concentrations. This question is addressed in the following part of this study, for model cosmetic emulsions structured by lamellar phases.

2.2 Behaviour of linalool in emulsion

To that purpose, emulsions containing lamellar phases were formulated using 10% of a C_{16}/C_{18} cetearyl glucoside/cetearyl alcohol mix as the surfactant, 0% (control) or 1% linalool, 1% preservative and q.s.p ultra-pure water according to the protocol given in **2.4**. In this case, the cetearyl alcohol present in the surfactant mix played the role of the dispersed oil phase. Emulsions were characterized in terms of microstructure, rheological and organoleptic properties (texture, spreading on skin and perception of fragrance released after application on skin).

2.2.1 Effect of linalool on emulsion microstructure

2.2.1.1 Optical microscopy and SLS

The description of the microscopic organization of emulsions is essential to study their microstructure. For that purpose, control and linalool emulsions were observed using optical microscopy under polarized light. Birefringent phases can be identified on the photomicrographs of the two samples (**Figure 2**), with Maltese cross patterns indicating the presence of liquid lamellar phases (L_α) (Eccleston *et al.*, 2000). Some remnants of lamellar gel

network surrounding the larger oil droplets, so-called “onion rings” can also be witnessed, showing the same stabilizing mechanism for both emulsions.

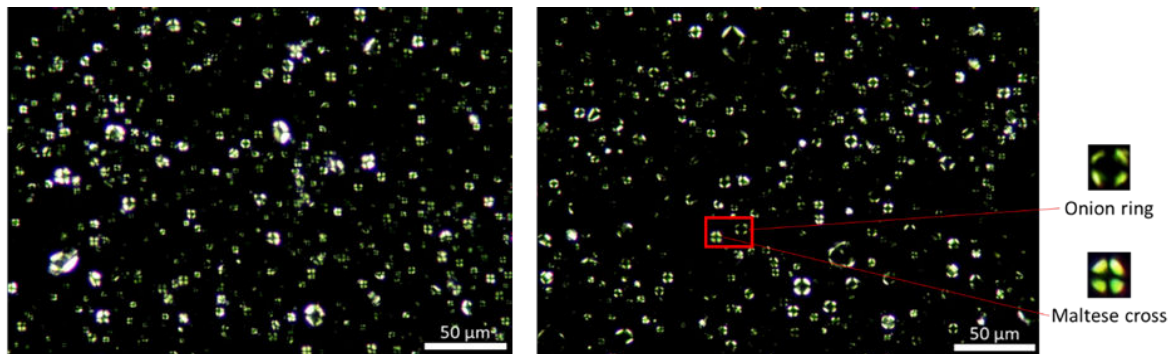


Figure 2. Polarized microscopy photographs of control (left) and linalool (right) emulsions

Lamellar O/W emulsions are complex systems containing four phases, namely continuous water phase (**Figure 3, a**), dispersed oil phase (**b**), hydrophilic gel phase (**c+d**) and lipophilic gel phase (**e**) (Junginger, 1984). The hydrophilic gel phase is composed of lamellar bilayers of surfactants and fatty alcohols (**c**), oriented so that the hydrophobic tails face each other, regularly spaced with interlamellar water layers (**d**) that bind with the polar heads of the surfactants and fatty alcohols. Lamellar phases also surround and stabilize the droplets of the dispersed oil phase (**b**), as seen on the micrographs (**Figure 2**). The interlamellar water phase is in equilibrium with the bulk water phase (**a**), together they form the continuous water phase. The excess fatty alcohols form semi-hydrate crystals with water, referred to as the lipophilic gel phase (**e**).

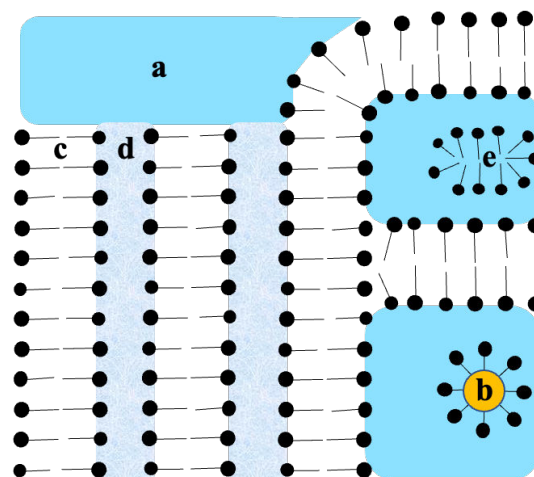


Figure 3. Scheme of the structure of a lamellar phase O/W emulsion. (a) continuous water phase, (b) dispersed oil phase, (c) surfactant and fatty alcohol bilayer, (d) interlamellar water layer, (e) fatty alcohol semi-hydrate

When introduced in such systems, linalool is able to interact at different levels with the lamellar network. This type of model lamellar emulsions is thus very useful to understand its location in complex systems and its influence on the emulsion properties.

Droplet size is an important property of emulsions microstructure and can be linked to emulsion viscosity and stability. SLS was used to determine mean diameter and particle size distribution of diluted samples (**Figure 4**). The control emulsion exhibited a multimodal polydisperse distribution of droplets indicating the presence of two droplet populations, with a median diameter of $11,2 \pm 0,60 \mu\text{m}$. Addition of linalool decreased the number of large droplets as evidenced by its monomodal polydisperse distribution with a median diameter of $6,15 \pm 0,46 \mu\text{m}$. The narrowing of the size distribution and the decrease in particle diameter could be an indication that linalool adsorbs at the surface of the lamellar phases and acts as a co-surfactant. Indeed, higher concentrations of surfactants better stabilize emulsions, resulting in less heterogeneous samples and smaller droplets.

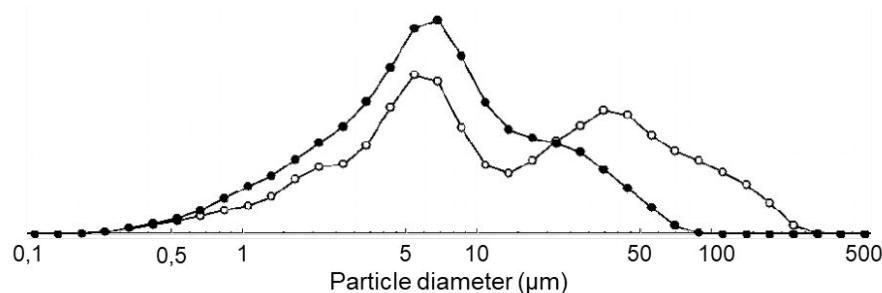


Figure 4. Particle size distribution of control (open symbols) and linalool (solid symbols) samples

This is likely to impact the structural organization of emulsions. Recent work on similar systems evidenced the impact of emollients on the structure of model lamellar emulsions (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Especially, polar emollients containing heteroatoms were able to interact with the polar head of the surfactant and insert into the palisade layer of the lamellar phases, decreasing the droplet size and affecting the microstructural organization of the emulsions. Through a combined approach of SLS, WAXD and rheological analyses correlated with specific tests modelling application on the skin surface, this work also highlighted a link between emulsion microstructure and textural and applicative properties.

In the next part of this work, rheological and X-ray diffraction measurements were carried out to further investigate the effect of linalool on the molecular organization of lamellar emulsions.

2.2.1.2 Rheological measurements

Many cosmetic emulsions and creams are complex systems that behave like “semisolids”, being solid-like at ambient conditions and turning to a liquid-like consistency when stressed

during pick up or application on skin (Tadros, 1994). In the case of lamellar emulsions, these particular properties are due to their colloidal structure, composed of a solid lamellar network surrounding dispersed oil droplets but also forming a gel with the continuous phase. The rheological behavior of emulsions is a direct manifestation of the structural organization of these networks and the different interactions that occur in the system. The structure of the system and its rheological properties also determine the stability, interaction with the skin and release.

The viscoelastic properties of emulsions were characterized by dynamic (oscillatory) tests. First, an amplitude sweep (variable strain amplitude) was performed to determine the linear viscoelastic region (LVR) and the viscoelastic moduli G' and G'' of the samples. The storage modulus G' is a measure of the energy stored elastically in the system, whereas the loss modulus G'' is a measure of the energy dissipated as viscous flow (Tadros, 1994). The control and the linalool emulsions exhibited similar trend in viscoelastic properties, characterized by a solid-like behavior ($G' > G''$) at intermediate strains ranging from 0,01% to 1% (not shown). The control emulsion had significantly higher viscoelastic moduli, indicating a stronger molecular organization. At higher strains, above $3,36 \pm 0,74\%$ and $4,23 \pm 0,42\%$ strain for the control and linalool emulsions respectively, the moduli crossover ($G'' > G'$) indicated that the inner structure started to get altered and the samples could no longer resist to strain.

To further investigate the effect of linalool on the molecular organization of emulsions, a frequency sweep was performed. This test can be used to describe the behavior of a sample as a function of time, at a fixed strain chosen in the LVR, over a defined range of oscillation frequencies, to collect information on the behavior, internal structure, nature of liquid crystalline phases present and long-term stability of colloidal systems. The frequency dependences of both G' and G'' for the control and linalool (LNL) emulsions are shown in **Figure 5**. The two samples show similar response to frequency sweep, indicating that systems have the same type of microstructure. Their mechanical spectra are typical of highly structured materials with solid-like properties, as G' moduli are noticeably higher than G'' . Furthermore, there is no modulus crossover, which is characteristic of samples structured by lamellar phases (Montalvo, Valiente and Rodenas, 1996). However, it is interesting to note that the values of G' and G'' are significantly higher for the control emulsion (circle symbols), indicating the occurrence of stronger interactions within and among the lamellar phases domains (An *et al.*, 2006). The viscoelastic moduli of the control emulsion also show a stronger dependence to frequency, characterized by a larger slope, indicating a more solid network. The emulsion containing linalool is more fluid-like, but also more stable in time because less dependent to frequency sweep (less sharp slope).

Alfaro et al (Alfaro, Guerrero and Muñoz, 2000) suggested that the viscoelastic properties of ternary systems containing lamellar phases were closely related to the packing parameter of the surfactant bilayers. Systems having a packing parameter close to the optimum value exhibited higher viscoelastic properties. A small change in composition induced a change in the packing parameter away from the optimum value, leading to more fluid-like systems, as a consequence of a lack of strong interactions. This is consistent with our previous hypotheses concerning the behavior of linalool in emulsions. As discussed earlier, because of its amphiphilic nature, we believe that linalool is able to adsorb at the interface by inserting into the palisade layer of surfactants, changing the packing parameter of the bilayers. Furthermore, as a co-surfactant, linalool is likely to compete with surfactants, thus disturbing the interactions within the lamellar phases and affecting the viscoelastic properties of the emulsion.

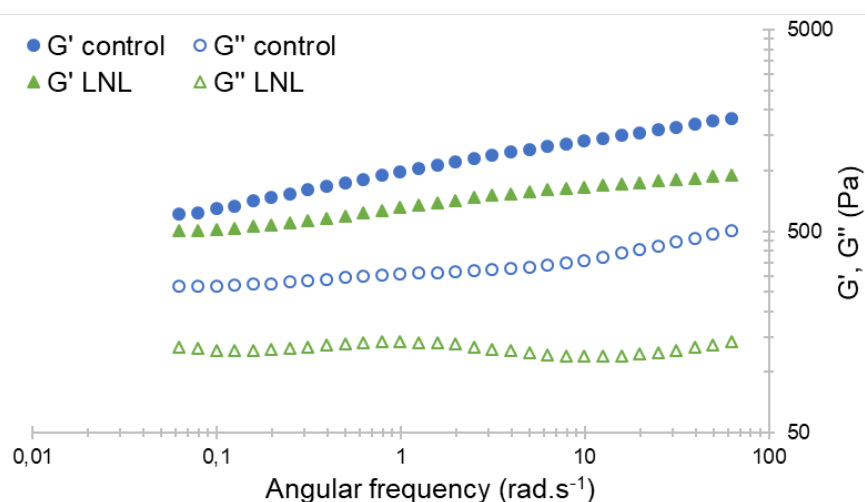


Figure 5. Angular frequency dependence of the storage modulus G' (solid symbols) and loss modulus G'' (open symbols) of control (circles) and linalool (LNL) (triangles) emulsions

2.2.1.3 WAXD measurements

X-Ray diffraction was used to investigate the microstructural organization and identify the nature of the liquid crystal phases present in the systems. The patterns of both emulsions showed three diffuse halos revealing a mainly amorphous-like organization, due to the predominance of the water phase in the system. The pattern of pure water was thus measured to be removed from the emulsion patterns. **Figure 6** shows the obtained diffractograms of the control and linalool emulsions from which we removed the background (water diffractogram), and of the pure surfactant. The distance d between successive layers of atoms was calculated using Bragg's law:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{Equation 1}$$

Where θ is the angle of coherent scattering, n is the diffraction order and λ is the wavelength of the radiation source.

Two sharp peaks were detected at $d = 0,368$ nm and $d = 0,415$ nm, the former indicating the presence of orthorhombic hydrated crystals of excess fatty alcohol and the latter indicating that the alkyl chains of the surfactants are hexagonally packed and rotating within the lamellar planes, which is typical of an L_{β} lamellar phase (Iwai, Fukasawa and Suzuki, 1998). This confirms the microscopic observations and suggests that both emulsions exhibit the same microstructural organization. However, the width at half height of the peak at 0,415 nm is larger for the linalool emulsion than for the control emulsion, suggesting a decrease in the crystalline order of the former system. The peak area is significantly smaller for the linalool sample, which suggests a lower quantity of lamellar phase present. These results could be explained by a compression of the lamellar phases when linalool inserts into the palisade layer of the surfactants. Consequently, surfactant bilayers are disturbed which impacts the quantity of lamellar phases present, thus the order in the system.

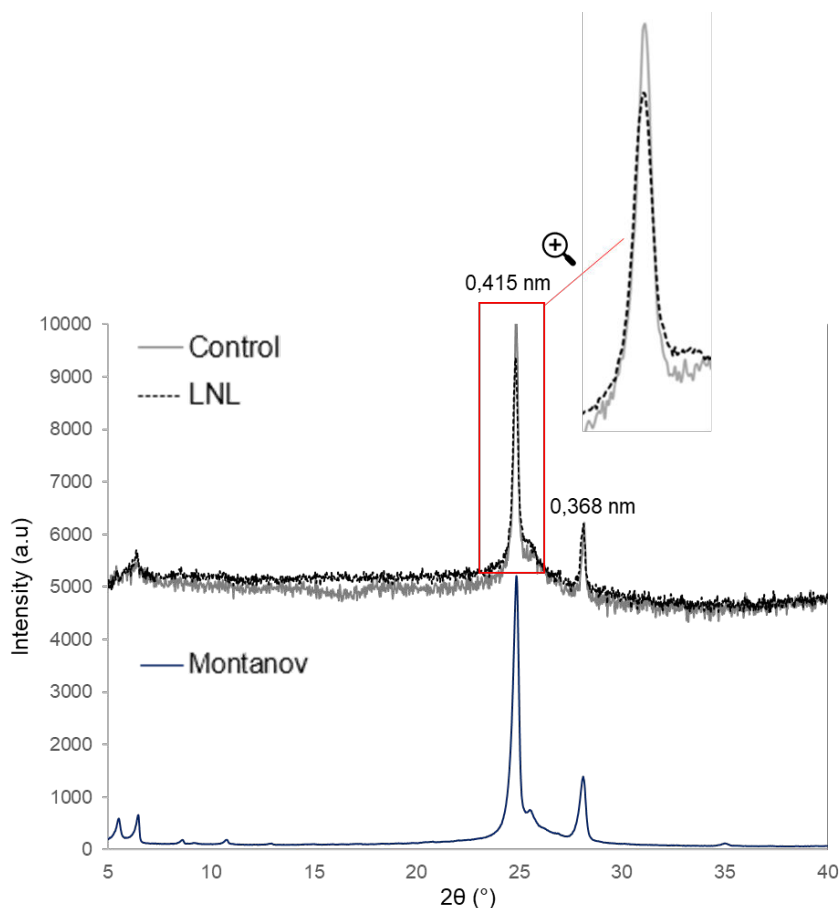


Figure 6. WAXD patterns of the control (solid line) and linalool (dashed line) emulsions after subtraction of the water background

When added in emulsion, due to its amphiphilic nature, linalool partitions between the oil phase, the water phase and the interface. As indicated by its log P value, linalool has a good affinity with the oil phase. In our systems, the excess fatty alcohol from the surfactant played the role of the oil phase and is thus present at a low concentration. In the water phase, there is an equilibrium between molecularly soluble linalool under its limit solubility concentration, and mesoscopically soluble aggregates. At the interface, in the case of lamellar emulsions, linalool acts as a co-surfactant and inserts between the surfactants of the palisade layer. When 1% of linalool is added, it does not change the nature of the lamellar phases. However, it likely disturbs the packing parameter of the surfactants bilayers, affecting the crystalline order in the system. The viscoelastic properties of emulsions are in turn affected, as they are a direct manifestation of the molecular organization of the systems.

The next part of this work aimed to study whether the effect of linalool on the microscopic organization of the systems could be perceived at the macroscopic level. We considered three important sensory properties during evaluation of cosmetic products by consumers, namely texture during pickup, spreading on skin and fragrance release after application on skin.

2.3 Effect on organoleptic properties

2.3.1 Texture – penetration

Texture is a complex and multidimensional organoleptic attribute, defined as “the sensory and functional manifestation of the structural, mechanical, and surface properties [...] detected through the senses of vision, hearing, touch, and kinesthetics” (Szczeniak, 2002). Texture evaluation of cosmetic products involves all the senses and must be apprehended at different stages of the product usage, namely during pickup, rub-out and after application. Different attributes are used to properly evaluate the skin feel during these different stages. L. Gilbert and coworkers worked on the instrumental characterization and prediction of textural properties of cosmetic emulsions (Gilbert, Savary, *et al.*, 2013). Penetration test was found to correlate with sensory properties during the pickup of products, such as their consistency and firmness. During this test, a cylindrical probe penetrates the product at a constant speed up to a pre-defined distance, before moving back to its start position. The maximum force at the end of the penetration into the sample, F_{max} , correlates with firmness, and the area under the obtained force curve, A_+ , is regarded as the work of penetration and correlates with consistency.

Figure 7 represents the penetration curves of the control and linalool emulsions. The results show that the maximum force and the work required to penetrate the control emulsion are

higher than for the linalool emulsion, suggesting a stronger gel network in the former. The lower resistance to penetration of the latter suggests that linalool emulsion is less firm and consistent. This result is consistent with the rheological measurements mentioned earlier. Linalool disturbs the molecular organization of lamellar emulsions, affecting their macroscopic properties such as viscoelastic properties and instrumental characterization of texture.

Furthermore, the shapes of the curves are slightly different, indicating an effect on the texture. To study whether this effect could be perceived during product use, we had trained assessors to evaluate the difficulty of spreading of our emulsions on skin.

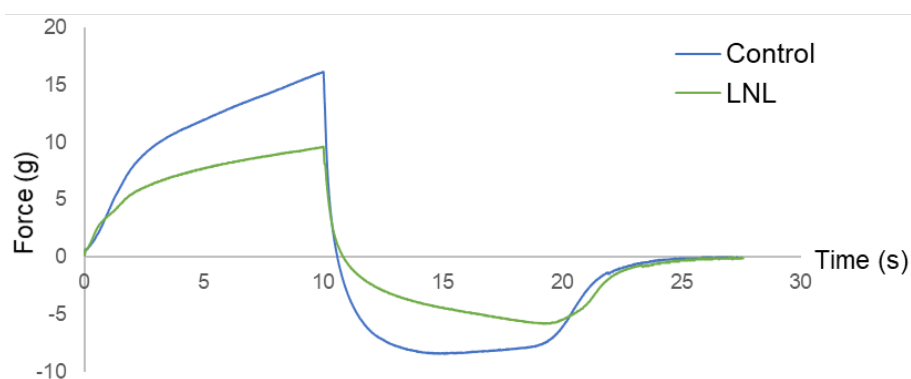


Figure 7. Force applied to penetrate and withdraw from the control (blue line) and LNL (green line) emulsions as a function of time

2.3.2 Difficulty of spreading on skin

As texture is a sensory property, it can only be perceived and described by humans. The instrumental characterization of texture can only measure and quantify certain physical parameters, which then must be interpreted in terms of sensory perception (Szczeniak, 2002).

To see if the differences observed during the penetration test of the control and linalool emulsions could be perceived *in vivo*, we trained assessors to evaluate the difficulty of spreading of the samples, on a scale from 0 (easy to spread) to 7 (difficult to spread). The control emulsion had a higher score ($3,7 \pm 0,2$) than the linalool emulsion ($3,0 \pm 0,2$). An ANOVA test confirmed that linalool emulsion was perceived significantly less difficult to spread. This is consistent with the viscosity of both samples, measured during a flow test over a range of shear rates (data not shown). At high shear rates corresponding to application on the skin, the viscosity of the linalool emulsion was lower than the control emulsion, making the former easier to spread. This can be attributed to the lower viscosity of the linalool emulsion measured at high shear rate, simulating the application on skin (data not shown).

Considering the fact that both studied emulsions only differed by the addition of 1% linalool, it was likely for them to exhibit similar sensory characteristics. However, emulsions containing

linalool were perceived less consistent and significantly easier to spread than control emulsions. Our next step was to evaluate linalool release from emulsions.

2.3.3 Linalool release

Flavor and fragrance release from food and cosmetic emulsions is an important aspect for the acceptability of final products. Fragrance is a decisive factor in the purchase decision of personal care products (Milotic, 2003) and influences the perception of their applicative properties and performance. Several parameters influence the release of odorant compounds from emulsions such as their nature, properties and concentration, but also their interactions with the non-volatile compounds of the matrix (Salvador *et al.*, 1994).

The study of release kinetics by GC-FID is an interesting and complementary experiment to further understand the location and *in situ* behavior of linalool in emulsions, and its release after application on skin. Our previous results suggest that linalool partitions between the water phase, the oil phase and the interface of the lamellar phases. The release of linalool into air was measured at 32°C from three matrices: oil, water and emulsion. A solution of 1% (w/w) of linalool in oil was prepared to mimic the oil phase of the emulsion. Z-9-octadecen-1-ol (INCI: oleyl alcohol) was selected to replace the cetearyl alcohol used as the oil phase in emulsions, as the latter is solid under 50°C. Oleyl alcohol is liquid at room temperature and has a Log P similar to that of cetearyl alcohol. As the solubility of linalool in water is limited (1,59 g.L⁻¹ which is equivalent to 0,159% in water), we decided to study an aqueous solution containing only 0,1% (w/w) linalool, and we extrapolated that the release will be 10 times lower than from an aqueous solution containing 1% (w/w) of linalool since the gas/matrix partition coefficient of linalool in water is a constant. The previously described emulsion containing linalool was also studied. 2 mL of sample were introduced in sealed headspace vials and incubated at 32°C for several incubation times (from 2 to 60 min). 1 mL of headspace was then sampled and analyzed by GC-FID.

Figure 8 shows the concentration of linalool released in the headspace of the different samples, as a function of the incubation time. The obtained curves show similar trends: at the beginning, linalool is linearly released with time. Then, the curves reach a plateau value, indicating that the thermodynamic equilibrium has been established. The experimental release rates of linalool from the different matrices were obtained by calculating the slopes of the linear part of these curves (**Table 3**). Linalool is released 4 times faster and 30 times faster from pure water (**Figure 8**, triangle symbols) than from emulsion (square symbols) and oil phase (diamond symbols) respectively. These differences in release rates can be attributed to differences in diffusion coefficients of linalool in the matrices.

As discussed in the section **3.1**, it is thought that linalool forms spherical meso-aggregates when introduced above its molecular solubility concentration in water. The diffusion of spherical particles in a liquid follows the Stokes-Einstein equation (**Equation 2**), which states that the diffusion coefficient is inversely proportional to the viscosity of the medium:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} \quad \text{Equation 2}$$

where D is the diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature (K), η is the dynamic viscosity of the solution (Pa.s) and r is the radius of the spherical particle (m). The viscosity of the systems containing linalool were measured at $1,11 \pm 0,01$ mPa.s, 180 ± 1 mPa.s and $28,6 \pm 0,1$ mPa.s for the water phase, the emulsion, and the oil phase respectively. Although viscosity is the most influential parameter on the mass transfer of solutes in liquid systems, it cannot explain alone the observed differences in release kinetics. Emulsions are dynamic systems, thus not only the diffusion coefficient between the continuous phase and the air has to be considered. Linalool partitions between the interface and the water and oil phases, thus the coefficients between the dispersed and the continuous phase and the dispersed phase and the air should also be considered (Salvador *et al.*, 1994). It is natural to expect a slower release from emulsions, as linalool first has to diffuse from the oil phase or desorb from the interface before diffusing through the water phase and evaporate into the air. This inhibits mass transfer and slows down the release. The $\log P$ value of linalool indicates that it has a greater affinity for the oil phase. This suggests that it has strong interactions with oleyl alcohol and explains its much slower release from this phase.

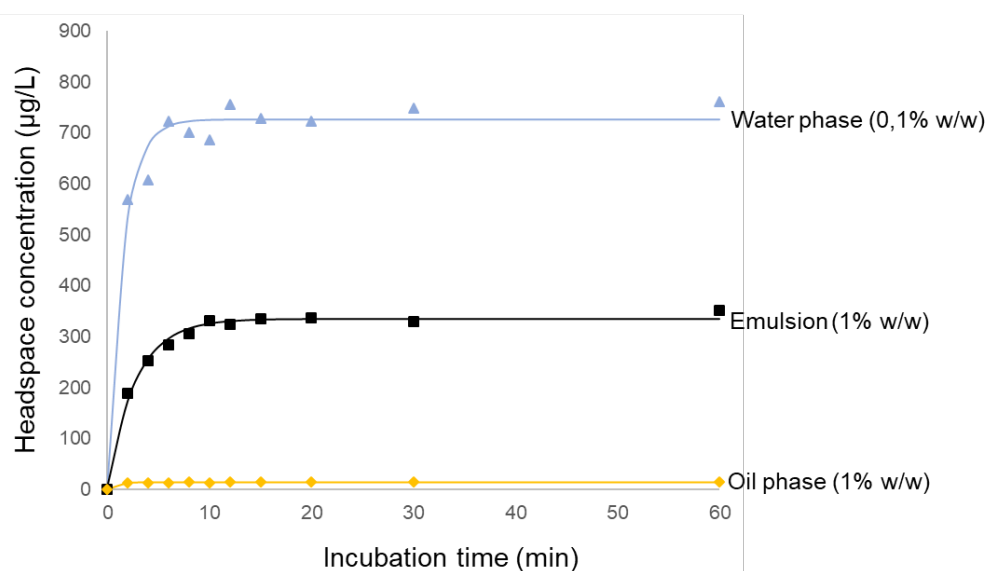


Figure 8. Release of linalool from an aqueous solution at 0,1% (w/w) (triangles), emulsion (squares) and oleyl alcohol (diamonds) at 1% (w/w)

Thermodynamic equilibrium was established after 15 minutes, as the concentration of linalool in the headspace of the three systems reached a plateau value. The qualitative comparison of the maximum concentrations of released linalool indicates differences in retention from the different matrices. Linalool is released 2 times more and 48 times more from pure water than from emulsion and oil phase respectively. The gas/matrix partition coefficient K (**Equation 3**) illustrates the distribution of volatile compounds between the sample and the gas phase:

$$K = \frac{C_G}{C_M} \quad \text{Equation 3}$$

where C_G and C_M are the mass concentration of the volatile compound in the gas and in the emulsion matrix respectively. The partition coefficients of linalool in the different systems were calculated at 32°C (**Table 3**) under equilibrium using the vapor phase calibration method. We assumed that $C_M = C_I - C_G \approx C_I$ as $C_I \gg C_G$, where C_I is the initial concentration of linalool added to the emulsion. The higher K value was obtained for linalool in the aqueous solution, conveying its higher tendency to release from this system. The observed differences suggest the occurrence of chemical interactions between linalool and the other ingredients of the matrices, impacting its release. Linalool has stronger interactions with the oil phase, confirmed by the lower K value obtained in oleyl alcohol, increasing its retention in the system. These results are also informative on the partition of linalool in emulsions. The intermediate K value and release of linalool from emulsions, when compared with water and oil phases, shows that linalool partitions between the lamellar phases at the interface, the water phase and the oil phase. This is consistent with our results of water phase calibration, from which we were able to estimate the percentage of linalool solubilized in the water phase of the emulsions (not shown). We found that approximately 4% of the linalool introduced in emulsions remained in the water phase, meaning that about 96% of the linalool partitioned between the oil phase and the interface of the lamellar phases. Due to the low concentration of oil phase in our emulsions, we hypothesize that a higher percentage of linalool interacted with the lamellar phases.

Table 3. Gas/water partition coefficients, experimental release rate and maximum concentration of linalool from the different matrices

	K (32°C)	Slope ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Plateau concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Linalool in water (0,1% w/w)	$7,6\cdot 10^{-4}$	482 ± 58	727 ± 1
Linalool in emulsion (1% w/w)	$3,5\cdot 10^{-5}$	118 ± 2	353 ± 3
Linalool in oleyl alcohol (1% w/w)	$1,5\cdot 10^{-6}$	16 ± 2	15 ± 1

Our hypothesis about the behavior of linalool is as follows. When linalool is added in emulsion, which is composed of 88% water, it diffuses fast through the continuous water phase and adsorbs at the interface of the water/oil phases where it interacts with the surfactants of the lamellar palisade. The excess linalool partitions between the two remaining phases. In the water phase, a homogeneous solution of molecularly soluble linalool coexists with mesoscopically soluble aggregates. Due to their affinity, the part of linalool dissolved in the oil phase strongly interacts with it, slowing down its release from emulsions. With time, due to its volatility, linalool most likely desorbs from interfaces and diffuses through the continuous and dispersed phases, releasing into the air.

Correlations between odor intensity and aroma headspace concentration

Trained assessors were asked to rate the odor intensity of aqueous solutions and emulsions containing linalool, according to our n-butanol reference scale ranging from 0 to 7. Due to the limit solubility of linalool in water (0,159%), we studied solutions at lower concentrations (ranging from 0,001% to 0,10%) to calibrate the odor intensity of linalool in water and predict the intensity value of an aqueous solution containing 1% of linalool (**Figure 9**). The stimulus-response relationship used to predict the odorant intensity is a logarithmic function called Stevens' law. The results, gathered in **Table 4**, are positively correlated with the released concentrations of linalool from the systems measured by gas chromatography. Assessors perceived linalool significantly more intensely when it was released from aqueous solution. This is consistent with the release kinetics and the K values of linalool in aqueous solution and emulsion, confirming that linalool has less affinity with water than with the other ingredients of the emulsion matrix.

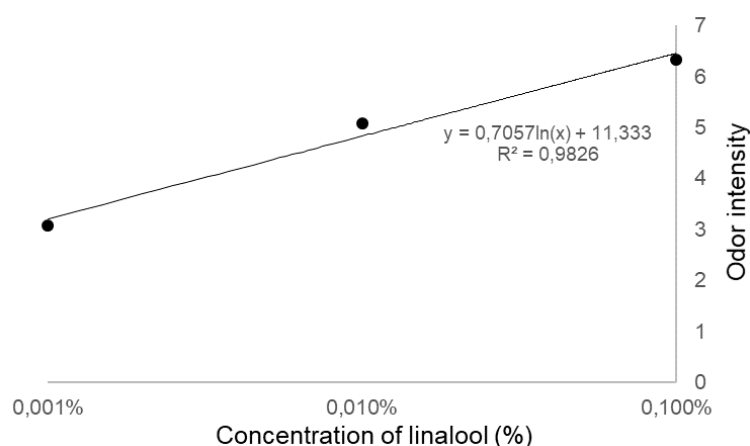


Figure 9. Calibration of the odor intensity of linalool in aqueous solutions

Table 4. Odor intensity of linalool released from water phase and emulsion

Concentration of linalool	Mean	Standard error
0,001% in water	3,1	1,4
0,01% in water	5,1	0,78
0,1% in water	6,3	0,67
1% in water (predicted)	11,3	-
1% in emulsion	5,75	0,23

3. Conclusion

This study showed that linalool, a monoterpene alcohol widely used in the flavor and fragrance industry, acts as a co-surfactant when added to lamellar-structured model emulsions which impacts their microstructure and macroscopic properties.

Through surface tension measurements of aqueous solutions of linalool, we were able to show its high interfacial activity, as evidenced by a decrease of the air/water surface tension with increasing concentration. We also showed the existence of a critical concentration $C^* \approx 230 \text{ mg.L}^{-1}$ above which linalool most likely forms spherical meso-aggregates, as suggested by Rak and Sedlak (Rak and Sedlák, 2019).

To predict its behavior when added in lamellar emulsions, we studied the release kinetics of linalool from model water and oil phases and from emulsion. Its high release from pure water suggests that linalool diffuses fast through the continuous phase, and interacts strongly with the fatty alcohols used as co-surfactant and dispersed oil phase in the emulsion. This is consistent with the partition coefficients determined at 32°C, confirming the differences in affinity between linalool and the emulsion phases. At the interface, linalool penetrates into the palisade layer of the surfactants, significantly decreasing the mean diameter of the droplets. Although at low concentration (1% w/w) it does not alter the nature of the lamellar phases structuring the emulsion, addition of linalool changes the viscoelastic properties of the systems. Penetration of linalool at the interface likely disturbs the lamellar organization, lowers the number of lamellar phases present and slightly changes the packing parameters of the surfactants, weakening the interactions within the system and leading to a decrease in viscoelastic properties and fluidity. These changes affected some applicative properties of the

systems, as linalool-containing emulsions were perceived significantly less consistent and easier to spread than the control emulsions.

Further development of this original approach could be used to evaluate the effect of other aroma and fragrance molecules on the properties of food and cosmetic emulsions, as most of these compounds are volatile and show amphiphilic properties.

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgments

This work was supported by the Université Le Havre Normandie.

References

- Alfaro, M. C., Guerrero, A. F., & Muñoz, J. (2000). Dynamic Viscoelasticity and Flow Behavior of a Polyoxyethylene Glycol Nonylphenyl Ether/Toluene/Water System. *Langmuir*, 16(10), 4711–4719. <https://doi.org/10.1021/la9912040>
- An, Y., Xu, J., Zhang, J., Hu, C., Li, G., Wang, Z., Wang, Z., Zhang, X., & Zheng, L. (2006). Studies on the phase properties of lyotropic liquid crystals of Brij35/sodium oleate/oleic acid/water system: By means of polarizing microscope, SAXS, 2H-NMR and rheological methods. *Science in China Series B: Chemistry*, 49(5), 411–422. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-2018-5>
- Arancibia, C., Jublot, L., Costell, E., & Bayarri, S. (2011). Flavor release and sensory characteristics of o/w emulsions. Influence of composition, microstructure and rheological behavior. *Food Research International*, 44(6), 1632–1641. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.049>
- Dadali, C., & Elmaci, Y. (2020). Influence of Fat and Emulsifier Content on Volatile Release of Butter Aroma Used in Water Phase and Physical Attributes of Model Margarines. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(7), 2000036. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000036>
- Danov, K. D., Gurkov, T. D., Stanimirova, R. D., & Uzunova, R. I. (2021). Kinetics of transfer of volatile amphiphiles (fragrances) from vapors to aqueous drops and vice versa: Interplay of diffusion and barrier mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625, 126931. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126931>
- Eccleston, G. M., Behan-Martin, M. K., Jones, G. R., & Towns-Andrews, E. (2000). Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols. *International Journal of Pharmaceutics*, 203(1–2), 127–139. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(00\)00447-6](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(00)00447-6)
- Geetha, D., & Tyagi, R. (2012). Alkyl Poly Glucosides (APGs) Surfactants and Their Properties: A Review. *Tenside Surfactants Detergents*, 49(5), 417–427. <https://doi.org/10.3139/113.110212>
- Gilbert, L., Savary, G., Grisel, M., & Picard, C. (2013). Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 124, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2013.03.002>
- Goussard, V., Duprat, F., Gerbaud, V., Ploix, J.-L., Dreyfus, G., Nardello-Rataj, V., & Aubry, J.-M. (2017). Predicting the Surface Tension of Liquids: Comparison of Four Modeling Approaches and Application to Cosmetic Oils. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 57(12), 2986–2995. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.7b00512>
- Herman, S. (2006). Fragrance in Emulsion and Surfactant Systems. *Cosmetic & Toiletries*, 121(4), 59–67.
- Iwai, H., Fukasawa, J., & Suzuki, T. (1998). A liquid crystal application in skin care cosmetics. *International Journal of Cosmetic Science*, 20(2), 87–102. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.1998.171741.x>
- Jouquand, C., Aguni, Y., Malhiac, C., & Grisel, M. (2008). Influence of chemical composition of polysaccharides on aroma retention. *Food Hydrocolloids*, 22(6), 1097–1104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.06.001>
- Junginger, H. (1984). The Ratio of Interlamellarly Fixed Water to Bulk Water Used as Quality Criterion in O/W Creams. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, 1070–1074.
- Kanei, N., Tamura, Y., & Kunieda, H. (1999). Effect of Types of Perfume Compounds on the Hydrophile–Lipophile Balance Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(1), 13–22. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6371>
- Kayali, I., Heisig, C. C., & Friberg, S. E. (1997). The Location of Vanillin in a Food Emulsion System. In C.-T. Ho, C.-T. Tan, & C.-H. Tong (Eds.), *Flavor Technology* (pp. 154–171). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0610.ch012>

- Kayali, I., Khan, A., & Lindman, B. (2006). Solubilization and location of phenethylalcohol, benzaldehyde, and limonene in lamellar liquid crystal formed with block copolymer and water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), 792–796. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.016>
- Kayali, I., Qamhieh, K., & Lindman, B. (2006). Effect of Type of Fragrance Compounds on Their Location in Hexagonal Liquid Crystal. 27, 1151–1155.
- Kudla, R., Gutmann, J. S., & Tsarkova, L. A. (2021). Tensiometry as a Simple Analytical Method for Quantification of Solubility and Release of Aroma Molecules in Aqueous Media. *Molecules*, 26(24), 7655. <https://doi.org/10.3390/molecules26247655>
- Lewandowski, A., & Szymczyk, K. (2019). Adsorption of monoterpene alcohols at the water–air interface. *Adsorption*, 25(3), 301–308. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00010-y>
- Lukic, M., Pantelic, I., Daniels, R., Müller-Goymann, C., Savic, M., & Savic, S. (2013). Moisturizing emulsion systems based on the novel long-chain alkyl polyglucoside emulsifier: The contribution of thermoanalytical methods to the formulation development. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(3), 2045–2057. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2263-0>
- Lukowicz, T., Company Maldonado, R., Molinier, V., Aubry, J.-M., & Nardello-Rataj, V. (2014). Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 458, 85–95.
- Milotic, D. (2003). The impact of fragrance on consumer choice. *Journal of Consumer Behaviour*, 3(2), 179–191. <https://doi.org/10.1002/cb.131>
- Montalvo, G., Valiente, M., & Rodenas, E. (1996). Rheological Properties of the L Phase and the Hexagonal, Lamellar, and Cubic Liquid Crystals of the CTAB/Benzyl Alcohol/Water System. *Langmuir*, 12(21), 5202–5208. <https://doi.org/10.1021/la9515682>
- Neta, N. S., Teixeira, J. A., & Rodrigues, L. R. (2015). Sugar Ester Surfactants: Enzymatic Synthesis and Applications in Food Industry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(5), 595–610. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.667461>
- Pangborn, R. M., & Szczesniak, A. S. (1974). Effect of hydrocolloids and viscosity on flavor and odor intensities of aromatic flavor compounds. *Journal of Texture Studies*, 4(4), 467–482. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1974.tb00857.x>
- Paravisini, L., & Guichard, E. (2016). Interactions between aroma compounds and food matrix. In E. Guichard, C. Salles, M. Morzel, & A.-M. Le Bon (Eds.), *Flavour: From food to perception* (pp. 208–234). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118929384.ch9>
- Rak, D., & Sedlák, M. (2019). On the Mesoscale Solubility in Liquid Solutions and Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(6), 1365–1374. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10638>
- Rao, J., & McClements, D. J. (2011). Food-grade microemulsions, nanoemulsions and emulsions: Fabrication from sucrose monopalmitate & lemon oil. *Food Hydrocolloids*, 25(6), 1413–1423. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.004>
- Relkin, P., Fabre, M., & Guichard, E. (2004). Effect of Fat Nature and Aroma Compound Hydrophobicity on Flavor Release from Complex Food Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(20), 6257–6263. <https://doi.org/10.1021/jf049477a>
- Saint-Eve, A., Martin, N., Guillemin, H., Sémon, E., Guichard, E., & Souchon, I. (2006). Flavored Yogurt Complex Viscosity Influences Real-Time Aroma Release in the Mouth and Sensory Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), 7794–7803. <https://doi.org/10.1021/jf060849k>
- Salvador, D., Bakker, J., Langley, K. R., Potjewijd, R., Martin, A., & Elmore, J. S. (1994). Flavour release of diacetyl from water, sunflower oil and emulsions in model systems. *Food Quality and Preference*, 5(1–2), 103–107. [https://doi.org/10.1016/0950-3293\(94\)90014-0](https://doi.org/10.1016/0950-3293(94)90014-0)
- Savary, G., Hucher, N., Bernadi, E., Grisel, M., & Malhiac, C. (2010). Relationship between the emulsifying properties of Acacia gums and the retention and diffusion of aroma compounds. *Food Hydrocolloids*, 24(2–3), 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.003>

- Savic, S., Lukic, M., Jaksic, I., Reichl, S., Tamburic, S., & Müller-Goymann, C. (2011). An alkyl polyglucoside-mixed emulsifier as stabilizer of emulsion systems: The influence of colloidal structure on emulsions skin hydration potential. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(1), 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.049>
- Savic, S., Savic, M., Vesic, S., Vuleta, G., & Mullergoymann, C. (2006). Vehicles based on a sugar surfactant: Colloidal structure and its impact on in vitro/in vivo hydrocortisone permeation. *International Journal of Pharmaceutics*, 320(1–2), 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.04.019>
- Savic, S., Vuleta, G., Daniels, R., & Muller-Goymann, C. C. (2005). Colloidal microstructure of binary systems and model creams stabilized with an alkylpolyglucoside non-ionic emulsifier. *Colloid and Polymer Science*, 283(4), 439–451. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1174-4>
- Savic, S., Weber, C., Savic, M. M., & Müller-Goymann, C. (2009). Natural surfactant-based topical vehicles for two model drugs: Influence of different lipophilic excipients on in vitro/in vivo skin performance. *International Journal of Pharmaceutics*, 11.
- Soboleva, O. A., Gurkov, T. D., Stanimirova, R. D., Protsenko, P. V., & Tsarkova, L. A. (2022). Volatile Aroma Surfactants: The Evaluation of the Adsorption–Evaporation Behavior under Dynamic and Equilibrium Conditions. *Langmuir*, 38(9), 2793–2803. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02871>
- Soboleva, O. A., Protsenko, P. V., Korolev, V. V., Viktorova, J., Yakushenko, A., Kudla, R., Gutmann, J. S., & Tsarkova, L. A. (2019). Aroma Molecules as Dynamic Volatile Surfactants: Functionality beyond the Scent. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(43), 40988–40995.
- Soboleva, O. A., & Tsarkova, L. A. (2020). Surface Properties of Aqueous Solutions of Mixtures of Sodium Dodecyl Sulphate and Linalool under Equilibrium and Dynamic Conditions. *Colloid Journal*, 82(4), 437–447. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20040146>
- Szczesniak, A. S. (2002). Texture is a sensory property. *Food Qual Prefer*, 13, 215–225.
- Tadros, Th. F. (1994). Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 39–55. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02709-N](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02709-N)
- Tchakalova, V., & Fieber, W. (2012). Classification of Fragrances and Fragrance Mixtures Based on Interfacial Solubilization. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(2), 167–177. <https://doi.org/10.1007/s11743-011-1295-y>
- Terescenco, D., Picard, C., Clemenceau, F., Grisel, M., & Savary, G. (2018). Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 536, 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.017>
- Tournier, C., Sulmont-Rossé, C., & Guichard, E. (2007). Flavour perception: Aroma, taste and texture interactions. 1, 246–257.
- Tsarkova, L. A., & Gurkov, T. D. (2022). Volatile surfactants: Characterization and areas of application. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 60, 101592. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101592>
- van Ruth, S. M., Vries, G. de, Geary, M., & Giannouli, P. (2002). Influence of composition and structure of oil-in-water emulsions on retention of aroma compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(9), 1028–1035. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1137>
- Vona, S. A., Friberg, S. E., & Brin, A.-J. (1998). Location of fragrance molecules within lamellar liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137(1–3), 79–89. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00152-0)
- Wang, F. C., & Marangoni, A. G. (2016). Advances in the application of food emulsifier α -gel phases: Saturated monoglycerides, polyglycerol fatty acid esters, and their derivatives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 483, 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.012>
- Zhang, Denler, Friberg, & Aikens. (2000). Phase diagram and emulsion stability of surfactant-fragrance systems. *International Journal of Cosmetic Science*, 22(2), 105–119. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2000.00007.x>

Pour résumer, ces résultats ont montré que le linalol, un amphiphile volatil largement utilisé dans les arômes et les parfums, présente une activité de surface importante. Il abaisse efficacement la tension de surface d'une solution aqueuse, lui conférant des propriétés de co-tensioactif.

Lorsqu'il est introduit dans une émulsion lamellaire modèle, il s'adsorbe à l'interface eau/huile et déstabilise les phases lamellaires. Les études de libération du linalol ont mis en évidence ses interactions avec certains ingrédients de la formulation, permettant de mieux comprendre sa distribution lorsqu'il est ajouté dans un système complexe. Bien qu'introduit à faible concentration, son impact sur la microstructure des auto-émulsions est visible, et se répercute sur leur comportement rhéologique et certaines de leurs propriétés applicatives.

2. Stabilité thermique et propriétés sensorielles tactiles et olfactives des auto-émulsions contenant du linalol

2.1. Effet du linalol sur les propriétés thermiques des auto-émulsions

Les résultats présentés dans la partie précédente montrent que le linalol peut jouer le rôle de co-tensioactif et s'adsorber aux interfaces eau/huile, perturbant ainsi l'organisation moléculaire des phases lamellaires. Dans la suite de ces travaux, nous avons cherché à savoir si l'ajout de linalol impactait également la stabilité thermique des émulsions lamellaires.

2.1.1. Observations microscopiques

Dans un premier temps, nous avons cherché à visualiser la dégradation thermique de nos échantillons par observation en microscopie optique. Pour cela, les auto-émulsions témoin et contenant du linalol ont été incubées pendant 1 heure à 40°C, 60°C et 80°C. La **Figure 41** présente les clichés obtenus en lumière polarisée après refroidissement. Ces observations suggèrent que le linalol impacte la dégradation thermique des échantillons. En effet, l'auto-émulsion témoin ne semble pas déstabilisée à 60°C, contrairement à l'échantillon parfumé qui commence à se réarranger. La taille des gouttelettes a augmenté de façon significative, ce qui pourrait traduire la fonte des phases lamellaires entourant les gouttelettes, ces dernières n'étant alors plus protégées contre la coalescence. Les résultats des tests de balayage en fréquence des émulsions, présentés dans la sous-partie précédente, suggèrent que l'ajout de linalol diminue les interactions au sein du réseau lamellaire et le déstabilise. Ce résultat pourrait expliquer une moindre résistance à la température de l'auto-émulsion contenant du linalol.

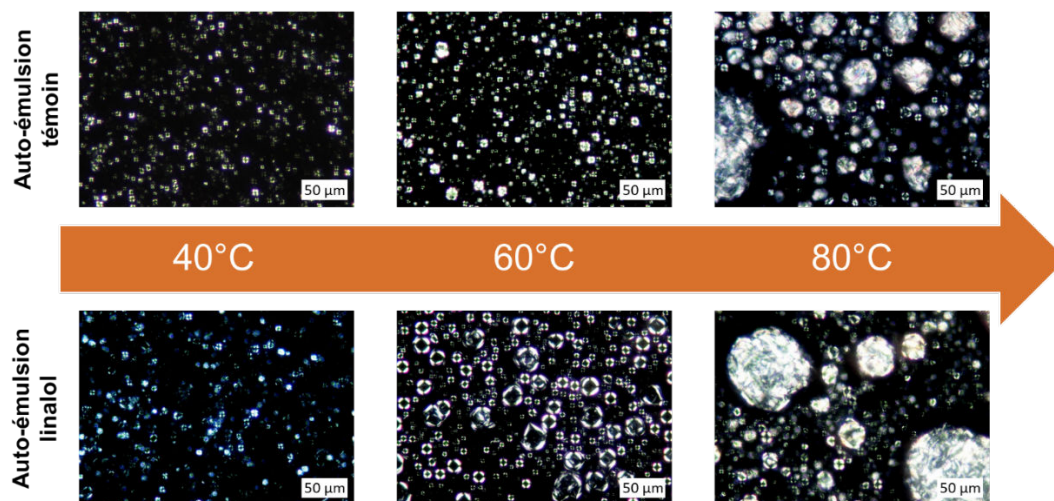


Figure 41. Observations microscopiques (x 400) en lumière polarisée des auto-émulsions témoin (haut) et contenant du linalol (bas), après 1h d'incubation à différentes températures

A 80°C, on observe un réarrangement des phases lamellaires présentes dans les deux échantillons. On distingue quelques croix de malte, traduisant la présence de phases lamellaires, ainsi que de gros objets biréfringents sûrement formés par recristallisation rapide due à la chute brutale de température entre l'incubation et l'observation.

2.1.2. Caractérisations rhéologiques - balayages en température

Afin d'approfondir ces résultats, des tests rhéologiques de balayages en température ont été effectués entre 25°C et 80°C, à déformation et fréquence constantes. Ces tests permettent de visualiser la perte des propriétés solides des échantillons (chute du module G'), due à la dégradation thermique du gel lamellaire structurant l'émulsion. Deux valeurs de température ont été relevées, correspondant respectivement à la température à laquelle G' perd 10% de sa valeur au plateau ($T_{90\%}$) et à la température à laquelle la courbe de G' atteint son minimum (T_{\min}). La **Figure 42** illustre les courbes de G' obtenues à l'issue des balayages. L'évolution des modules G'' n'y est pas représentée pour plus de lisibilité, mais les courbes obtenues suivent la même tendance. Les valeurs de température sont rassemblées dans le **Tableau 12**.

L'allure des courbes des deux échantillons est similaire : on observe une chute brutale de G' avec la température. Cependant, le réseau structurant l'auto-émulsion parfumée semble moins résistant à l'augmentation de la température, comme l'atteste la $T_{90\%}$ significativement inférieure à celle de l'auto-émulsion témoin. La chute des modules en fonction de la température a été modélisée par des régressions non linéaires (courbes en pointillés sur la **Figure 42**). La comparaison des pentes de ces droites montre que la chute du module G' de l'auto-émulsion contenant du LNL (pente ~ -50 Pa/°C) est plus progressive que celle de l'échantillon témoin (pente ~ -70 Pa/°C).

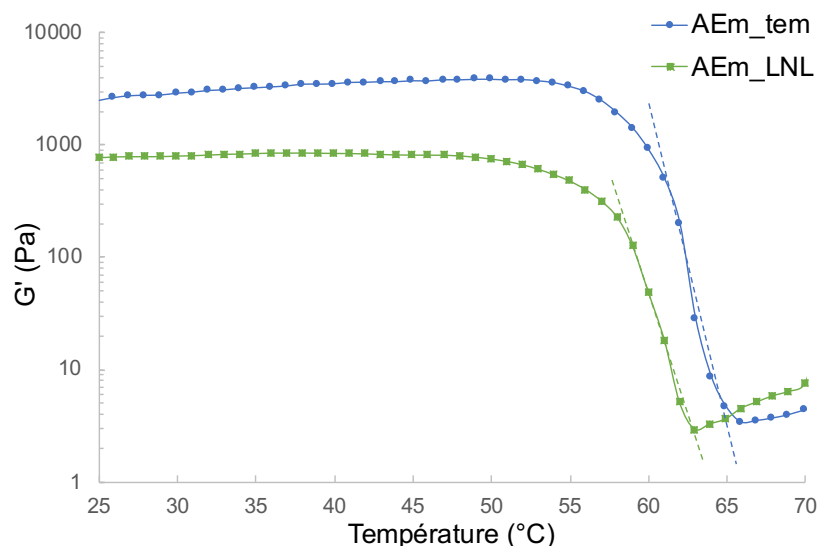


Figure 42. Courbes de G' issues du balayage en température des auto-émulsions témoin (bleu) et contenant du linalol (vert)

Tableau 12. Valeurs de $T_{90\%}$ et T_{\min} relevées à l'issue des balayages en température

	AEm_tem	AEm_LNL
$T_{90\%}$ (°C)	54 ± 1^A	49 ± 1^B
T_{\min} (°C)	66 ± 2^A	63 ± 1^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Comme démontré dans la partie précédente, l'addition de linalol déstabilise le réseau lamellaire structurant les auto-émulsions, ce qui explique des valeurs de G' significativement moins élevées. De plus, les interactions sont plus faibles au sein du réseau structurant l'auto-émulsion parfumée, ce qui pourrait expliquer sa moindre résistance à la température. Pour plus de précision, le profil thermique des échantillons a été déterminé en ATG.

2.1.3. Analyses thermogravimétriques

Comme décrit dans la Partie 2 – Matériels et méthodes, l'ATG permet de suivre précisément la dégradation thermique d'un échantillon. Les profils thermogravimétriques globaux des auto-émulsions témoin (AEm_tem) et contenant 1% de linalol (AEm_LNL) ont été déterminés, entre 25°C et 900°C. Les échantillons présentent des courbes de DTG similaires (**Figure 43 (a)**), sur lesquelles apparaissent plusieurs pics. Un premier pic, aux alentours de 80°C, un deuxième à 120°C et un troisième compris entre 220°C et 240°C selon l'échantillon. L'analyse TG du tensioactif seul nous a permis d'attribuer ce dernier pic à sa dégradation thermique.

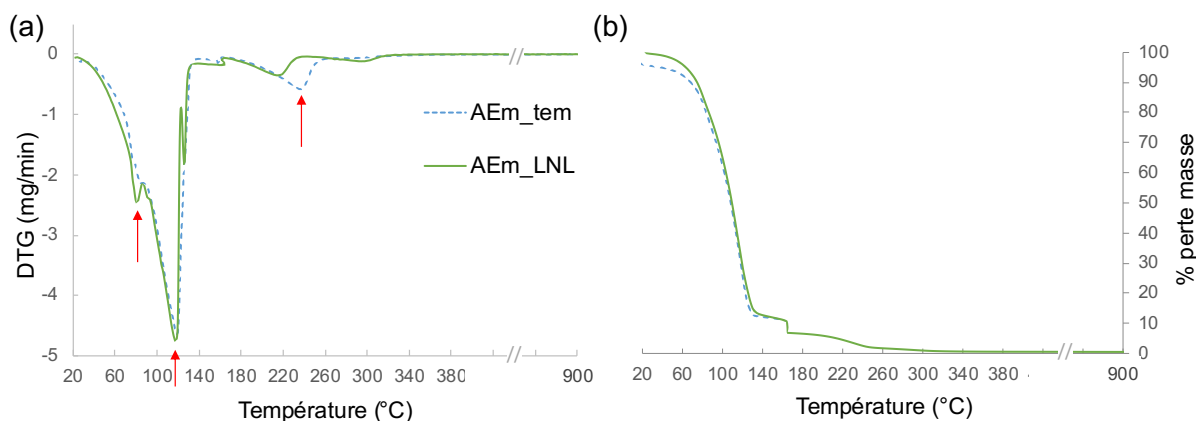


Figure 43. Profils moyens de dégradation thermique (a) et de perte en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée bleue) et contenant du linalol (vert)

Les deux premiers pics peuvent être attribués à l'évaporation de l'eau en interaction avec différentes phases du système. Les courbes de perte en masse (**Figure 43 (b)**) suggèrent que cette évaporation est différente entre les deux systèmes. Pour l'étudier avec plus de précision, les profils TG des deux émulsions ont été déterminés entre 25°C et 130°C, à une vitesse de montée en température plus lente (10°C/min au lieu de 20°C/min). Ici encore, les deux échantillons présentent des profils d'évaporation similaires (**Figure 44 (a)**).

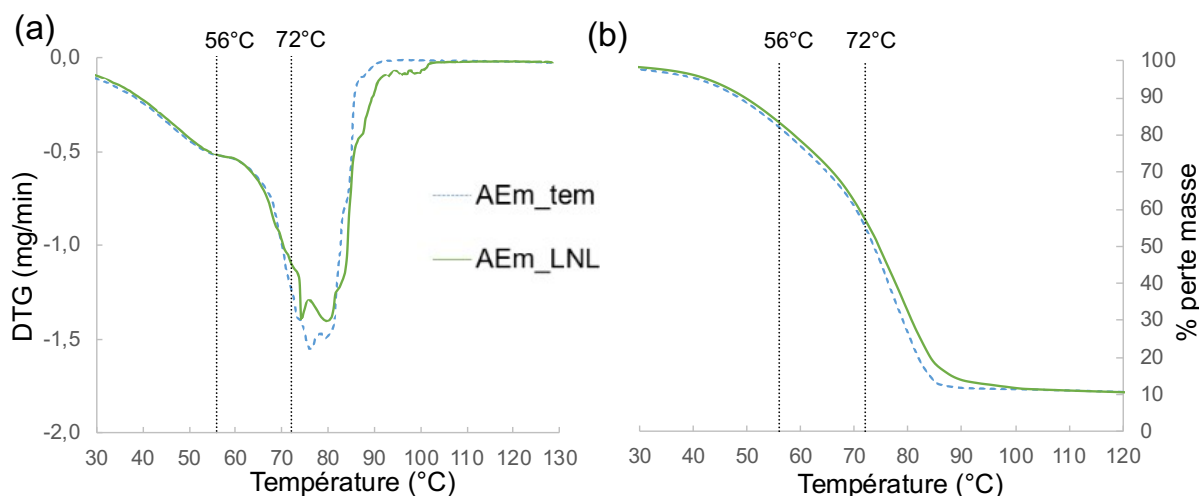


Figure 44. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée bleue) et contenant du linalol (vert)

On distingue une première perte de masse aux alentours de 50°C, correspondant à l'évaporation de la phase continue. A partir de 60°C, une perte plus importante correspond à l'évaporation de l'eau liée aux AG du gel lipophile. Sur la **Figure 44 (b)**, on peut voir que les courbes de TG des deux échantillons présentent un point d'inflexion autour de 75°C, température à laquelle la vitesse de perte de masse est maximale. D'après (Savic *et al.*, 2005), ce pic peut être attribué à la perte de masse correspondant à l'évaporation de l'eau

interlamellaire, due à la fusion du réseau gel hydrophile. A cette température, la perte de masse est moins importante pour l'échantillon parfumé, et contrairement à l'échantillon témoin elle semble se poursuivre au-delà de 85°C. Cela pourrait indiquer une proportion moins importante d'eau interlamellaire et donc une proportion plus importante d'eau libre dans l'auto-émulsion contenant du linalol, en raison de la perturbation des phases lamellaires par l'odorant.

Les différences de structure et de propriétés rhéologiques observées entre les échantillons pourraient avoir des conséquences sur les caractéristiques sensorielles des émulsions. L'évaluation de descripteurs sensoriels tactiles et olfactifs par un panel expert a donc été réalisée, et les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.2. Effet du linalol sur les propriétés sensorielles des auto-émulsions

L'objectif de cette analyse sensorielle était d'étudier si les différences de propriétés physicochimiques des auto-émulsions, mises en évidence par les techniques de caractérisation précédentes, pouvaient être perçues au moment de l'utilisation par les consommateurs. Par ailleurs, l'éventuelle influence cognitive de l'odeur sur l'évaluation des descripteurs sensoriels a également été étudiée.

Pour cela, 6 descripteurs tactiles et 2 descripteurs olfactifs ont été évalués par un panel expert, composé de 15 femmes âgées de 22 à 60 ans. Tous les évaluateurs ont signé un formulaire de consentement avant l'étude, et les protocoles ont été validés par le comité d'éthique de l'Université Le Havre Normandie. Les évaluations ont eu lieu dans une salle du laboratoire URCOM, dédiée aux analyses sensorielles. Dans cette salle composée de 16 cabines individuelles, la température et le taux d'humidité sont contrôlés. Les évaluateurs ont suivi 2 séances d'entraînement avant de commencer les séances d'analyse.

2.2.1. Effet du linalol sur les propriétés tactiles des auto-émulsions

Les descripteurs suivants ont été évalués, selon les protocoles donnés dans la Partie 2 – Chapitre 4 :

- Avant application :
 - o *Intégrité de la forme*
- Pendant application :
 - o *Difficulté d'étalement*
 - o *Force de compression*

- Après application :
 - *Brillant* } avec et sans pince-nez
 - *Douceur* }
 - *Collant* }

Le **Tableau 13** regroupe les notes attribuées par les évaluateurs, selon une échelle de notation allant de 0 à 7. Les résultats de l'évaluation du descripteur *Difficulté d'étalement* ont été décrits dans la publication de la première partie du Chapitre 1, et ne sont donc pas représentés ici.

Des ANOVA à deux facteurs ont permis d'évaluer l'influence de la présence du linalol sur chaque descripteur. Les résultats ne montrent pas d'effet significatif de l'ajout de linalol sur les propriétés tactiles des systèmes (pour un risque α de 5%). Cela suggère donc que les différences de microstructure et de propriétés rhéologiques provoquées par l'ajout de linalol n'entraînent pas de modification du profil sensoriel des émulsions, ou ne sont pas perçues par les évaluateurs lors de l'évaluation des descripteurs choisis. Seul l'étalement avait été perçu significativement moins difficile pour l'échantillon parfumé comparé à l'émulsion témoin.

Tableau 13. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation des descripteurs tactiles des auto-émulsions témoin et contenant du linalol

	AEm_tem	AEm_LNL
Intégrité de la forme	4,3 \pm 0,7 ^A	5,0 \pm 0,5 ^A
Force de compression	3,8 \pm 1,1 ^A	2,9 \pm 0,7 ^A
Brillant <i>sans pince-nez</i>	2,8 \pm 1,0 ^A	2,8 \pm 1,4 ^A
<i>avec pince-nez</i>	3,1 \pm 0,8 ^A	2,6 \pm 0,9 ^A
Douceur <i>sans pince-nez</i>	3,1 \pm 0,8 ^A	3,7 \pm 1,1 ^A
<i>avec pince-nez</i>	3,9 \pm 1,1 ^A	3,7 \pm 0,9 ^A
Collant <i>sans pince-nez</i>	4,0 \pm 0,7 ^A	3,5 \pm 0,8 ^A
<i>avec pince-nez</i>	4,3 \pm 1,3 ^A	3,9 \pm 1,0 ^A

^ALe même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Les descripteurs *brillant*, *douceur* et *collant*, permettant de caractériser les propriétés du film résiduel après l'application des échantillons sur la peau, ont été évalués deux fois. Lors de la deuxième séance d'évaluation, les évaluateurs portaient un pince-nez afin de s'affranchir de l'odeur des échantillons. L'objectif était de vérifier qu'il n'y avait pas d'influence cognitive de l'odeur sur l'évaluation de ces descripteurs sensoriels. En effet, l'équipe de Gonçalves (Gonçalves *et al.*, 2013) a montré que la présence ou l'absence de parfum et le type d'odeur pouvaient influencer la perception de l'efficacité, du fini gras, de la facilité d'étalement, du collant et de la cinétique d'absorption de produits cosmétiques. Les auteurs expliquent que la mémoire olfactive et les préférences personnelles des évaluateurs sont à l'origine des différences perçues. Or dans l'étude de Gonçalves *et al.*, l'évaluation des descripteurs a été

confiée à un panel non initié, sans protocole précis pour l'application des échantillons et la notation. Un questionnaire était remis aux évaluateurs, leur demandant d'indiquer pour chaque descripteur si les performances du produit étaient « communes », « neutres » ou « spéciales », évaluant ainsi leurs préférences hédoniques. Là était le but affiché de cette étude, qui voulait représenter au mieux l'évaluation par les consommateurs, qui ne sont pas experts et jugent les produits au cours de leur utilisation réelle et en fonction de leurs préférences. Les résultats de nos deux études montrent bien l'importance du choix du panel dans l'évaluation des propriétés sensorielles des produits, qui doit être recruté en fonction de ce que l'on cherche à étudier.

2.2.2. Effet du linalol sur les propriétés olfactives des auto-émulsions

L'intensité odorante des échantillons AEm_tem et AEm_LNL a été évaluée dans le pot puis après application sur la peau. Les protocoles détaillés mis en place pour ces analyses sont décrits dans le Chapitre 4 de la Partie 2. Le **Tableau 14** regroupe les notes (de 0 à 7) attribuées par les évaluateurs.

Tableau 14. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation de l'intensité odorante des auto-émulsions témoin et contenant du linalol

	AEm_tem	AEm_LNL
Intensité dans le pot	3,5 \pm 1,1 ^B	5,2 \pm 0,9 ^A
Intensité après application	3,9 \pm 0,9 ^B	5,8 \pm 0,6 ^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Il est intéressant de noter que l'intensité odorante de l'auto-émulsion témoin, qui n'est pas parfumée, a tout de même une note moyenne comprise entre 3,5 et 3,9 sur 7. Cela est probablement dû à la présence du conservateur, qui est un mélange de parabènes ayant une légère odeur. Le conservateur étant également présent dans l'auto-émulsion parfumée, les différences de notation entre les deux systèmes sont attribuées à l'ajout de linalol.

L'intensité odorante des deux échantillons a été perçue significativement plus élevée après leur application sur la peau que dans le pot. Cela peut s'expliquer par plusieurs phénomènes. D'une part, la surface d'échange entre le produit et l'air augmente lors de l'étalement sur la peau, ce qui favorise la libération du linalol dans l'air où il peut être perçu. D'autre part, la température à la surface de la peau (32°C) est plus élevée que la température à laquelle se trouve l'échantillon dans le pot (20°C). La volatilité d'un composé augmentant avec la température, la libération du linalol est exacerbée lors de son application sur la peau. Comme décrit dans la Partie État de l'art, lorsqu'une émulsion est appliquée sur la peau, elle est

déstructurée du fait de la force qu'elle subit. Une partie importante de l'eau qu'elle contient est alors évaporée, tandis que les composés lipophiles interagissent avec les lipides de la peau. Du fait de son caractère amphiphile, le linalol est réparti entre la phase aqueuse et la phase grasse. En raison du faible pourcentage de phase grasse présente dans l'émulsion, une faible quantité de linalol interagira avec les alcools gras de l'auto-émulsion et les lipides à la surface de la peau. Il est donc en grande partie évaporé avec la phase aqueuse, et, au vu de son coefficient de partage air/eau, est fortement libéré dans l'air.

Conclusion du Chapitre 1

L'objectif de ce premier chapitre était d'étudier le comportement du linalol, une molécule amphiphile largement utilisée en parfumerie, lorsqu'il est introduit dans une émulsion lamellaire modèle.

Dans un premier temps, l'activité de surface du linalol en solution a été étudiée. La mesure de la tension de surface de solutions aqueuses en fonction de leur concentration en linalol a permis de mettre en évidence la capacité d'adsorption rapide de l'odorant à l'interface air/eau. Cette capacité à abaisser efficacement la tension de surface, même à des faibles concentrations, lui confère des propriétés tensioactives.

Le linalol a ensuite été ajouté à hauteur de 1% dans des émulsions lamellaires modèles, composées d'eau (88%), d'un tensioactif mixte APG/AG (10%) et d'un conservateur (1%). Nos résultats ont permis de montrer que lorsqu'il est ajouté dans ces systèmes, le linalol diffuse rapidement à travers la phase aqueuse pour s'adsorber aux interfaces eau/huile. Il s'insère alors entre les molécules de tensioactif et d'alcool gras constituant les bicouches lamellaires, ce qui perturbe les interactions stabilisant le réseau. Cela entraîne une diminution des propriétés viscoélastiques des échantillons, et se traduit à l'échelle macroscopique par une diminution de la consistance, une plus grande fluidité et une plus grande facilité d'étalement que pour les échantillons témoins non parfumés. Ces différences de texture restent faibles entre les deux échantillons et peuvent même être non perceptibles pour certains descripteurs tactiles évalués par un panel expert.

Du fait de sa volatilité, le linalol se libère également dans la phase gazeuse. Le suivi de sa cinétique de libération dans l'espace de tête et de son coefficient de partage à l'équilibre dans différents milieux a permis de suivre la distribution du linalol dans la structure de l'émulsion. Cette technique d'analyse originale est ainsi complémentaire aux techniques physicochimiques plus classiquement rencontrées dans la bibliographie pour étudier la structure des matrices cosmétiques. En effet, des différences au niveau de l'organisation des systèmes ont été mises en évidence de façon exacerbée par les études de libération, par rapport aux autres mesures physiques mises en œuvre.

L'étude des propriétés thermiques des émulsions suggère que l'ajout de linalol abaisse la température de dégradation du réseau structurant les émulsions, diminuant ainsi leur stabilité thermique. Cependant, les différences de structure et de propriétés physico-chimiques observées n'ont pas été perçues par un panel expert au moment de l'évaluation des propriétés sensorielles tactiles et olfactives des échantillons.

Chapitre 2 : Effet de l'ajout de molécules parfumantes de lipophilie différente – exemples de l'alcool phényléthylique et du limonène

Après avoir étudié l'effet de l'ajout du linalol dans nos systèmes, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'ajout d'autres molécules parfumantes. Nous avons choisi des molécules avec des coefficients de partage octanol/eau différents, donc avec des solubilités différentielles différentes entre la phase grasse et la phase aqueuse des émulsions. Pour cela, nous avons sélectionné l'alcool phényléthylique (APE), ayant un $\log P = 1,36$. Cette molécule présente une bonne affinité avec la phase grasse, mais également une affinité non négligeable avec la phase aqueuse, en raison de sa polarité. Le limonène (LMN), caractérisé par un $\log P = 4,57$, a été choisi pour sa solubilité quasi exclusive dans la phase grasse. Pour rappel, le linalol avait un $\log P$ intermédiaire de 2,97.

Dans un premier temps, les propriétés de l'APE et du LMN en solution aqueuse ont été étudiées, afin d'appréhender leur distribution entre les différentes phases de systèmes colloïdaux complexes et notamment à l'interface air/eau.

Les molécules parfumantes ont ensuite été ajoutées seules à hauteur de 1% dans des auto-émulsions lamellaires modèles, composées d'eau (88%), du tensioactif mixte APG/AG (10%) et d'un conservateur (1%). Les auto-émulsions ont été caractérisées, afin d'étudier l'effet de l'ajout de l'APE et du LMN sur leurs propriétés physicochimiques et applicatives. Les résultats des caractérisations de la microstructure ainsi que des propriétés rhéologiques, texturales et sensorielles des systèmes sont présentés et discutés dans ce chapitre.

1. Étude de la distribution des molécules parfumantes entre les différentes phases des auto-émulsions

Comme indiqué précédemment, le $\log P$ est une mesure de la solubilité différentielle d'une molécule entre deux solvants, généralement l'octanol et l'eau ; il est défini comme le rapport des concentrations de la molécule dans ces deux solvants :

$$\log P = \log \left(\frac{C_{oct}}{C_{eau}} \right) \quad (31)$$

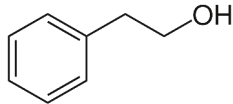
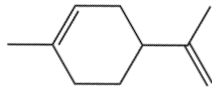
Cette valeur permet de rendre compte du caractère hydrophile ($\log P < 0$) ou lipophile ($\log P > 0$) de la molécule étudiée, donnant ainsi une première idée de sa localisation préférentielle dans la phase aqueuse ou grasse d'une émulsion. Cependant, cette valeur ne prend pas en compte certains descripteurs moléculaires comme l'activité de surface ou la volatilité des composés, et ne permet donc pas, à elle seule, de prédire la solubilisation des

molécules parfumantes dans des systèmes contenant des tensioactifs (Tchakalova and Fieber, 2012). Nous avons donc étudié l'activité de surface des molécules parfumantes en solution, afin de pouvoir mieux appréhender leur distribution dans des émulsions modèles.

1.1. Mesures de tension superficielle

La valeur de la tension superficielle d'une solution est directement reliée à la concentration de molécules adsorbées à l'interface air/solution. En effet, les molécules présentant une certaine activité de surface sont transportées par diffusion à travers la solution vers l'interface. La tension superficielle peut donc être utilisée comme un outil permettant d'évaluer l'activité de surface d'un composé. L'équipe de Soboleva (Soboleva *et al.*, 2022) a montré que les propriétés physicochimiques des molécules aromatiques, comme leur solubilité dans l'eau, leur caractère amphiphile, leur log P et leur pression de vapeur partielle, fournissaient une contribution dominante aux changements de tension superficielle. Certaines de ces propriétés sont rassemblées dans le **Tableau 15**.

Tableau 15. Structure chimique et propriétés physicochimiques de l'APE et du LMN

	M _w (g.mol ⁻¹)	Densité	Log P	P _{vapeur} 25°C (mmHg)	γ _{expérimental} (mN.m ⁻¹)	γ _{littérature} (mN.m ⁻¹)	Structure chimique
APE	122,2	1,02	1,36	0,087	38,82 ± 0,41	39,43 ^[1]	
LMN	136,2	0,84	4,57	1,98	26,00 ± 0,09	26,0 ^[2]	

[1] Yeh et Tu, J. Chem. Eng. Data 2007, 52, 1760-1767, [2] Hazardous Chemical Data. Volume II. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1984-5.

Dans un premier temps, la tension de surface des molécules pures a été mesurée afin d'évaluer leur activité de surface, et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le **Tableau 15**. On observe que le LMN a une valeur plus faible que l'APE, du fait de son caractère plus hydrophobe et que les mesures sont cohérentes avec les données de la littérature.

L'activité de surface d'une molécule joue un rôle important lorsque celle-ci est engagée dans un processus dans lequel une interface liquide/gaz est présente (Goussard *et al.*, 2017). Dans le cas des molécules parfumantes, la détermination de leur activité de surface permet aussi de prédire les changements provoqués par l'ajout de parfums dans des émulsions contenant des tensioactifs (Tchakalova and Fieber, 2012). La valeur de la tension de surface est déterminée par les interactions de la molécule à l'interface avec une autre phase. Plus

précisément, c'est la somme d'une contribution apolaire, liée aux interactions de van der Waals, et d'une contribution acide-base, liée aux interactions hydrogène entre la molécule et l'autre phase (Good and van Oss, 1992). Le LMN a une valeur caractéristique de tension superficielle d'un liquide organique hydrophobe et non polaire, ce qui signifie qu'un grand nombre d'interactions sont satisfaites à son interface avec l'air. Cela s'explique par le fait que le LMN et l'air sont hydrophobes, et ont donc des interactions apolaires (de type dispersion de London) importantes. A l'inverse, du fait de la présence d'un groupement OH dans sa structure chimique, l'APE est un liquide polaire. Il est donc capable de former des interactions polaires avec d'autres milieux polaires, et également des liaisons de type liaison hydrogène avec l'eau. Par conséquent, il possède une certaine capacité de solubilisation dans l'eau et donc un certain caractère hydrophile. Ainsi, l'interface APE/air exhibe un grand nombre d'interactions non satisfaites, impliquant une valeur de tension de surface plus élevée que celle du limonène, proche de celle d'autres liquides polaires.

La tension de surface de solutions aqueuses d'APE et de LMN à différentes concentrations a ensuite été mesurée à l'équilibre, afin d'étudier leur activité de surface dans l'eau. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 45**. La tension superficielle γ de l'eau a été mesurée pour servir de contrôle, la valeur attendue étant d'environ $73 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à 25°C (Pallas and Pethica, 1983).

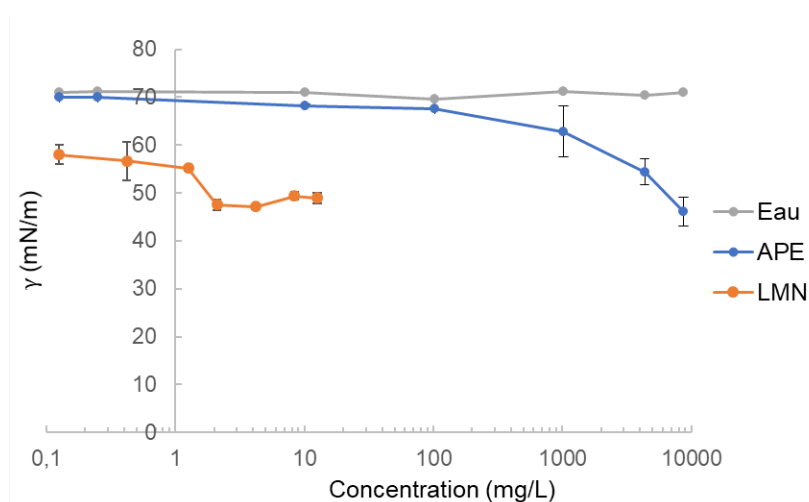


Figure 45. Mesures de la tension superficielle de l'eau pure (gris) et de solutions d'APE (bleu) et de LMN (orange) à différentes concentrations dans l'eau

Même à très faible concentration ($0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), l'ajout de LMN abaisse significativement la tension superficielle de l'eau à $58 \pm 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. L'augmentation de la concentration en LMN diminue davantage la tension superficielle de la solution, de façon progressive jusqu'à atteindre un plateau aux alentours de $48 \pm 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à partir d'une concentration $C = 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Le LMN possède donc une faible activité de surface, qui est probablement due à sa très faible solubilité dans l'eau ($C_{\text{lim}} = 13,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et à sa forte volatilité ($P_{\text{vap}} = 1,98$

mmHg), qui le poussent à diffuser rapidement à l'interface avant de s'évaporer (Kudla, Gutmann and Tsarkova, 2021). La désorption du LMN avant son évaporation dans l'air provoque une réduction de la barrière de potentiel à l'interface, diminuant la tension superficielle de la solution (Soboleva *et al.*, 2019).

L'étude du comportement de l'APE en solution a montré que celui-ci abaissait la tension superficielle, au-delà d'une certaine concentration. En dessous de cette concentration, l'APE, en raison de son caractère hydrophile, est solvaté dans l'eau et ne s'adsorbe que très peu à la surface. L'abaissement de γ observé au-delà de $C = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ne peut à priori pas être attribué à l'adsorption de l'APE à l'interface en raison de sa limite de solubilité dans l'eau, car elle est atteinte à une concentration plus élevée ($C_{\text{lim}} = 22\,000 \text{ mg.L}^{-1}$). L'équipe de Rak (Rak and Sedlák, 2019) a récemment étudié la solubilité de composés à l'échelle méso, qui est omniprésente dans les liquides. A partir d'une certaine concentration, l'APE pourrait former des agrégats sphériques de taille de l'ordre de 10 – 100 nm, distribués de façon homogène dans toute la solution aqueuse. Dans la région de l'interface, la présence de ces agrégats accroîtrait la concentration locale en APE, induisant son adsorption et une diminution de la tension superficielle. L'équipe de Soboleva (Soboleva *et al.*, 2019) a mis en évidence ce phénomène lors de l'étude du comportement de l'alcool benzylique en solution aqueuse. La transition de la solubilité moléculaire à la solubilité à l'échelle méso de ce dernier, qui possède une structure et des propriétés physicochimiques très proches de l'APE, a été observée à une concentration inférieure à sa limite de solubilité dans l'eau.

L'APE et le LMN présentent donc une faible activité interfaciale en solution aqueuse, à l'inverse du linalol qui se comporte comme un co-tensioactif. Le LMN étant quasiment insoluble dans l'eau, il diffuse rapidement pour s'adsorber à l'interface avant de s'évaporer dans l'air, ce qui provoque une diminution de la tension de surface de la solution. Son activité de surface est donc conditionnée par son caractère hydrophobe et volatil, et il ne présente pas de propriétés amphiphiles. En raison de son caractère hydrophile et de sa plus faible volatilité, l'APE forme une solution homogène dans l'eau dans laquelle il est soluble à l'échelle moléculaire. Au-delà d'une certaine concentration, une solubilisation à l'échelle méso apparaît, ce qui augmente sa concentration dans la région de l'interface et provoque son adsorption, abaissant ainsi la tension superficielle de la solution. A la concentration à laquelle il est ajouté en émulsion ($10\,000 \text{ mg.L}^{-1}$), une partie de l'APE sera donc probablement adsorbée à l'interface.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature, et suggèrent que l'APE, bien qu'en grande partie solubilisé dans la phase aqueuse de l'auto-émulsion, peut interagir avec les têtes polaires des tensioactifs (Friberg, Yin and Aikens, 1998). Le LMN, en raison de son

caractère aliphatique, sera solubilisé dans la phase grasse (Moucharafieh, Friberg and Larsen, 1979) ou tendra à s'évaporer, en fonction de son affinité avec les ingrédients de la matrice.

Riches de ces résultats, la cinétique de libération des molécules parfumantes dans les auto-émulsions a été déterminée, dans le but d'étudier et de mieux comprendre ces interactions dans des systèmes multiphasiques.

1.2. Détermination des cinétiques de libération

La cinétique de libération des molécules parfumantes introduites à 1% (w/w) dans les auto-émulsions a été étudiée, afin d'apporter des éléments de compréhension sur leur comportement dans ces systèmes. Pour cela, les solutions ont été préparées et incubées à 32°C entre 2 et 60 minutes, avant d'être analysées en HS-GC-FID selon le protocole décrit dans le Chapitre 3 de la Partie Matériels et Méthodes. Les résultats sont présentés sur la **Figure 46**. L'APE et le LMN ayant des cinétiques de libération très différentes, il a fallu les représenter selon deux axes des ordonnées.

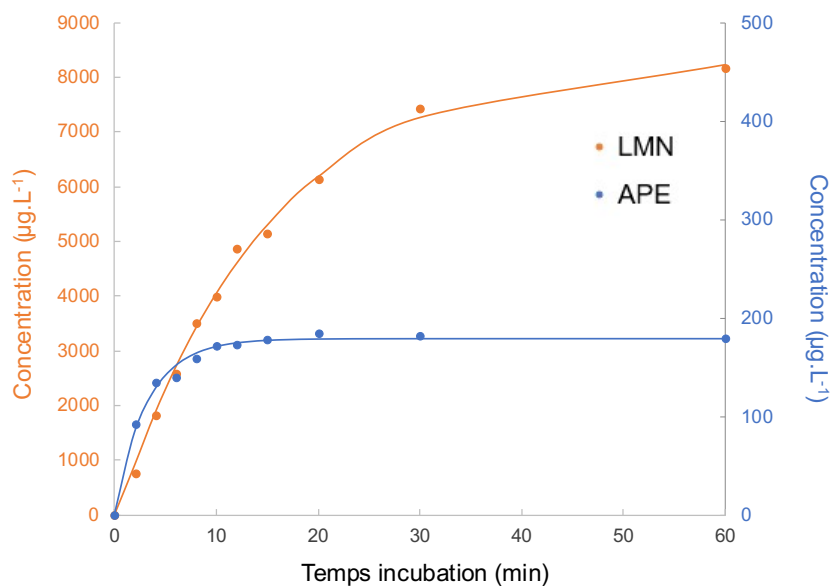


Figure 46. Cinétiques de libération de l'APE (bleu) et du LMN (orange) introduits chacun à 1% (w/w) en auto-émulsion

La pente de la partie linéaire de la courbe peut être reliée à la vitesse de transfert du composé dans l'air, tandis que la valeur au plateau rend compte de l'établissement de l'équilibre thermodynamique. A l'équilibre, la répartition des molécules parfumantes entre l'échantillon et l'espace de tête est déterminée par leur coefficient de partage K qui illustre les interactions avec la matrice. Ces valeurs ont été calculées et sont rassemblées dans le **Tableau 16**.

Tableau 16. Paramètres cinétiques de libération des molécules parfumantes introduites en auto-émulsions

	AEm_APE	AEm_LMN
Pente ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	55 ± 10	580 ± 40
Concentration au plateau ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	180 ± 5	8375 ± 165
$K_{\text{air}/\text{émulsion}}$ (32°C)	$1,80.10^{-5}$	$8,40.10^{-4}$
$K_{\text{air}/\text{eau}}$ (32°C)	$2,25.10^{-5}$	$1,18.10^{-1}$

La comparaison des pentes des courbes cinétiques des molécules parfumantes montre que l'APE est libéré environ 10 fois moins rapidement que le LMN. Ces différences traduisent des différences de diffusion entre les molécules parfumantes dans les auto-émulsions, dues à leur structure et à leurs propriétés physicochimiques qui déterminent leur localisation. En supposant que l'APE est réparti entre la phase aqueuse et la surface des lamelles, il doit se désorber de l'interface puis diffuser à travers la phase continue afin d'être libéré dans la phase gazeuse. Le LMN, quant à lui, est probablement solubilisé majoritairement dans les parties apolaires des auto-émulsions, c'est-à-dire le long des chaînes d'APG/AG ou au cœur des lamelles. Il doit donc d'abord diffuser à travers ces parties apolaires, transférer à l'interface puis à travers la phase aqueuse continue avant d'être libéré dans l'air. Malgré cette étape de diffusion supplémentaire, le LMN est libéré 10 fois plus rapidement que l'APE, ce qui est dû à son caractère hydrophobe et à sa forte volatilité qui conditionnent son comportement.

L'équilibre thermodynamique de libération de l'APE est atteint après 10 minutes, tandis qu'il met plus d'1h à s'établir dans le cas de la libération du LMN. Après 1h, la concentration de LMN dans l'espace de tête est 45 fois plus importante que celle de l'APE. La comparaison des coefficients $K_{\text{air}/\text{émulsion}}$ du LMN et de l'APE confirme cette tendance (**Tableau 16**). Le LMN présente un coefficient de partage plus élevé, ce qui traduit une plus grande volatilité et donc une libération plus importante dans l'espace de tête. Le calcul du coefficient de rétention R des odorants (défini dans l'État de l'art), connaissant leur coefficient de partage dans l'eau $K_{\text{air}/\text{eau}}$, illustre leur rétention dans la matrice, comparé à leur rétention dans l'eau. Cette valeur permet de mettre en évidence les éventuelles interactions chimiques entre les odorants et la matrice. Le LMN possède un coefficient $R \approx 99\%$, ce qui indique une rétention quasiment exclusive dans la matrice par rapport à l'eau. Ce résultat illustre les interactions importantes existant entre le limonène et la phase grasse des auto-émulsions, qui sont responsables de sa rétention dans la matrice. Le LMN n'interagit donc quasiment pas avec la phase aqueuse des systèmes émulsionnés. La matrice des auto-émulsions étant composée à 88% d'eau, les

interactions hydrophobes entre le LMN et la phase grasse ne suffisent pas à compenser les interactions défavorables qu'il a avec la phase aqueuse, ce qui explique sa libération importante dans l'espace de tête.

L'APE est caractérisé par un $R \approx 20\%$, une valeur relativement faible qui témoigne d'interactions proches avec l'eau et avec la matrice des auto-émulsions. L'APE est tout de même plus retenu dans le système émulsionné que dans l'eau ($R > 0$), ce qui témoigne de l'existence d'interactions avec la matrice. En effet, de par son caractère hydrophile et sa structure, l'APE forme des interactions hydrogène avec les molécules d'APG/AG. Ce résultat semble confirmer la localisation de l'APE dans les auto-émulsions, qui se répartit entre la phase aqueuse et l'interface. La désorption de l'APE de l'interface n'étant pas énergétiquement favorable pour le système, il y est plus retenu, ce qui explique sa plus faible libération dans l'espace de tête comparé au LMN.

L'étude de la libération du linalol, qui a fait l'objet du chapitre précédent, a montré que ce dernier se comportait de façon intermédiaire (valeurs intermédiaires pour la cinétique de libération, la concentration à l'équilibre et le coefficient de partage $K_{\text{air/émulsion}}$) par rapport à l'APE et au LMN. On pourrait alors émettre l'hypothèse que les paramètres de libération des molécules parfumantes en auto-émulsion sont corrélés à leur log P. Ces paramètres ont donc été tracés en fonction du log P de chacun des odorants, ce qui a permis de confirmer une corrélation linéaire ($R^2 = 0,89$) entre le log P et la pente correspondant à la cinétique de libération des odorants dans les systèmes (**Figure 47**). Il serait intéressant de vérifier cette relation en étudiant un plus grand nombre de molécules.

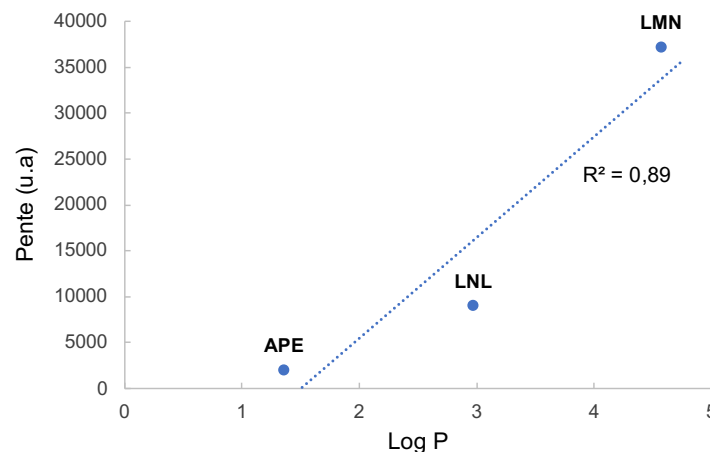


Figure 47. Cinétique de libération en fonction du log P des molécules parfumantes et régression linéaire (courbe pointillée)

Les résultats présentés dans cette première partie confirment que certains paramètres comme la structure chimique, le log P et la volatilité des molécules parfumantes déterminent leur solubilisation dans différentes phases, et donc leur distribution et leurs interactions avec les autres ingrédients lorsqu'elles sont introduites en émulsion. La suite de ce chapitre a pour but d'étudier les effets de l'ajout de ces molécules parfumantes sur les propriétés physico-chimiques des auto-émulsions, en commençant par leur organisation structurale à l'échelle moléculaire.

2. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur la microstructure des auto-émulsions

La microstructure des émulsions a un impact direct sur leur stabilité et leurs propriétés rhéologiques, texturales et sensorielles. Il est donc indispensable de la contrôler lors du processus de formulation, pour s'assurer d'obtenir les performances attendues lors de l'utilisation du produit cosmétique fini. Pour étudier l'effet de l'APE et du LMN sur la microstructure des auto-émulsions, les échantillons ont été observés en microscopie optique, puis caractérisés en SLS et en DRX. La dégradation thermique des échantillons, intimement liée à leur structure, a été investiguée en ATG.

2.1. Observations microscopiques

La microscopie optique est une méthode de caractérisation accessible et très utile pour étudier les émulsions classiques, ayant des gouttelettes de taille supérieure au micron. Dans le cas des émulsions lamellaires, l'observation en lumière polarisée permet de visualiser la présence des phases semi-cristallines.

La **Figure 48** regroupe les observations faites en lumière blanche et en lumière polarisée des auto-émulsions témoin, contenant de l'APE et du LMN. Les photographies capturées montrent une organisation similaire pour les trois échantillons en lumière blanche, et attestent de la présence de phases lamellaires en lumière polarisée.

L'ajout d'APE ne semble pas avoir d'impact sur l'organisation des gouttelettes, ni sur les phases lamellaires. Cette observation va dans le sens de nos résultats précédents qui ont montré que l'APE, plutôt hydrophile, se solubilise préférentiellement dans la phase aqueuse continue et présente une faible activité de surface.

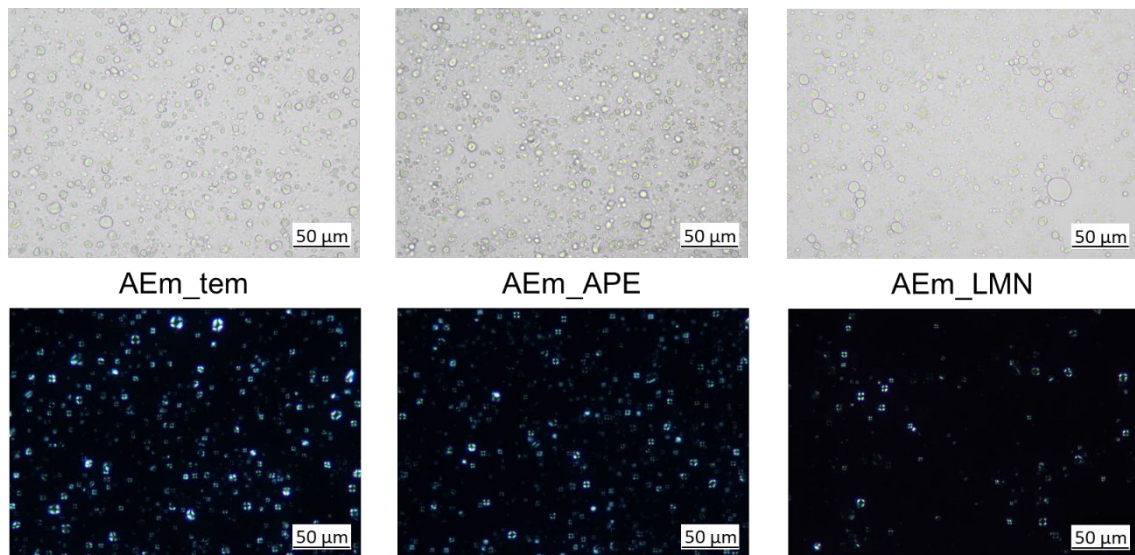


Figure 48. Observations microscopiques (x 400) en lumière blanche et en lumière polarisée des auto-émulsions témoin (AEm_tem), contenant de l'APE (AEm_APE) ou du LMN (AEm_LMN)

En revanche, d'après les observations en lumière polarisée, l'ajout de LMN semble avoir un effet sur la quantité de phases lamellaires présentes. En raison de son caractère hydrophobe et apolaire, le LMN peut se solubiliser dans les phases lamellaires, en partie le long des chaînes d'APG/AG et majoritairement au cœur des phases dispersées d'AG résiduel (Zhang, Friberg and Aikens, 2000; Kayali, Qamhieh and Lindman, 2006). Des travaux (Alfaro, Guerrero and Muñoz, 2000) ont montré que l'incorporation d'hydrocarbures ayant une structure proche du LMN dans des systèmes ternaires pouvait induire la disparition quasi-totale des phases lamellaires ou hexagonales en présence. Cela est dû à la perturbation des structures cristallines par l'encombrement des hydrocarbures possédant des groupements cycliques. De plus, la solubilisation d'un hydrocarbure entre les tensioactifs des lamelles fait décroître le ratio TA/eau en deçà du seuil requis pour la formation des phases cristallines, ce qui contribue à leur disparition.

2.2. Détermination de la granulométrie

La granulométrie d'une émulsion représente la distribution en taille des gouttelettes de phase dispersée qui la composent. Cette distribution donne des indications sur la structure et la stabilité des émulsions. La diffusion statique de la lumière (SLS) est couramment employée pour déterminer la granulométrie. Cette technique nécessite une dilution préalable des échantillons, afin d'éviter le phénomène de diffusion multiple.

Les distributions en volume des échantillons sont données en **Figure 49**. Les échantillons présentent des distributions polydisperses et bimodales. Afin de décrire la granulométrie des

émulsions, les valeurs des diamètres modal, médian ($D_{50\%}$) et $D_{90\%}$ ont été déterminées et sont rassemblées dans le **Tableau 17**. Le diamètre modal correspond à la valeur de la taille des gouttelettes les plus nombreuses dans l'échantillon. Le diamètre médian représente la valeur médiane de taille des gouttelettes, c'est-à-dire le point milieu de la distribution pour lequel 50% des valeurs de diamètre sont inférieures au $D_{50\%}$ et les 50% restant sont supérieurs. Le diamètre $D_{90\%}$ partage la distribution en deux intervalles tels que 90% des données sont inférieures à cette valeur de diamètre, et les 10% restant ont des valeurs de diamètre supérieures.

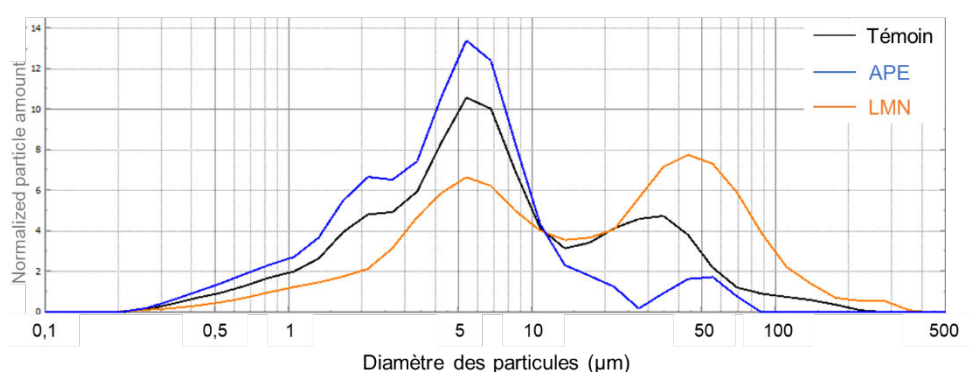


Figure 49. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les auto-émulsions témoin (courbe grise), contenant de l'APE (courbe bleue) ou du LMN (courbe orange)

L'ajout d'APE semble diminuer le nombre des plus grosses gouttelettes, comme en témoigne la valeur de $D_{90\%}$ associée à sa distribution de taille, sans pour autant avoir d'effet significatif sur les diamètres modal et médian (**Tableau 17**). En revanche, comme on pouvait s'y attendre, le LMN augmente significativement la taille des gouttelettes comparé à l'auto-émulsion témoin. Lorsqu'il est ajouté en émulsion, au vu de son caractère hydrophobe important, le LMN se solubilise dans les gouttelettes de phase grasse, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de diamètres observée. De plus, il peut se solubiliser au cœur des lamelles, augmentant ainsi l'épaisseur des bicouches qui entourent les gouttelettes et conduisant à une augmentation de leur taille.

Tableau 17. Valeurs moyennes \pm écart type de la taille des gouttelettes des auto-émulsions témoin, contenant de l'APE ou du LMN

	AEm_tem	AEm_APE	AEm_LMN
Diamètre modal (μm)	5,35 \pm 0,01 ^B	5,33 \pm 0,01 ^B	32,0 \pm 22,9 ^A
$D_{50\%}$ (μm)	5,92 \pm 0,95 ^B	4,68 \pm 0,07 ^B	23,6 \pm 15,2 ^A
$D_{90\%}$ (μm)	26,4 \pm 11,2 ^B	13,5 \pm 1,5 ^B	72,3 \pm 34,9 ^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Ces résultats confortent l'hypothèse selon laquelle l'APE et le LMN sont localisés à différents niveaux du réseau lamellaire. Or, des travaux antérieurs menés dans notre laboratoire ont montré que l'ajout d'émollient, en fonction de sa nature chimique et donc de sa localisation dans les lamelles, pouvait changer la nature des phases lamellaires en présence (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Nous avons donc cherché à étudier l'effet des molécules parfumantes sur la nature des phases lamellaires.

2.3. Étude de la nature des phases lamellaires

La diffraction des rayons X est couramment employée pour étudier la structure et la nature des phases liquides cristallines présentes dans les systèmes. Dans ces travaux, les auto-émulsions ont été caractérisées en DRX afin d'étudier l'effet des molécules parfumantes sur l'organisation structurale des phases lamellaires. Les protocoles de préparation des échantillons et d'analyse sont donnés dans la Partie Matériels et Méthodes.

Les diffractogrammes obtenus à la suite des caractérisations aux grands angles (WAXD) sont présentés dans la **Figure 50**. Les résultats montrent des domaines amorphes caractérisés par de larges halos, ce qui est dû à la proportion importante d'eau dans les auto-émulsions. Le diffractogramme de l'eau seule (courbe bleu turquoise) confirme cette hypothèse. Nous avons donc considéré le diffractogramme de l'eau comme ligne de base de la mesure et l'avons utilisé pour normaliser les diffractogrammes des auto-émulsions, afin de mettre en évidence la structure cristalline des échantillons. La loi de Bragg a ensuite été employée pour déterminer la distance d entre les couches d'atomes successives, nous informant sur l'organisation structurale des phases lamellaires.

Les diffractogrammes normalisés des trois échantillons (**Figure 51**) présentent un pic fin et intense, à 0,415 nm pour l'auto-émulsion témoin et à 0,410 nm pour les auto-émulsions parfumées. D'après la littérature, un pic fin et intense autour de 0,415 nm est caractéristique de la présence de gel α structurant les phases lamellaires L_{β} . En effet, les mesures de DRX aux grands angles (WAXD) permettent de mesurer les distances intermoléculaires entre les molécules de tensioactifs et d'alcool gras, ce qui donne des renseignements sur l'ordre dans les bicouches. Cette distance de 4,15 Å ($2\theta = 21,5^\circ$) correspond à la distance entre deux chaînes d'APG/AG en configuration hexagonale dans le plan lamellaire (Iwai, Fukasawa and Suzuki, 1998).

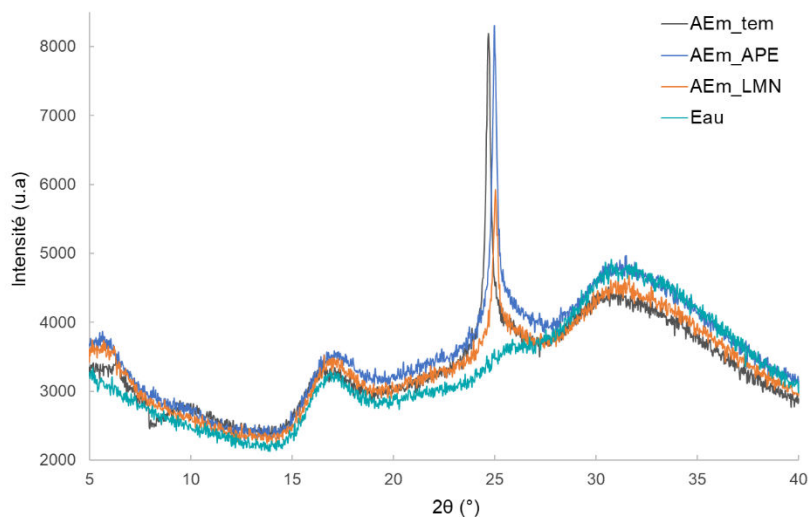


Figure 50. Diffractogrammes de l'eau pure (bleu turquoise) et des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu foncé) ou du LMN (orange)

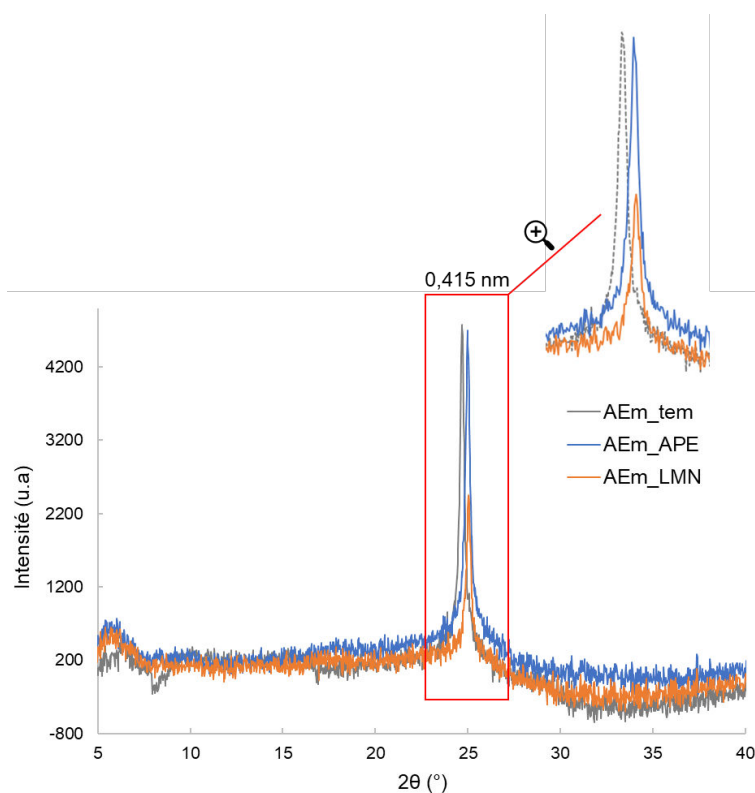


Figure 51. Diffractogrammes normalisés des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)

L'ajout de molécules parfumantes ne change pas la nature des phases lamellaires structurant les auto-émulsions. En revanche, on observe un décalage significatif du pic vers les grands angles en présence de parfum, ce qui traduit une diminution de la distance entre deux plans d'atomes successifs et donc entre deux molécules d'APG/AG adjacentes. Cela peut être dû à une micro contrainte exercée par les molécules parfumantes sur les phases lamellaires, induisant leur compression comme illustré en **Figure 52**. En effet, des études portant sur la

localisation d'arômes et de parfums dans des systèmes modèles contenant des phases liquides cristallines ont montré que l'APE pouvait interagir avec les têtes polaires des tensioactifs à la surface des bicouches. Le LMN, quant à lui, se solubilise le long des chaînes d'APG/AG ou entre les lamelles. Les molécules parfumantes comblent les espaces vides entre les molécules d'APG/AG, ce qui induit une contrainte sur les phases lamellaires.

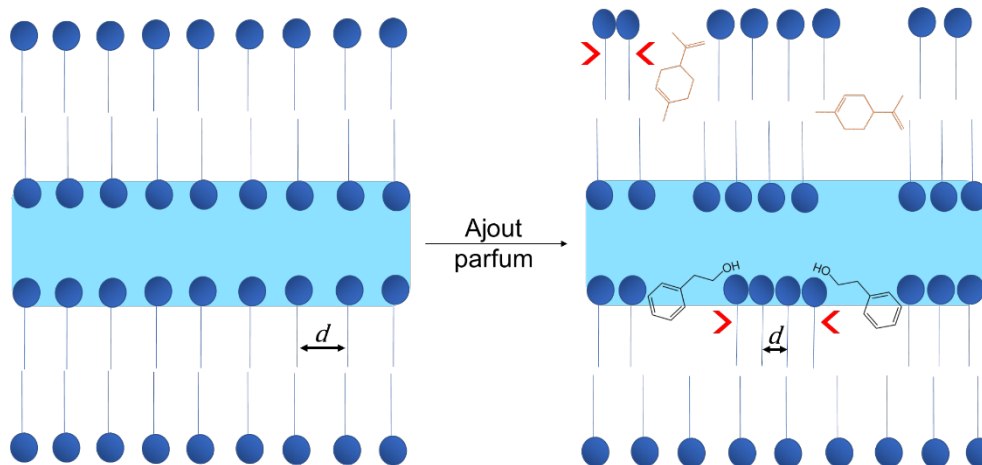


Figure 52. Illustration de la compression des phases lamellaires par l'APE et le LMN, entraînant une diminution de la distance d et donc un décalage du pic vers les grands angles

L'aire et la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction donnent également des indications sur la quantité et la taille des phases cristallines structurant les auto-émulsions. Dans une analyse quantitative, l'aire du pic est liée au pourcentage massique de la phase présente. La largeur à mi-hauteur est reliée à la taille des cristallites t d'après la formule de Scherrer :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{(H-s) \cdot \cos \theta} \quad (32)$$

Où H est la largeur à mi-hauteur, k et s sont des facteurs de correction de la largeur, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente et θ est la moitié de l'angle de déviation de l'onde. L'ajout de molécules parfumantes entraîne une augmentation significative de la largeur à mi-hauteur du pic caractéristique de la phase gel α , de 0,24 nm pour le témoin à 0,26 nm et 0,28 nm pour les auto-émulsions contenant de l'APE et du LMN respectivement. D'après la loi de Scherrer, il en résulte une diminution de l'ordre au sein des phases lamellaires cristallines. De plus, l'aire du pic de l'auto-émulsion contenant du LMN est significativement plus faible que pour le témoin, ce qui traduit une diminution de la fraction massique de phase lamellaire dans l'émulsion. Ces résultats semblent confirmer les observations microscopiques en lumière polarisée mentionnées précédemment, qui avaient permis d'émettre l'hypothèse de la disparition d'une partie des phases lamellaires due à la présence de LMN.

L'étude de l'effet des molécules parfumantes sur la microstructure des auto-émulsions s'est poursuivie par la détermination des propriétés thermiques des systèmes.

2.4. Étude des propriétés thermiques

La détermination des profils de dégradation thermique a permis d'étudier l'impact de l'ajout de molécules parfumantes sur les propriétés thermiques des auto-émulsions, qui sont intimement liées à leur microstructure.

Dans un premier temps, le profil de dégradation complet des échantillons jusqu'à 900°C a été établi par analyse thermogravimétrique (**Figure 53**).

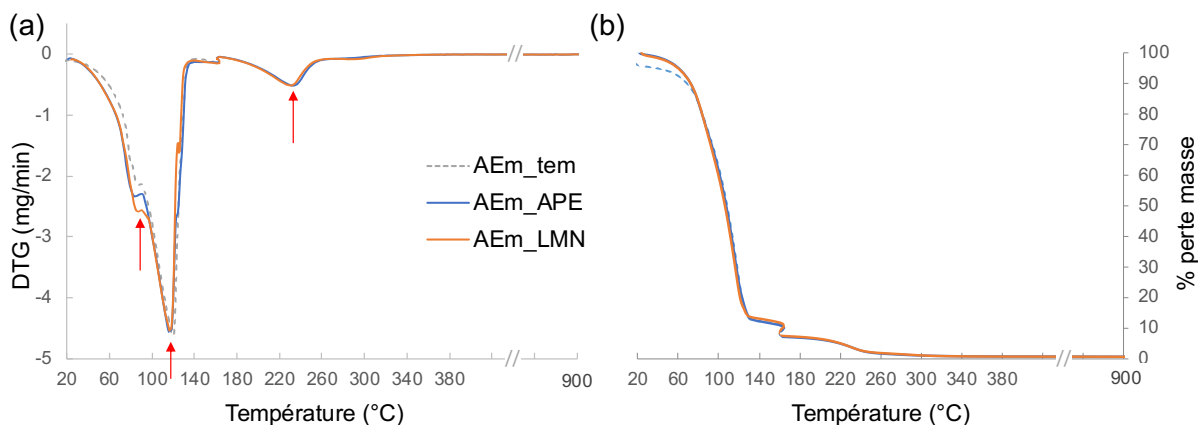


Figure 53. Profils moyens de dégradation thermique (a) et de perte en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)

Les trois auto-émulsions présentent des courbes de DTG similaires, sur lesquelles apparaissent trois pics principaux à environ 70°C, 120°C et 240°C. Comme mentionné dans le chapitre précédent, ce dernier pic correspond à la dégradation de l'APG/AG restant, tandis que les deux premiers pics peuvent être attribués à l'évaporation de l'eau liée au gel lipophile (70°C) ou de l'eau liée piégée dans les systèmes (70 - 120°C). La perte de masse (**Figure 53 (b)**) relevée à des températures inférieures à 70°C correspond à l'évaporation de l'eau libre. Seule l'intensité du premier pic de DTG diffère entre les échantillons, ce qui suggère qu'il existe des différences d'évaporation de l'eau liée au gel lipophile. Cela pourrait indiquer des différences de structure, impactant les interactions entre les phases lamellaires et l'eau du système. Pour étudier avec plus de précision l'évaporation de l'eau à faible température, les profils TG des échantillons ont été mesurés entre 25°C et 130°C.

Bien que similaires, les profils d'évaporation (**Figure 54 (a)**) de l'eau contenue dans les échantillons présentent quelques différences. L'évaporation de l'eau libre de la phase continue, qui intervient aux alentours de 56°C, est plus importante pour l'auto-émulsion contenant de l'APE. A partir de 60°C, l'évaporation de l'eau liée aux AG du gel lipophile est visible sur la courbe DTG de l'auto-émulsion contenant du LMN. Cette évaporation débute aux alentours de 65°C pour l'échantillon APE et 68°C pour le témoin.

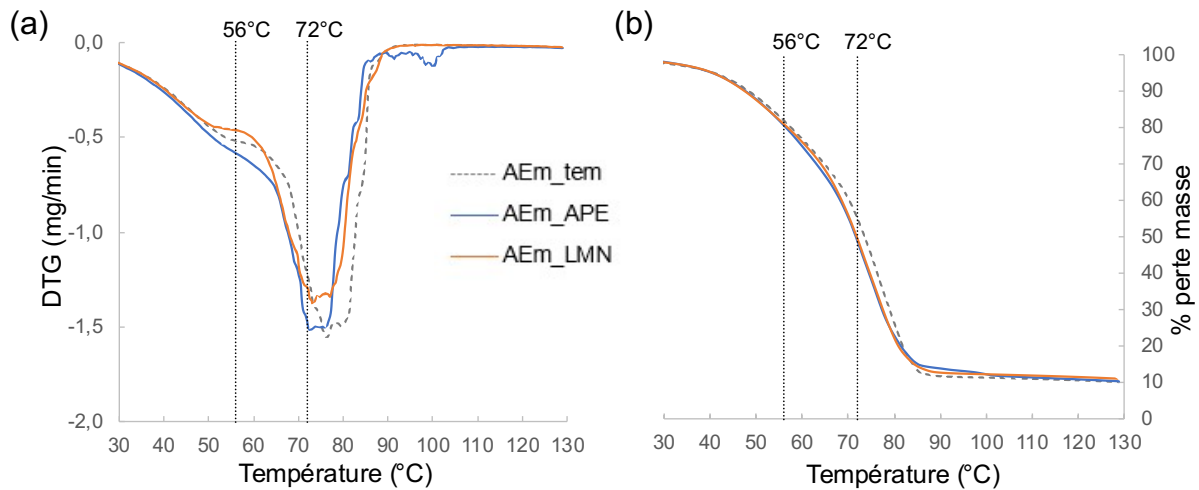


Figure 54. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des auto-émulsions témoin (courbe pointillée), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)

Les courbes de TG moyennes des deux échantillons parfumés (**Figure 54 (b)**) présentent un point d'inflexion autour de 72°C, soit 3°C en dessous de la température à laquelle on observe un point d'inflexion sur la courbe témoin. Bien que faible, cette différence est significative. A ces températures, l'évaporation de l'eau interlamellaire commence en raison de la fusion du réseau de gel hydrophile (Savic *et al.*, 2005). L'évaporation se poursuit jusqu'à 82°C dans le cas des auto-émulsions parfumées, et jusqu'à 86°C pour l'auto-émulsion témoin. Ces résultats suggèrent que l'ajout de molécule parfumante accélère la dégradation thermique du réseau lamellaire.

L'importance de la répartition de l'eau dans les émulsions lamellaires pour leurs propriétés hydratantes a été exposée dans la partie État de l'art de ce manuscrit. Pour rappel, les molécules d'eau liées au réseau lamellaire constituent un « réservoir », disponible pour l'hydratation au moment de l'application de ces systèmes sur la peau. Leurs propriétés thermiques jouent donc un rôle important, car elles déterminent la libération de l'eau.

Pour résumer, lorsqu'ils sont ajoutés en auto-émulsion, l'APE se répartit entre la phase aqueuse et l'interface où il interagit avec les têtes polaires des molécules d'APG/AG, tandis que le LMN se solubilise le long de leurs chaînes ou au cœur des lamelles. Ainsi, l'ajout de molécules parfumantes peut perturber les interactions intermoléculaires au sein du réseau, comme suggéré par l'étude des propriétés thermiques des auto-émulsions. Cela a principalement été mis en évidence avec le LMN, qui semble diminuer la quantité de phases lamellaires présentes. En revanche, l'ajout de molécules parfumantes n'a pas altéré la nature des phases lamellaires. Dans le paragraphe suivant, l'effet de l'APE et du LMN sur les propriétés rhéologiques et de texture des auto-émulsions est étudié.

3. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés rhéologiques et de texture des auto-émulsions

Les propriétés rhéologiques d'une émulsion sont une manifestation directe de sa microstructure. Les résultats de la partie précédente ont montré que les molécules parfumantes pouvaient perturber l'organisation structurale des émulsions. Dans cette partie, nous étudions leur effet potentiel sur les propriétés d'écoulement et viscoélastiques des émulsions, puis sur leurs propriétés de texture.

3.1. Propriétés d'écoulement

Pour déterminer les propriétés d'écoulement d'un matériau, on lui impose un gradient de cisaillement croissant. Le rhéomètre détermine alors la contrainte à appliquer, et mesure la viscosité dynamique du matériau au cours du test. L'allure de la courbe de la viscosité en fonction du taux de cisaillement donne le comportement de l'échantillon (newtonien, rhéofluidifiant, rhéoépaississant...).

Les échantillons ont été analysés selon le protocole détaillé dans le troisième chapitre de la partie Matériels et Méthodes. La **Figure 55** présente les courbes de viscosité des auto-émulsions témoin (courbe grise), contenant de l'APE (courbe bleue) ou du LMN (courbe orange).

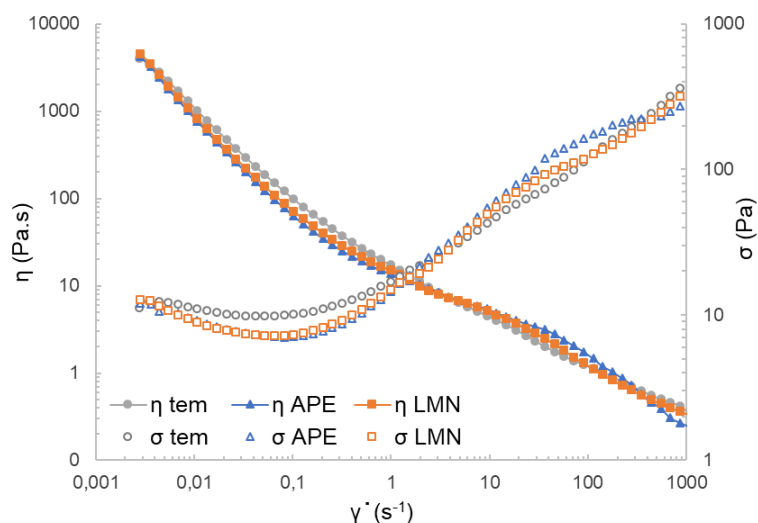


Figure 55. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)

L'allure des courbes est similaire pour les trois échantillons. Les répétitions réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence de différence significative entre les valeurs de viscosité relevées à différents taux de cisaillement. Ces résultats suggèrent que les différences de structure

révélées par les caractérisations précédentes n'ont pas d'effet sur les propriétés d'écoulement des échantillons. Comme présenté dans la partie Matériels et Méthodes, les propriétés d'écoulement sont étudiées hors du DLVE des échantillons. Ces derniers sont alors soumis à une sollicitation qui déstructure leur réseau (et conduit donc à leur écoulement), ce qui altère leur microstructure et explique que les différences précédemment observées ne soient plus observables ici.

La diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement témoigne du comportement rhéofluidifiant des systèmes, qui est très recherché en cosmétique. Au repos, une viscosité élevée assure le maintien de la forme du produit et limite les phénomènes de déstabilisation. Lors de l'application, les produits cosmétiques subissent un cisaillement important ($1\ 000 - 10\ 000\ \text{s}^{-1}$). Pour ces valeurs de sollicitation, la viscosité des échantillons est nettement plus faible, ce qui permet de faciliter leur application sur la peau.

Les propriétés de viscoélasticité dynamique des échantillons ont ensuite été déterminées.

3.2. Propriétés viscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques, déterminées lors de balayages en amplitude et en fréquence, apportent des informations complémentaires sur les propriétés rhéologiques au repos qui sont souvent liées à la microstructure des systèmes.

3.2.1. Balayages en amplitude

Le domaine linéaire de viscoélasticité (DLVE) des échantillons a été déterminé par des balayages en amplitude, à une fréquence fixée à 1 Hz. La plage de pourcentage de déformation sur laquelle les modules élastique (G') et visqueux (G'') sont indépendants de la sollicitation imposée définit ce DLVE. Dans cette région, la structure interne de l'échantillon n'est pas altérée de façon irréversible par la sollicitation qu'il subit.

Les résultats des balayages en amplitude (**Figure 56**) montrent des allures de courbes similaires pour les trois échantillons, qui sont caractéristiques de matériaux très structurés par un réseau semi-solide.

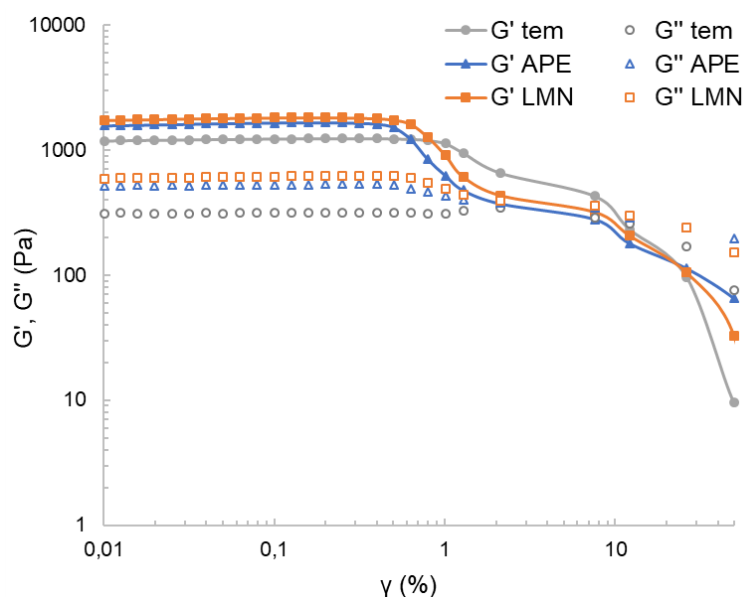


Figure 56. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des auto-émulsions témoin (courbes grises), contenant de l'APE (courbes bleues) ou du LMN (courbes oranges)

Aux faibles déformations dans le DLVE, le comportement élastique des matériaux est dominant ($G' > G''$). En augmentant l'amplitude de la déformation, on observe une chute de G' et un croisement des modules G' et G'' , puis les matériaux présentent un comportement visqueux dominant ($G'' > G'$). Ce phénomène indique que la structure interne des échantillons commence à être altérée de façon irréversible et ne peut plus résister à la déformation imposée.

Dans le DLVE, les auto-émulsions parfumées sont caractérisées par des valeurs de modules G' , G'' et $\tan \delta$ significativement plus élevées ($P < 0,0001$) que l'auto-émulsion témoin (**Tableau 18**). Ces résultats suggèrent que l'ajout de molécules parfumantes renforce le caractère solide des échantillons. En effet, des modules $G' > G''$ sont caractéristiques d'un comportement élastique dominant (Cordobés, Muñoz and Gallegos, 1997).

Tableau 18. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émulsions obtenues après les balayages en déformation

	AEm_tem	AEm_APE	AEm_LMN
G' au plateau (Pa)	1208 ± 43^C	1604 ± 47^B	1746 ± 27^A
G'' au plateau (Pa)	313 ± 21^C	524 ± 22^B	605 ± 5^A
Tan δ au plateau	$0,26 \pm 0,01^B$	$0,33 \pm 0,01^A$	$0,35 \pm 0,01^A$
$\gamma_{90\%}$ (%)	$1,01 \pm 0,01^A$	$0,51 \pm 0,01^C$	$0,64 \pm 0,01^B$
γ_{seuil} (%)	$3,45 \pm 0,55^A$	$1,58 \pm 0,12^B$	$1,78 \pm 0,24^B$

^{A-C}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

L'ajout d'APE et de LMN a également un impact sur la résistance des auto-émulsions à la déformation. Les échantillons parfumés possèdent un plateau de linéarité plus court, caractérisé par une déformation $\gamma_{90\%}$ (à laquelle G' a perdu 10% de sa valeur au plateau) significativement moins élevée ($P < 0,0001$) (**Tableau 18**). La déformation γ_{seuil} , à laquelle les modules se croisent, suit la même tendance. Cela traduit une perte plus rapide des propriétés viscoélastiques, due à une plus faible capacité du réseau structurant les échantillons à résister à la déformation (An *et al.*, 2006). Autrement dit, la microstructure des auto-émulsions parfumées ne peut supporter une sollicitation aussi importante que celle de l'auto-émulsion témoin avant d'être irrémédiablement endommagée. Ces résultats sont en cohérence avec l'évolution de la microstructure de l'émulsion suite à l'ajout des molécules parfumées.

Ces résultats montrent que l'ajout d'APE et de LMN renforce les propriétés viscoélastiques du réseau stabilisant les auto-émulsions, et diminue sa déformabilité. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les molécules parfumantes interagissent avec les ingrédients de la matrice, ce qui perturbe les interactions structurant le réseau de phases lamellaires.

Des balayages en fréquence ont donc été mis en place, car ils permettent d'étudier la microstructure et les interactions ayant lieu au sein des phases cristallines.

3.2.2. Balayages en fréquence

Une fois les limites du DLVE établies, les échantillons ont été soumis à des balayages en fréquence afin de nous renseigner davantage sur la structuration interne et la stabilité des phases cristallines en présence.

La **Figure 57** montre des allures de courbes, là encore, similaires pour les trois échantillons, indiquant qu'ils sont structurés par le même type de microstructure.

Leur comportement est en effet caractéristique de systèmes contenant des phases lamellaires cristallines, comme le montrent la valeur de module $G' > G''$, et la faible dépendance des modules G' et G'' à la fréquence angulaire ω (Alfaro, Guerrero and Muñoz, 2000; Zheng *et al.*, 2011). Ce comportement atteste de la formation d'un réseau élastique, dû aux fortes interactions qui existent au sein des bicouches et entre les phases lamellaires (Wang and Zhou, 2009b).

Les courbes des modules ne présentent pas de point de croisement, ce qui signifie que les échantillons ne sont pas caractérisés par un temps de relaxation qui témoignerait d'une réorganisation interne de la structure.

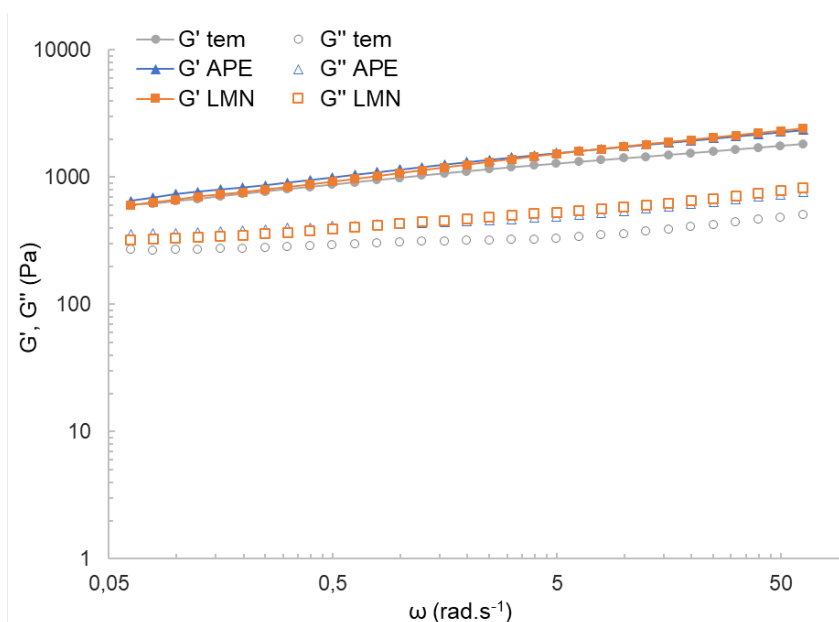


Figure 57. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des auto-émulsions témoin (courbes grises), contenant de l'APE (courbes bleues) ou du LMN (courbes oranges)

L'ajout de molécule parfumante augmente de façon significative ($P < 0,05$) la valeur des modules viscoélastiques et de $\tan \delta$ (**Tableau 19**). La détermination de la pente des droites de G' en fonction de la fréquence angulaire peut nous renseigner sur la structuration interne des phases lamellaires. Les auto-émulsions parfumées présentent des pentes de G' plus élevées que l'auto-émulsion témoin, ce qui est associé à la présence d'un réseau plus élastique et moins déformable (Alfaro, Guerrero and Muñoz, 2000).

Tableau 19. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émulsions obtenues après les balayages en fréquence

	AEm_tem	AEm_APE	AEm_LMN
G' à 1Hz (Pa)	985 ± 26^B	1150 ± 38^A	1075 ± 60^{AB}
G'' à 1Hz (Pa)	308 ± 11^B	433 ± 17^A	430 ± 32^A
Tan δ à 1Hz	$0,31 \pm 0,01^B$	$0,38 \pm 0,01^A$	$0,40 \pm 0,01^A$
Pente de G'	$176.\ln(x) + 1056^B$	$311.\ln(x) + 1212^A$	$261.\ln(x) + 1162^A$

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

L'équation de la pente de G' prend la forme $G' = A + B.\log(\omega)$, où B/A reflète le degré de connectivité entre les bicouches lamellaires (An *et al.*, 2006). La valeur de ce ratio vaut 0,17 pour l'auto-émulsion témoin, 0,26 et 0,22 pour les auto-émulsions contenant de l'APE et du LMN respectivement. Or, plus la valeur du ratio B/A est faible, plus le degré de connectivité

au sein des bicouches, et donc le nombre d'interaction, sont élevés. L'auto-émulsion témoin est donc stabilisée par un plus grand nombre d'interactions.

Ce résultat semble confirmer l'hypothèse selon laquelle l'ajout des molécules parfumantes perturbe les interactions qui structurent le réseau lamellaire, ce qui impacte les propriétés viscoélastiques des auto-émulsions, les rendant plus élastiques et moins déformables.

D'après les résultats précédents, le LMN se solubilise entre les chaînes des tensioactifs des phases lamellaires, ce qui tend à diminuer leur nombre. Or, les phases lamellaires sont des structures fluides qui possèdent une certaine élasticité et déformabilité. Ainsi, l'incorporation de LMN pourrait expliquer la diminution de la déformabilité observée. De plus, l'équipe de Denkov (Denkov *et al.*, 2009) a montré que l'adsorption d'un co-tensioactif insoluble dans la phase continue augmentait la rigidité de l'interface, entraînant une augmentation significative des modules viscoélastiques.

L'APE étant un alcool présentant une certaine polarité, il peut se solubiliser en partie dans les phases aqueuses. Une étude portant sur l'influence d'alcools sur la température d'inversion de phase d'émulsions modèles a montré que l'APE pouvait également interagir avec les groupements à la surface des têtes polaires des tensioactifs (Ontiveros *et al.*, 2015). Cette compétition avec les molécules d'eau se traduit par une déshydratation des têtes polaires. Dans le cas des phases lamellaires, une déshydratation des lamelles peut diminuer leur fluidité et augmenter la rigidité de l'interface, expliquant alors les différences de propriétés viscoélastiques observées avec le témoin.

Par la suite, la texture des systèmes a été caractérisées afin de déterminer si les différences de microstructure et de propriétés viscoélastiques mises en évidence pouvaient impacter leurs propriétés applicatives.

3.3. Propriétés de texture

Les analyses de caractérisation instrumentale de la texture sont complémentaires aux analyses rhéologiques rotatives, car elles permettent de soumettre les échantillons à des sollicitations mécaniques différentes. Les mesures au texturomètre ont pour avantage une plus grande modularité pour appréhender des propriétés applicatives particulières. Les travaux de Gilbert ont montré des corrélations entre les paramètres mécaniques obtenus et des propriétés perçues lors de l'application, permettant de prédire certains attributs sensoriels comme la consistance ou encore la fermeté (Gilbert, Savary, *et al.*, 2013). Dans cette partie, les résultats

des tests de pénétration, de compression et d'étalement réalisés sur les trois auto-émulsions étudiées dans ce chapitre seront présentés et discutés.

3.3.1. Tests de pénétration

Dans un premier temps, les auto-émulsions ont été soumises à des tests de pénétration. Pour cela, une sonde se déplaçant à vitesse constante pénètre dans le volume de l'échantillon sur une distance donnée. Ce test induit une sollicitation mécanique faible, corrélée à un taux de cisaillement de l'ordre de $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$, représentative de l'échantillon au repos.

Les courbes obtenues à l'issue de ces tests (**Figure 58**) montrent des allures légèrement différentes entre l'auto-émulsion témoin et les auto-émulsions parfumées, ce qui illustre des différences de propriétés mécaniques. L'ajout de parfum augmente également de façon significative la force maximale F_+ et l'aire de pénétration A_+ (**Tableau 20**). Ces résultats indiquent une plus grande fermeté et une plus grande consistance des échantillons parfumés, ce qui est ici en accord avec leurs propriétés viscoélastiques mises en évidence lors des caractérisations rhéologiques.

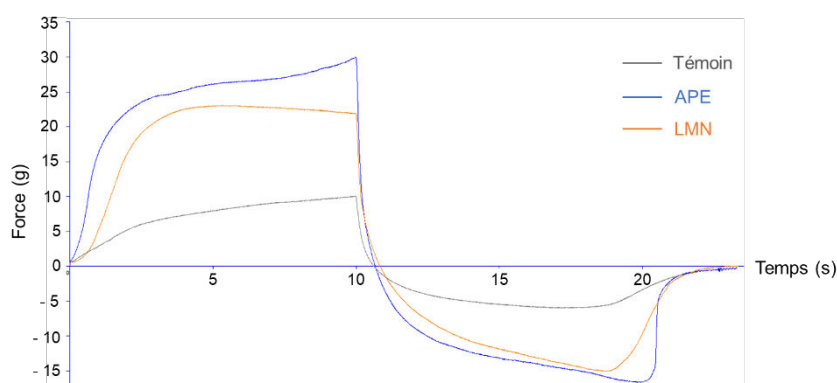


Figure 58. Exemple de courbes obtenues à l'issue des tests de pénétration des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)

Tableau 20. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et groupe de Fisher des auto-émulsions

	AEm_tem	AEm_APE	AEm_LMN
F_+ (g)	16 ± 4^C	28 ± 2^A	23 ± 1^B
A_+ (g.s)	125 ± 10^C	228 ± 20^A	185 ± 11^B

^{A-C}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

3.3.2. Tests de compression

Pour compléter cette caractérisation, les échantillons ont été soumis à des tests de compression. Durant ces tests, un volume précis d'échantillon est comprimé sur une distance donnée par une sonde se déplaçant à vitesse constante. La force maximale F_+ (exprimée en g) que la sonde doit appliquer pour comprimer l'échantillon est liée à sa consistance. La sollicitation mécanique à laquelle les échantillons sont soumis au cours de ce test est plus importante que lors du test précédent, et peut être corrélée à un taux de cisaillement de l'ordre de $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$.

Les résultats obtenus ont été soumis à des ANOVA afin de statuer sur la significativité des différences observées, et sont représentés en **Figure 59**. La force maximale relevée est significativement plus importante pour comprimer l'auto-émulsion contenant de l'APE ($F_+ = 476 \pm 6 \text{ g}$), comparé à l'auto-émulsion témoin ($F_+ = 385 \pm 17 \text{ g}$), ce qui indique une plus grande consistance du système. En revanche, l'ajout de LMN n'a pas eu d'effet significatif pour un seuil α de 5% sur la force maximale de compression ($F_+ = 390 \pm 15 \text{ g}$).

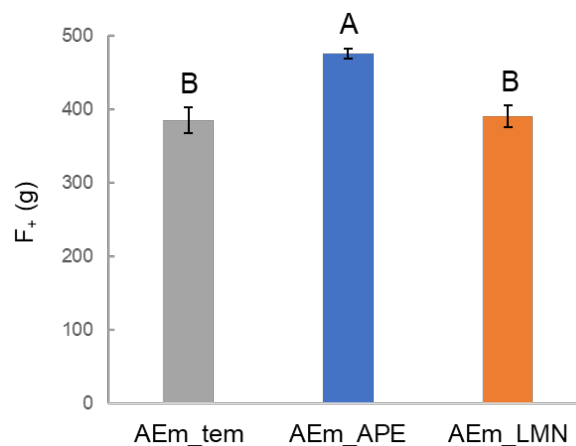


Figure 59. Résultats des tests de compression des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange), et groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

Les caractérisations en SLS ont montré que l'ajout d'APE diminuait le nombre des plus grosses gouttelettes, ce qui pourrait augmenter la résistance du réseau de l'auto-émulsion à la sollicitation imposée et expliquer l'augmentation de consistance.

3.3.3. Tests d'étalement

Finalement, les auto-émulsions ont été soumises à des tests d'étalement. Pour cela, un volume précis d'échantillon est placé entre un support polymérique modèle (Polyéthylène) et un module recouvert d'une plaque de Polyméthylmétacrylate. Le test consiste à mesurer la

force nécessaire pour tracter le module sur une distance donnée. Le protocole détaillé est décrit dans la partie Matériels et Méthodes.

Les courbes obtenues, données en **Figure 60**, présentent une allure caractéristique de l'étalement d'un produit. La force nécessaire pour tracter le module augmente tout au long du test, en raison de l'amincissement de l'épaisseur de l'échantillon au cours du temps.

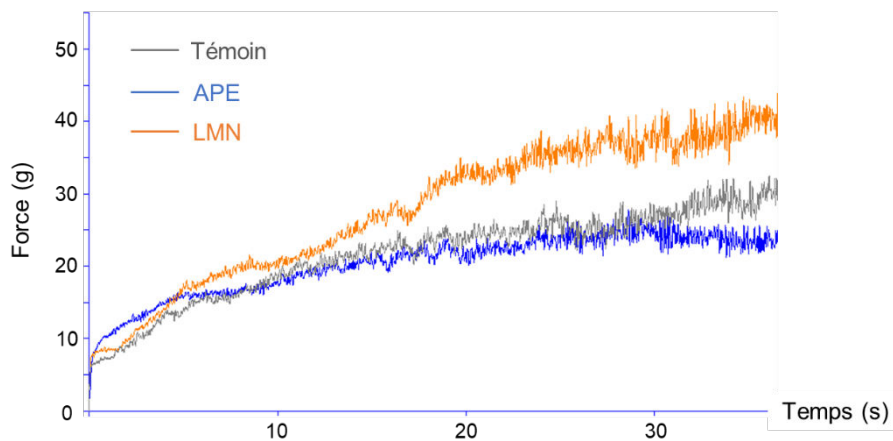


Figure 60. Exemple de courbes obtenues à l'issue des tests d'étalement des auto-émulsions témoin (gris), contenant de l'APE (bleu) ou du LMN (orange)

L'aire A_+ sous la courbe est liée à la difficulté d'étalement du produit sur la peau. Les résultats obtenus ont montré un effet significatif de l'ajout de LMN. L'aire relevée pour l'auto-émulsion LMN ($A_+ = 881 \pm 21$ g.s) est significativement plus élevée que pour l'auto-émulsion témoin ($A_+ = 793 \pm 25$ g.s). L'ajout de LMN entraîne donc une augmentation de la difficulté d'étalement des auto-émulsions par rapport au système témoin. En revanche, l'ajout d'APE n'a pas eu d'effet significatif sur la difficulté d'étalement de l'échantillon APE ($A_+ = 783 \pm 46$ g.s). A titre de comparaison, l'aire positive $A_+ = 829 \pm 22$ g.s en l'absence d'échantillon (blanc). Il serait intéressant de vérifier si ces résultats sont transposables à des analyses sensorielles.

Pour conclure, les trois échantillons étudiés sont structurés par le même type de phases cristallines, comme le suggéraient les résultats de caractérisation de leur microstructure. En revanche, l'ajout d'APE ou de LMN impacte les propriétés viscoélastiques des émulsions, en augmentant le caractère solide élastique et en diminuant la capacité de résistance à la déformation du réseau les structurant. Ces différences sont perceptibles lors de la caractérisation de la texture des échantillons parfumés, qui sont plus consistants et plus fermes que le témoin. Par la suite, des analyses sensorielles ont permis de vérifier si ces différences étaient perçues lors de l'application sur la peau des émulsions par des évaluateurs.

4. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés sensorielles des auto-émulsions

4.1. Effet sur les propriétés tactiles des auto-émulsions

Les descripteurs *intégrité de la forme*, *force de compression*, *difficulté d'étalement*, *brillant*, *douceur* et *collant* ont été évalués. Le **Tableau 21** regroupe les notes moyennes attribuées par les 15 évaluateurs, selon une échelle de notation allant de 0 à 7.

Afin de renforcer l'effet produit, nous avons parfois exclu les juges qui attribuaient les notes les plus extrêmes, tout en veillant à garder au minimum 10 juges pour évaluer chaque descripteur. Cela nous a permis de réduire la variabilité au sein du groupe et d'augmenter la significativité des différences entre les échantillons. Ainsi, 4 juges ont été exclus pour l'analyse des descripteurs *douceur* et *collant* et 3 juges ont été exclus pour l'analyse des descripteurs *difficulté d'étalement* et *brillant*.

Des ANOVA à deux facteurs ont permis d'évaluer l'influence des molécules parfumantes sur chaque descripteur. Les résultats présentés en **Figure 61** montrent un effet significatif des parfums sur les descripteurs *intégrité de la forme* et *force de compression*. En effet, les notes attribuées aux auto-émulsions parfumées sont significativement plus élevées que les notes attribuées à l'auto-émulsion témoin. Ces descripteurs sont reliés à la consistance des échantillons. Ces résultats sont en accord avec les conclusions apportées par la caractérisation des propriétés viscoélastiques et de texture des émulsions, qui démontrent que l'ajout d'APE ou de LMN augmente leur caractère solide et leur consistance.

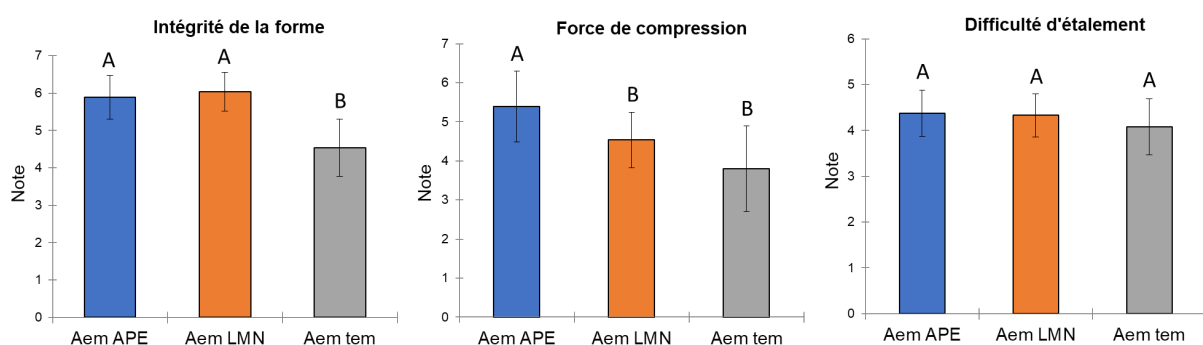


Figure 61. Résultats de l'évaluation des propriétés avant et pendant application des échantillons mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

En revanche, aucun effet significatif n'a été mis en évidence lors de l'évaluation de la *difficulté d'étalement*, alors que des tests de texturométrie avaient montré que l'ajout de LMN augmentait ce paramètre. Ce résultat illustre bien la complexité de la transposition des caractérisations instrumentales à la prédiction des propriétés sensorielles. En effet, lors de

l'évaluation *in vivo* des échantillons, de nombreux paramètres humains entrent en jeu, comme le seuil différentiel de détection entre l'homme et la machine, le niveau d'entraînement du panel, son appropriation de l'échelle de notation, le type de peau, sa capacité d'absorption...

L'ajout de molécules parfumantes n'a pas non plus eu d'effet significatif sur les descripteurs *brillant*, *douceur* et *collant* évalués après l'application des produits (**Figure 62**). Ce résultat suggère qu'à cette concentration dans nos systèmes, le parfum n'a pas d'impact sur la perception des propriétés du film résiduel de produit sur la peau. Par ailleurs, ces trois descripteurs ont d'abord été évalués sans, puis avec un pince-nez. Les notes attribuées par les évaluateurs ne sont pas significativement différentes d'une évaluation à l'autre, ce qui montre que l'odeur de l'échantillon n'a pas eu d'influence cognitive ou hédonique sur la notation par les évaluateurs.

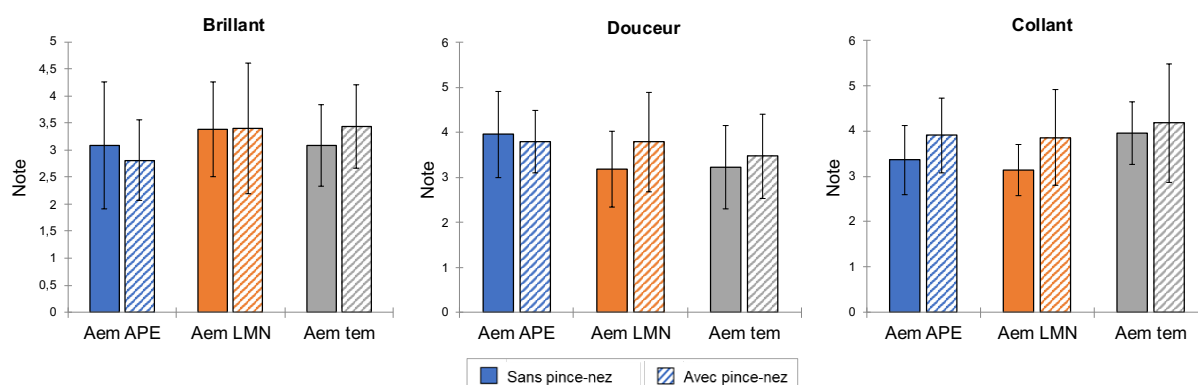


Figure 62. Résultats de l'évaluation des propriétés après application des échantillons

Tableau 21. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation des descripteurs tactiles des auto-émulsions témoin, contenant de l'APE ou du LMN

	AEm_tem	AEm_APE	AEm_LMN
Intégrité de la forme	4,3 \pm 0,7 ^B	6,0 \pm 0,5 ^A	5,9 \pm 0,5 ^A
Force de compression	3,8 \pm 1,1 ^B	5,4 \pm 0,9 ^A	4,5 \pm 0,7 ^B
Difficulté d'étalement	4,2 \pm 0,6 ^A	4,3 \pm 0,5 ^A	4,4 \pm 0,4 ^A
Brillant <i>sans pince-nez</i>	2,8 \pm 1,0 ^A	3,1 \pm 1,1 ^A	3,1 \pm 1,0 ^A
<i>avec pince-nez</i>	3,1 \pm 0,8 ^A	2,4 \pm 1,0 ^A	3,0 \pm 1,6 ^A
Douceur <i>sans pince-nez</i>	3,1 \pm 0,8 ^A	3,9 \pm 0,9 ^A	2,9 \pm 0,8 ^A
<i>avec pince-nez</i>	3,9 \pm 1,1 ^A	3,5 \pm 0,4 ^A	3,9 \pm 1,1 ^A
Collant <i>sans pince-nez</i>	4,0 \pm 0,7 ^A	3,5 \pm 0,8 ^A	3,1 \pm 1,0 ^A
<i>avec pince-nez</i>	4,3 \pm 1,3 ^A	4,0 \pm 0,8 ^A	4,0 \pm 1,0 ^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

4.2. Effet sur les propriétés olfactives des auto-émulsions

L'intensité odorante des échantillons dans le pot puis après application sur la peau a également été évaluée. Le **Tableau 22** regroupe les notes moyennes attribuées par les 15 évaluateurs, selon une échelle de notation allant de 0 à 7.

Tableau 22. Notes moyennes \pm écart-type attribuées par les évaluateurs lors de l'évaluation de l'intensité odorante des auto-émulsions témoin, contenant de l'APE ou du LMN

	AEm_tem	AEm_APE	AEm_LMN
Intensité dans le pot	3,5 \pm 1,1 ^B	5,0 \pm 0,8 ^A	5,0 \pm 1,0 ^A
Intensité après application	3,9 \pm 0,9 ^B	4,8 \pm 0,3 ^A	5,1 \pm 0,5 ^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Sans surprise, l'intensité odorante des auto-émulsions parfumées en pot a été perçue significativement plus élevée que celle de l'échantillon témoin (**Figure 63**). En revanche, les évaluateurs n'ont pas perçu de différence d'intensité entre les deux auto-émulsions parfumées. A première vue, ce résultat ne va pas dans le sens des analyses HS-GC-FID de cinétique de libération des odorants en auto-émulsion, qui ont montré une concentration en LMN 45 fois supérieure à celle de l'APE dans l'espace de tête. Plusieurs arguments peuvent être avancés pour expliquer ce constat. Premièrement, l'intensité de l'odeur perçue dépend de son seuil de perception (lui-même différent d'un humain à l'autre), et n'est pas une fonction linéaire de la concentration de l'odorant dans l'air mais suit une loi de puissance de Stevens. Par conséquent, il n'est pas rigoureux de relier la concentration d'une molécule parfumante dans l'espace de tête avec son intensité olfactive sans considération préalable. Par ailleurs, pour les analyses sensorielles, les échantillons ont été mis en pot de 10 mL, contre 2 mL pour les analyses HS-GC-FID. La différence de rapport de phases β entre les deux systèmes ne permet pas de faire de comparaison directe entre ces deux séries de résultats. En effet, comme présenté dans la partie Matériels et Méthodes, l'aire du pic correspondant à une molécule parfumante libérée est proportionnelle à ce rapport de phases, qui impacte donc fortement la libération des odorants : $A \propto C_G = \frac{C_0}{K + \beta}$.

Dans le cas présent, les seuils de perception de l'APE (0,044 ppm, (Tsukatani, 2003)) et du LMN (0,038 ppm, (Nagata, 2003)) sont très proches, ce qui pourrait expliquer l'absence de différence d'intensité perçue.

L'intensité odorante des échantillons après application sur la peau suit la même tendance. On n'observe pas ici de différence significative entre l'intensité odorante dans le pot et après l'application, comme c'était le cas pour l'auto-émulsion contenant du LNL.

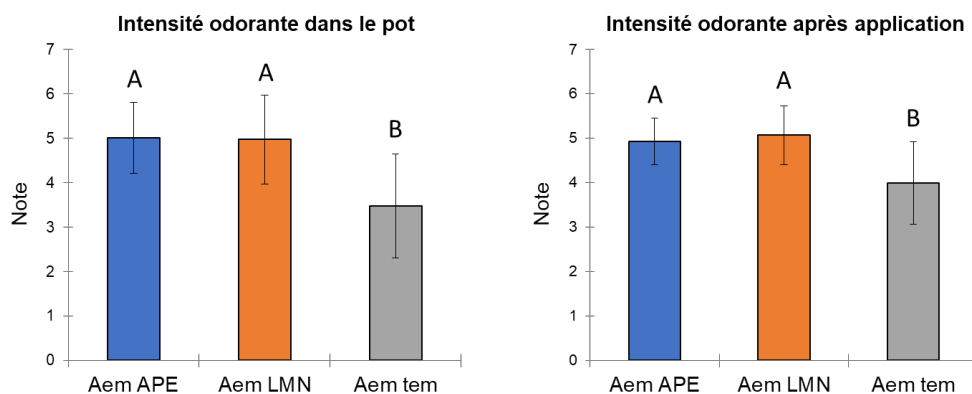


Figure 63. Résultats de l'évaluation des propriétés olfactives des échantillons mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

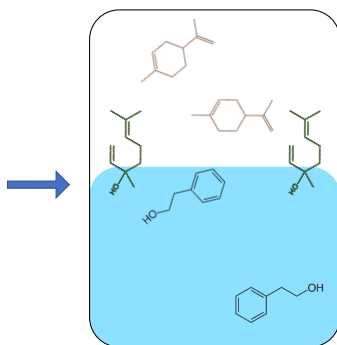
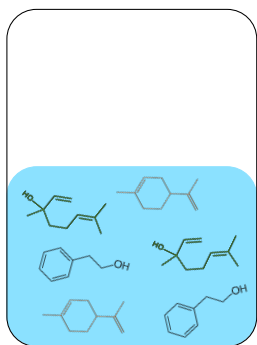
Conclusion du Chapitre 2

Dans ce chapitre, l'effet de deux molécules parfumantes ayant un caractère polaire et partiellement hydrophile (APE) ou hydrophobe et non polaire (LMN) sur les propriétés physicochimiques des auto-émulsions a été étudié.

Dans un premier temps, les comportements de l'alcool phényléthylique (APE) et du limonène (LMN) en solution ont été analysés. La mesure de la tension superficielle des molécules en solution dans l'eau a permis de caractériser leur activité de surface. L'APE possède une faible activité de surface, au-delà d'une certaine concentration dans l'eau. En dessous de cette concentration, il est solubilisé dans l'eau en raison de son caractère polaire. Puis, à partir de $C = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$, il abaisse la tension de surface ce qui atteste de son adsorption à l'interface. Cela peut s'expliquer par l'existence d'une solubilité de l'APE à l'échelle mésoscopique sous forme d'agrégats sphériques dans tout le volume de la solution, ce qui augmente la concentration locale en APE à l'interface et entraîne son adsorption. Par ailleurs, en raison de sa polarité, l'APE forme des interactions hydrogènes avec l'eau mais aussi avec les têtes polaires des molécules d'APG/AG à l'interface. Le LMN abaisse également la tension de surface de l'eau, même à très faible concentration. En raison de sa nature terpénique, le LMN est très peu soluble dans l'eau et volatil. Il diffuse donc rapidement à l'interface où il s'adsorbe avant de se désorber pour s'évaporer dans l'air, ce qui diminue la tension de surface de la solution. L'APE et le LMN présentent donc une faible activité interfaciale. Le linalol (LNL), qui possède un log P intermédiaire et une structure amphiphile, présente quant à lui une activité interfaciale élevée mise en évidence dans le Chapitre 1.

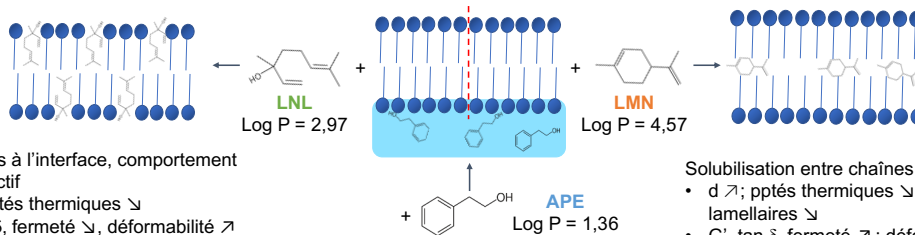
Lorsqu'ils sont introduits en émulsion, l'APE et le LMN se localisent à différents endroits dans les phases lamellaires. L'APE, en raison de ses propriétés énoncées ci-dessus, se répartit entre la phase aqueuse et la surface des bicouches lamellaires, où il interagit avec les APG/AG. Le LMN est solubilisé le long des chaînes des APG/AG, au cœur des phases dispersées. L'étude de la libération des odorants introduits en émulsion a permis de conforter ces résultats, et de visualiser leurs interactions avec les différentes phases du système. Une corrélation linéaire a été établie entre la cinétique de libération des molécules parfumantes et leur log P, qui est un bon indicateur du comportement des odorants introduits dans une matrice multiphasique. Le LMN a été libéré de façon significativement plus rapide et plus intense que l'APE et le LNL, en raison de sa moindre affinité avec la phase continue qui constitue la majeure partie de la formulation des auto-émulsions. L'APE est le plus retenu dans l'auto-émulsion, en raison des interactions polaires fortes qu'il forme avec les APG/AG et la phase aqueuse continue.

Étude des MP en solution dans l'eau



- LMN** - hydrophobe
- Interactions très défavorables avec l'eau
 - Volatilité importante
 - Très faible activité de surface, diffuse rapidement à la surface pour s'évaporer
- LNL** - amphiphile
- S'adsorbe rapidement à l'interface
 - Abaisse la TS jusqu'à une certaine valeur de C*
 - comportement co-tensioactif
- APE** - hydrophile
- En solution homogène dans l'eau à faible C
 - S'adsorbe à l'interface à partir d'une certaine C
 - Faible activité de surface

Étude des MP en auto-émulsion



- Interactions à l'interface, comportement co-tensioactif
- $d \searrow$; pptés thermiques \searrow
 - G' , $\tan \delta$, fermeté \searrow , déformabilité \nearrow
 - Interactions polaires et hydrophobes : K intermédiaire, libération \nearrow

- Interactions avec phase aqueuse et APG/AG à l'interface
- $d \sim$ témoin ; pptés thermiques \searrow
 - G' , $\tan \delta$, consistance \nearrow ; déformabilité \searrow
 - Interactions polaires avec la matrice : K faible, libération \searrow

- Solubilisation entre chaînes d'APG/AG
- $d \nearrow$; pptés thermiques \searrow ; qté phases lamellaires \searrow
 - G' , $\tan \delta$, fermeté \nearrow ; déformabilité \searrow
 - Interactions hydrophobes faibles, défavorables avec la phase aqueuse : K élevé, libération $\nearrow \nearrow$

→ Effet des MP dépend de leur comportement de phase, lui-même gouverné par leur structure, polarité, log P, K, volatilité...
 → Pas d'effet de l'odeur sur les propriétés sensorielles tactiles ; effet de l'ajout de LNL (fluidité \nearrow) perçu par les évaluateurs

Schéma bilan du comportement de molécules parfumantes (MP) de log P différents dans l'eau et de leur effet sur la microstructure, les propriétés thermiques, rhéologiques et de texture des auto-émulsions

La localisation des odorants dans les phases lamellaires a eu un effet sur la microstructure des auto-émulsions. Cela s'est notamment traduit par une augmentation de la taille des gouttelettes et une diminution de la quantité de phases lamellaires présentes dans les auto-émulsions contenant du LMN. Bien que l'ajout d'APE et de LMN n'ait pas impacté la nature des phases lamellaires, il a induit une micro contrainte au sein des lamelles, qui a engendré une perturbation des propriétés thermiques des systèmes parfumés. L'ajout de LNL avait conduit à sa solubilisation à l'interface, entre les molécules d'APG/AG, perturbant leur organisation et impactant la microstructure des systèmes.

Les propriétés rhéologiques et de texture des auto-émulsions contenant des molécules parfumantes ont également été impactées. Nos résultats suggèrent que l'ajout d'APE et de LMN diminue la fluidité des lamelles, augmentant leur caractère solide et diminuant leur déformabilité. L'ajout de LNL a eu l'effet inverse, puisqu'il a conduit à l'augmentation de la fluidité des lamelles ce qui a entraîné une perte des propriétés viscoélastiques (diminution des modules G' et G'').

En revanche, ces différences ont été difficilement perçues lors de l'évaluation des propriétés sensorielles des auto-émulsions témoin et parfumées avec de l'APE et du LMN par un panel expert. Les auto-émulsions LNL, en revanche, ont été perçues significativement moins consistantes et difficiles à étaler, en raison de leur plus grande fluidité.

Les résultats de ces deux premiers chapitres permettent de comprendre l'effet de molécules parfumantes sur les propriétés physicochimiques de systèmes émulsionnés simples, en fonction de leur affinité avec les phases aqueuse et grasse. Dans le chapitre suivant, leur comportement sera étudié dans des émulsions lamellaires de formulations plus complexes.

Chapitre 3 : Effet de la complexification de la formulation – exemple de l'ajout d'émollient

Les deux premiers chapitres de cette partie exposaient les résultats de l'étude de systèmes émulsionnés modèles ne contenant pas de phase grasse ajoutée (les auto-émulsions), dans lesquels ont été introduites des molécules parfumantes isolées. Cette première approche nous a permis de comprendre l'effet de trois odorants modèles (APE, LNL et LMN) sur la structure et les propriétés physicochimiques et applicatives d'émulsions lamellaires simples. Ces travaux préliminaires serviront à prédire les interactions entre un parfum et une matrice cosmétique complexe, afin d'aider concrètement les formulateurs à obtenir les propriétés désirées une fois leur produit formulé fini.

Comme mentionné précédemment, les émulsions cosmétiques commerciales H/E sont des systèmes très complexes, comprenant au moins deux phases chacune des phases pouvant être composées d'un mélange de plusieurs matières premières, ainsi que de nombreux ingrédients actifs. Jusqu'à présent, notre étude s'est concentrée sur les molécules parfumantes introduites en auto-émulsions, qui sont des systèmes ne contenant pas de phase grasse ajoutée. Afin de se rapprocher des produits commerciaux, nous avons par la suite étudié des émulsions lamellaires contenant 20% de phase grasse, apolaire (phytosqualane) ou polaire (caprylic/capric triglycéride). Les travaux de Terescenco, menés au sein de notre laboratoire, ont montré que la nature chimique de l'émollient ajouté pour jouer le rôle de phase grasse impactait la microstructure des phases lamellaires d'APG/AG stabilisant ces systèmes (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). La variation de la polarité de l'émollient utilisé nous permettra donc de varier la microstructure des émulsions, afin d'étudier son effet sur le comportement des molécules parfumantes. Les odorants modèles (APE, LNL et LMN) ont donc été introduits seuls à 1% dans les émulsions, et leurs effets sur l'organisation structurale et les propriétés des systèmes ont été étudiés.

1. Étude des interactions entre les molécules parfumantes et les émollents

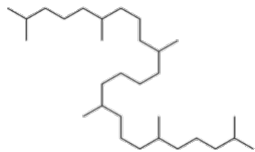
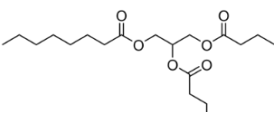
Dans ce chapitre, l'étude des molécules parfumantes modèles introduites dans des émulsions lamellaires contenant 20% d'émollient utilisé comme phase grasse est décrite. Pour cela, un émollient apolaire (phytosqualane, SQUA) ou un émollient polaire (caprylic/capric triglycéride, CCT) a été ajouté dans les formulations. Au préalable, des solutions de molécules parfumantes dans les émollents ont été caractérisées, pour appréhender leurs interactions.

1.1 Activité de surface des molécules parfumantes

Dans un premier temps, la tension de surface des émoullients purs et leur tension interfaciale avec l'eau ont été mesurées. Le **Tableau 23** rassemble les résultats obtenus, ainsi que les valeurs d'autres propriétés physicochimiques (densité, log P) et la structure des émoullients.

Le SQUA et le CCT possèdent une tension de surface proche, aux alentours de 29 mN/m, ce qui est en accord avec les données de la littérature (Goussard *et al.*, 2017). En revanche, la mesure de leur tension interfaciale (TI) reflète des interactions très différentes avec l'eau. Le phytosqualane possède une TI élevée ($\gamma = 54,29$ mN/m), qui traduit l'existence d'interactions qui ne sont pas satisfaites à l'interface entre les deux phases. Cela s'explique par le fait que le phytosqualane est un hydrocarbure apolaire constitué d'une longue chaîne carbonée, caractérisé par un log P élevé, qui a donc peu d'affinité avec l'eau. Le CCT possède des groupements ester, capables de former des liaisons hydrogène avec l'eau, ce qui lui confère une certaine polarité et une affinité avec l'eau. Cela se traduit par un log P et une valeur de TI ($\gamma = 29,80$ mN/m) plus faibles.

Tableau 23. Structure chimique et propriétés physicochimiques des émoullients utilisés

	Densité	Log P	TS expérimentale (mN.m ⁻¹)	TS théorique (mN.m ⁻¹)	TI vs eau (mN.m ⁻¹)	Structure chimique
SQUA	0,86	15,1	28,56 ± 0,05	29,0 [1]	54,29 ± 0,95	
CCT	0,95	3,97	29,31 ± 0,02	28,95 [2]	29,80 ± 0,80	

[1] Goussard et al, J. Chem. Inf. Model. 2017, 57, 2986–2995 (Sup info); [2] Terescenco et al, Colloids and Surfaces A 536 (2018) 10–19

La détermination de l'activité de surface d'un composé permet d'appréhender son comportement lorsqu'il est introduit dans un système contenant d'autres ingrédients avec lesquels il est susceptible d'interagir. La tension superficielle de solutions de molécules parfumantes à 1% dans les émoullients a donc été mesurée, pour nous renseigner sur les affinités entre ces composés. Lorsqu'elles sont introduites en émulsion, les molécules odorantes rencontrent de nombreuses interfaces entre les gouttelettes de phase dispersée et la phase continue. La tension interfaciale entre l'eau et les émoullients seuls, puis en présence des molécules odorantes a donc été déterminée. Les odorants ont été introduits à 1% dans les émoullients et la tension interfaciale eau/[émoullient + odorant] a été mesurée. La

concentration de 1% a été choisie pour mimer les conditions de formulation, et donner des indications les plus proches possibles de notre système réel.

Les histogrammes en **Figure 64** et **Figure 65** rassemblent les résultats des mesures effectuées sur les solutions de phytosqualane et de caprylic/capric triglycéride respectivement.

La tension superficielle (TS) des solutions d'odorants à 1% dans les émollients n'est pas significativement différente de la tension superficielle des émollients seuls, sauf dans le cas du LNL. Bien que ce dernier augmente la valeur de TS, l'augmentation reste faible ($\gamma = 28,6$ mN/m pour le phytosqualane pur, contre $\gamma = 30,9$ mN/m en présence de LNL) et n'a pas d'impact global sur l'activité de surface de la solution. Ce résultat suggère que les molécules parfumantes sont solubles à 1% dans les émollients.

Ces solutions ont ensuite été versées au-dessus d'une phase aqueuse afin de mesurer la tension interfaciale (TI) résultante. Le LNL est celui qui abaisse le plus la tension interfaciale eau/SQUA lorsqu'il est introduit dans l'émollient (**Figure 64**). Cela s'explique par son comportement de co-tensioactif, mis en évidence dans le Chapitre 1. En raison de son caractère amphiphile, le LNL est capable de se placer à l'interface entre l'eau et le phytosqualane et d'abaisser significativement ($P < 0,0001$) la tension interfaciale entre ces deux phases ($\gamma = 34,1$ mN/m contre $\gamma = 54,29$ mN/m pour la TI eau/SQUA).

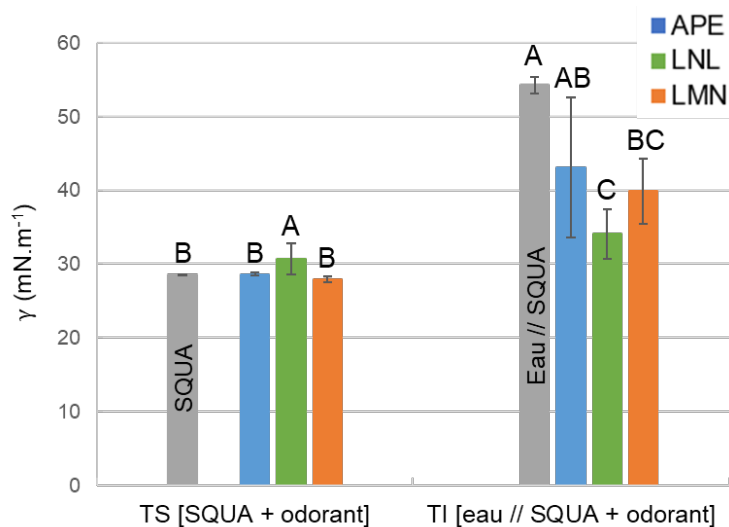


Figure 64. Mesures des tensions de surface (TS), interfaciale (TI) des solutions de phytosqualane (SQUA), et groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

L'ajout de LMN et d'APE abaisse également la valeur de la TI, jusqu'à $\gamma = 39,92$ mN/m et $\gamma = 43,12$ mN/m respectivement. L'abaissement de la TI provoqué par le LMN est attribué à son caractère volatil et hydrophobe en raison de sa structure chimique (chaîne carbonée avec insaturations). Comme discuté dans le Chapitre 2, il ne présente pas de structure amphiphile. De plus, l'équipe de Tchakalova (Tchakalova and Fieber, 2012) a étudié l'activité interfaciale

de molécules parfumantes de natures chimiques différentes, et a montré que les alcanes possédaient la solubilité interfaciale la plus faible. En solution dans le phytosqualane, il forme probablement des interactions hydrophobes ce qui diminue l'énergie du système et explique l'abaissement de la tension interfaciale observé. L'APE, de par son caractère plus hydrophile, est susceptible de s'adsorber à l'interface avant de diffuser vers la phase aqueuse avec laquelle il a plus d'affinités. En effet, dans le Chapitre 2, nous avons mis en évidence l'activité de surface de l'APE dans l'eau, qui est probablement due à la présence d'agrégats sphériques solubles à l'échelle mésoscopique, capables de s'adsorber aux interfaces et d'abaisser l'énergie de surface (Rak and Sedlák, 2019). L'écart-type de mesure important peut s'expliquer par la perturbation de l'interface due au passage de l'APE.

Les résultats des mesures de l'activité de surface des molécules odorantes dans le CCT sont présentés en **Figure 65**. Ici encore, bien que l'ANOVA mette en évidence des différences significatives entre les valeurs de TS des solutions, ces différences sont minimales ($28,8 < \gamma < 30,4$) et n'impactent pas, au global, l'activité de surface du CCT. Ces résultats suggèrent donc que les odorants sont solubles à 1% dans le CCT.

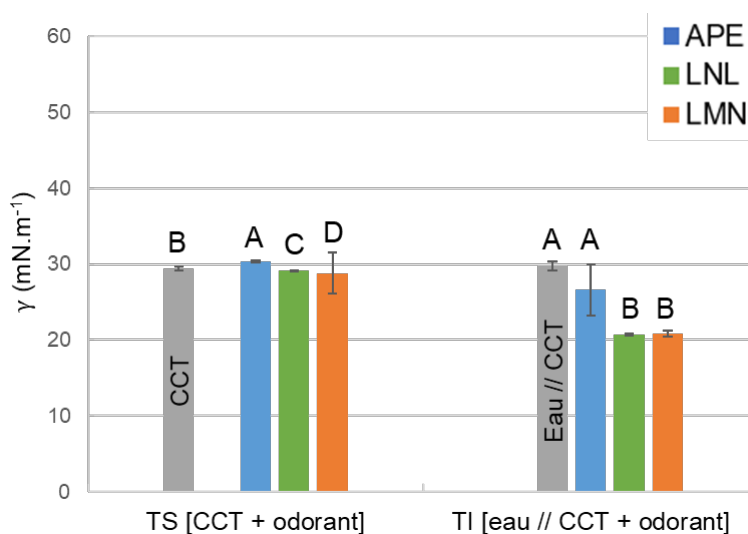


Figure 65. Mesures des tensions de surface (TS) et interfaciale (TI) des solutions de caprylic/capric triglycéride (CCT), et groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

Les résultats des mesures de TI suivent les mêmes tendances dans le CCT que dans le SQUA. Le LNL et le LMN abaissent significativement ($P < 0,0001$) la TI eau/CCT à $\gamma = 20,70$ mN/m et $\gamma = 20,77$ mN/m respectivement (contre $\gamma = 29,80$ mN/m pour eau/CCT), lorsqu'ils sont en solution dans le CCT. Ici encore, les propriétés de co-tensioactif du LNL permettent d'expliquer la diminution de la TI. Le LMN étant très peu soluble dans l'eau, il interagit avec le CCT ce qui diminue l'énergie du système et explique la baisse de TI observée.

L'ajout d'APE n'a quant à lui pas d'effet significatif ($P = 0,15$) sur la valeur de la TI ($\gamma = 26,63$ mN/m). Il est possible qu'il interagisse avec le CCT, qui possède des groupements ester capables de former des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle de l'APE. Il présente également une certaine affinité avec l'eau. Il se répartit donc probablement entre les deux phases, sans s'adsorber à l'interface ce qui n'affecte pas la valeur de la tension interfaciale mesurée.

La libération des molécules parfumantes introduites en solution, puis dans des systèmes émulsionnés a ensuite été étudiée en HS-GC-FID pour compléter cette étude.

1.2 Cinétique de libération des molécules parfumantes

Les cinétiques de libération des molécules parfumantes en solution dans la phase aqueuse, dans les émoullients servant de phase grasse puis en émulsion ont été déterminées, afin d'apporter des renseignements complémentaires sur leurs interactions et leur comportement dans les systèmes formulés.

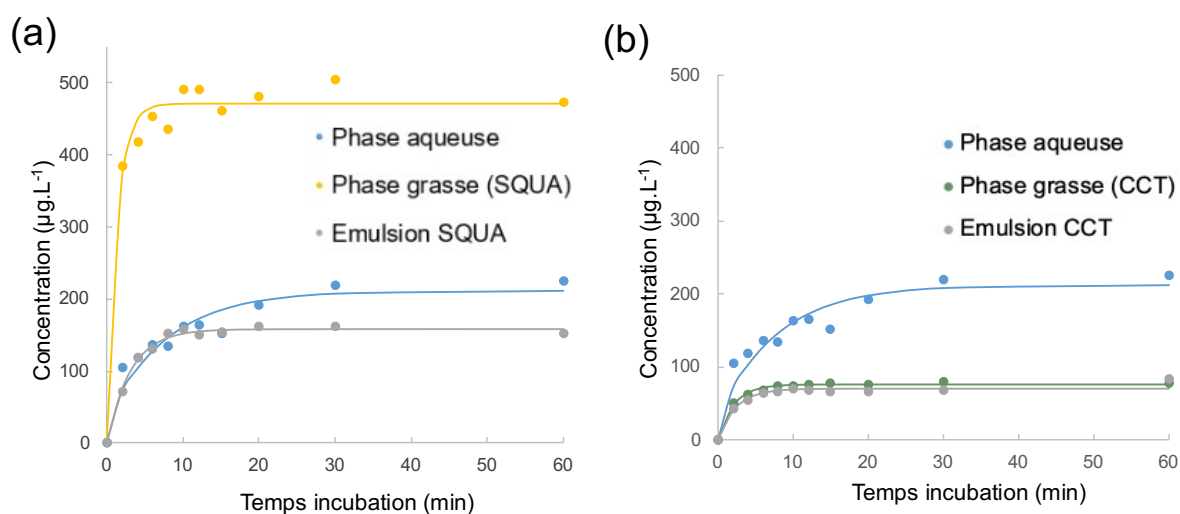


Figure 66. Courbes cinétiques de libération de l'APE à 1% dans la phase aqueuse, dans les émoullients et en émulsion

Les cinétiques de libération de l'APE en solution à 1% dans le phytosqualane (**Figure 66 (a)**, jaune) et dans le CCT (**Figure 66 (b)**, vert) illustrent ses affinités différentes avec les deux émoullients. Pour rappel, la pente de la courbe est liée à la vitesse de transfert des composés, qui dépend elle-même de paramètres physiques impactant leur diffusion, comme la viscosité du milieu. La concentration à l'équilibre d'un odorant dans l'espace de tête dépend de sa rétention dans la matrice, donc de ses interactions chimiques avec cette dernière.

Les paramètres de libération, ainsi que les coefficients R , permettant de rendre compte de la différence de rétention des odorants dans une matrice par rapport à l'eau, ont été calculés et sont rassemblés dans le **Tableau 24**. Les valeurs de pente et de concentration à l'équilibre montrent que l'APE est libéré environ 10 fois plus rapidement et 6 fois plus intensément lorsqu'il est introduit dans le phytosqualane pur, par rapport au CCT. L'APE et le CCT possèdent tous deux une certaine polarité, et forment donc des interactions responsables de la plus grande rétention de l'APE dans cet émollient. Le coefficient de rétention dans le CCT, $R \approx 65\%$ illustre les interactions préférentielles de l'APE avec cet émollient. Pour l'APE dans le phytosqualane, $R \approx -110\%$ ce qui confirme les plus fortes interactions de l'APE avec l'eau qu'avec le phytosqualane, dans lequel il est moins retenu.

Tableau 24. Paramètres de libération de l'APE en solution dans l'eau, les phases grasses et les émulsions

	Eau	SQUA	Emulsion SQUA	CCT	Emulsion CCT
Pente ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	25 ± 10	350 ± 180	50 ± 5	35 ± 5	30 ± 10
C à l'équilibre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	225 ± 15	470 ± 20	155 ± 5	80 ± 1	85 ± 5
K (32°C)	$2,25.10^{-5}$	$4,70.10^{-5}$	$1,55.10^{-5}$	$8,00.10^{-6}$	$8,50.10^{-6}$
R (%)	-	-110	30	65	60

Dans l'émulsion contenant du phytosqualane (**Figure 66 (a)**, gris), la courbe de libération de l'APE présente une allure similaire à sa courbe de libération dans l'eau pure. Cela suggère que l'APE est principalement localisé dans la phase aqueuse de l'émulsion SQUA. A l'équilibre, la concentration en APE dans l'espace de tête de l'émulsion est plus faible que dans l'eau pure (**Tableau 24**), ce qui traduit un effet de rétention ($R \approx 30\%$) dû à des interactions chimiques avec d'autres ingrédients de la matrice. Ce résultat est en accord avec les données présentées dans le chapitre précédent, qui ont montré que l'APE localisé dans la phase aqueuse formait les liaisons hydrogène avec les têtes polaires des molécules d'APG/AG.

En émulsion contenant du CCT (**Figure 66 (b)**, gris), l'APE se comporte comme dans l'émollient pur, ce qui suggère qu'il est principalement localisé dans la phase grasse de l'émulsion, avec laquelle il interagit. Ces résultats laissent penser que l'APE interagit peu avec la phase aqueuse de l'émulsion, ce que son coefficient de rétention élevé ($R \approx 60\%$) semble confirmer.

Le LNL a été introduit à 0,1% (qui correspond à une concentration $C = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$) en phase aqueuse pour s'assurer de sa solubilité ($C_{\text{lim}} = 1590 \text{ mg.L}^{-1}$). Malgré son caractère amphiphile, le LNL a plus d'affinité avec les émoullients comme en témoignent ses cinétiques de libération dans le phytosqualane pur (**Figure 67 (a)**, jaune) et dans le CCT pur (**Figure 67 (b)**, vert). Il est environ 8 fois plus retenu dans le CCT, avec lequel il peut former des interactions polaires, que dans le phytosqualane. Les valeurs de rétention différentielle par rapport à l'eau du LNL dans le CCT ($R \approx 96\%$) et le phytosqualane ($R \approx 70\%$) suivent cette même tendance. Il est toutefois important de constater que ce dernier système n'est pas tout à fait à l'équilibre après 60 min d'incubation, bien que le début du plateau semble atteint. De plus, les points à 6 et 8 minutes semblent aberrants (sous-estimés).

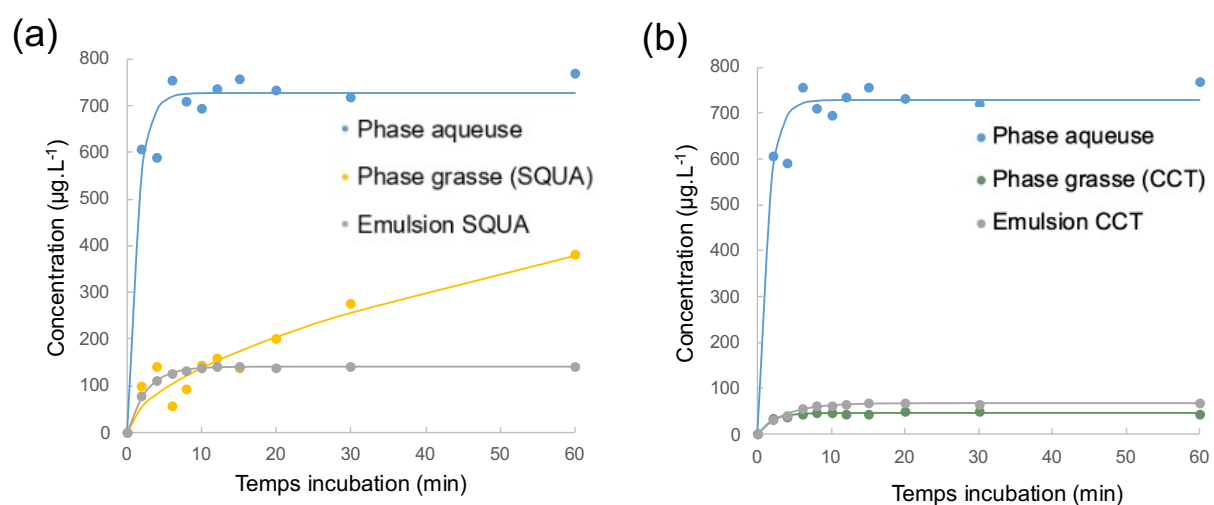


Figure 67. Courbes cinétiques de libération du LNL à 0,1% dans la phase aqueuse, à 1% dans les émoullients et en émulsion

Il est intéressant de noter que le LNL est plus retenu dans l'émulsion SQUA (**Figure 67 (a)**, gris) que dans l'émoullient pur, ce qui traduit un phénomène de rétention ($R \approx 90\%$) dû à des interactions entre le LNL et les ingrédients de la matrice. L'étude de l'activité de surface du LNL a montré que ce dernier possédait un comportement de co-tensioactif. En émulsion, il se place donc vraisemblablement entre l'interface, où il interagit avec les molécules d'APG/AG, et la phase grasse. Les valeurs de pente, quasiment identiques pour les deux systèmes, montre que la diffusion du LNL n'est pas altérée lorsqu'il est introduit en émulsion. Ce résultat vient étayer l'hypothèse selon laquelle une partie du LNL se trouve dans la phase grasse. Les nombreuses interactions qu'il forme expliquent sa plus grande rétention dans la matrice.

En émulsion contenant du CCT (**Figure 67 (b)**, gris), il se comporte comme dans l'émoullient pur, comme le montrent les valeurs des pentes et des concentrations à l'équilibre. Les coefficients R de ces deux systèmes sont également très proches. Cela suggère que le LNL est principalement localisé dans la phase grasse de l'émulsion, avec laquelle il interagit.

Tableau 25. Paramètres de libération du LNL en solution dans l'eau, les phases grasses et les émulsions

	Eau (0,1 %)	SQUA	Emulsion SQUA	CCT	Emulsion CCT
Pente ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	480 ± 5	50 ± 10	55 ± 5	25 ± 5	20 ± 5
C à l'équilibre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	770 ± 5	380 ± 120	140 ± 5	50 ± 1	70 ± 1
K (32°C)	$7,70.10^{-4}$	$3,80.10^{-5}$	$1,40.10^{-5}$	$5,00.10^{-6}$	$7,00.10^{-6}$
R (%)	-	70	90	96	95

Les courbes de cinétiques de libération du LMN, en solution dans le phytosqualane (**Figure 68 (a)**, jaune) et dans le CCT (**Figure 68 (b)**, vert) présentent la même allure. En raison de son caractère hydrophobe, le LMN interagit fortement avec les émoullissants. Il est cependant légèrement moins retenu dans le CCT pur, en raison de la polarité de ce dernier.

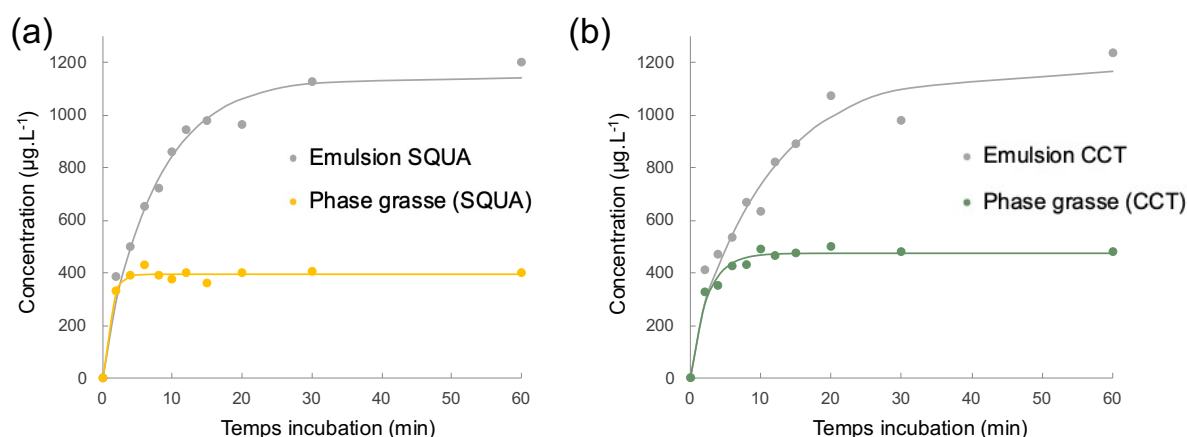


Figure 68. Courbes cinétiques de libération du LMN à 1% dans les émoullissants et en émulsion

La libération du LMN en émulsion est similaire, quelle que soit la phase grasse ajoutée (**Figure 68 (a)** et **(b)**, courbes grises). Ce résultat peut s'expliquer par la faible affinité du LMN avec l'eau ($R \approx 100\%$ pour tous les systèmes, cf. **Tableau 26**) et sa volatilité élevée, qui le poussent à s'évaporer lorsqu'il est introduit dans la matrice d'une émulsion constituée à 68% d'eau. Ainsi, ces résultats suggèrent que les interactions hydrophobes qu'il forme avec les émoullissants sont négligeables par rapport à sa volatilité et à ses interactions défavorables avec l'eau, qui contribuent fortement à sa libération dans l'espace de tête.

Tableau 26. Paramètres de libération du LMN en solution dans les phases grasses et les émulsions

	SQUA	Emulsion SQUA	CCT	Emulsion CCT
Pente ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	375 \pm 90	140 \pm 25	195 \pm 40	95 \pm 30
C à l'équilibre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	400 \pm 10	1200 \pm 40	480 \pm 10	1235 \pm 80
K (32°C)	4,08.10 ⁻⁵	1,20.10 ⁻⁴	4,80.10 ⁻⁵	1,24.10 ⁻⁴
R (%)	100	100	100	100

Il est intéressant de comparer les valeurs de pente, qui sont liées à la vitesse de transfert des molécules parfumantes à travers l'échantillon, elle-même contrôlée par la diffusion. Comme décrit dans le Chapitre 1, le coefficient de diffusion des molécules dépend notamment de la viscosité du milieu et de la taille des molécules. En première approximation, il est possible de négliger l'influence de la taille des odorants, au vu de leurs longueurs de chaînes et M_w proches. La viscosité du milieu est impactée par la viscosité des émoullients, qui vaut $\eta = 22,8 \pm 0,3$ mPa.s et $\eta = 16,3 \pm 0,3$ mPa.s à 25°C pour le phytosqualane et le CCT respectivement. Bien que significatives, ces différences de viscosité restent faibles. Pour autant, la viscosité des émulsions SQUA et CCT témoins au repos (à $\dot{\gamma} = 0,01$ s⁻¹) est significativement différente, et vaut respectivement $\eta = 908 \pm 214$ Pa.s et $\eta = 1953 \pm 111$ Pa.s à 25°C. Dans le cas du phytosqualane, le réseau lamellaire est sous forme de gel α dans la phase continue, tandis que l'ajout d'un émoullient polaire comme le CCT modifie la nature des phases lamellaires, au profit de la formation de phases liquides cristallines L_α autour des gouttelettes (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Ces différences d'organisation au niveau de la microstructure pourraient expliquer les différences de viscosité entre les échantillons, et impacter la libération des molécules parfumantes comme nos résultats le suggèrent.

Pour résumer, la polarité des émoullients et des molécules parfumantes détermine en partie leurs interactions, et donc leur localisation dans la matrice des émulsions. Cette grandeur peut être appréhendée grâce à la valeur de log P des molécules, mais aussi par la détermination de leur activité de surface grâce à des mesures de tensiométrie. L'étude de leur cinétique de libération est un outil complémentaire permettant de mieux appréhender les interactions entre les composés.

L'APE et le LNL interagissent fortement avec le CCT, et ont un comportement similaire en émulsion contenant cette phase grasse. En émulsion contenant du phytosqualane, le LNL interagit avec l'émoullient et avec la phase aqueuse. Le LMN forme plus d'interactions avec le phytosqualane qu'avec le CCT, mais en émulsion il est intensément libéré en raison de sa

volatilité et de sa faible affinité avec l'eau. La nature des phases lamellaires joue également un rôle important sur la microstructure des échantillons, et influence donc la vitesse de libération des molécules parfumantes.

Les propriétés physicochimiques des émulsions contenant les émoullients ont par la suite été caractérisées, afin d'étudier l'effet des molécules parfumantes en présence d'une phase grasse apolaire ou polaire.

2. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur la microstructure des émulsions

2.1 Observations microscopiques

Les images capturées suite à l'observation en lumière polarisée des émulsions contenant du phytosqualane (SQUA) et du caprylic/capric triglycérade (CCT) sont rassemblées en **Figure 69**.

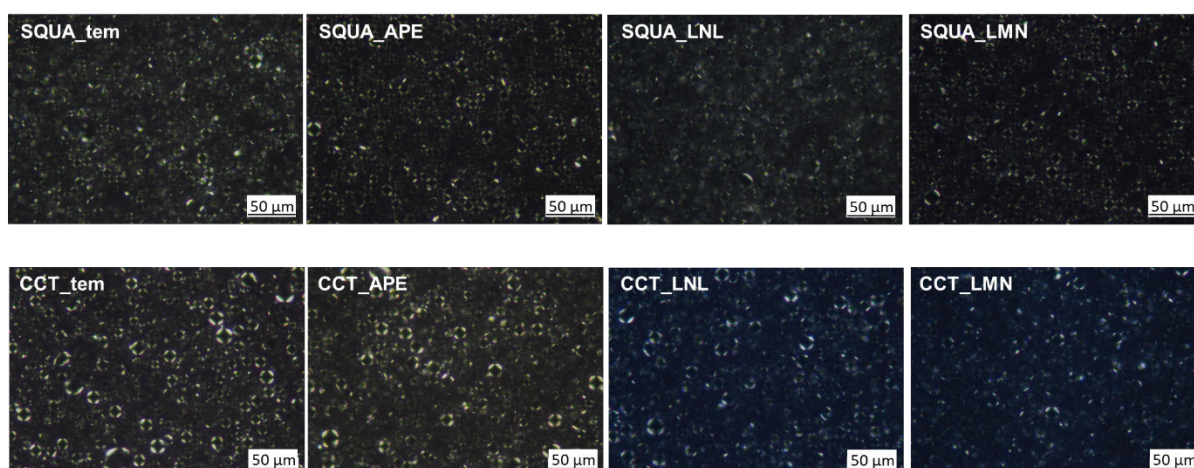


Figure 69. Observations microscopiques (x400) des émulsions SQUA et CCT, témoins et parfumées

L'observation des émulsions révèle la présence de phases lamellaires pour tous les échantillons, caractérisée par la présence d'onion rings autour des gouttelettes de phase dispersée. Ces motifs caractéristiques sont plus difficiles à observer dans les émulsions SQUA, en raison de leur plus grande consistance. Dans les deux types d'émulsion, l'ajout de LNL et de LMN semble diminuer le nombre d'objets en présence. Des observations similaires avaient été faites dans le cas où ces deux odorants étaient introduits en auto-émulsion, et étaient dues à leur positionnement le long des molécules d'APG/AG induisant une perturbation du réseau de phases lamellaires. Cependant, des caractérisations complémentaires seront nécessaires afin d'étayer cette hypothèse.

2.2 Granulométrie

Afin de compléter l’étude de la microstructure des émulsions, leur granulométrie a été déterminée. La **Figure 70** présente la distribution de taille des gouttelettes dans les émulsions, témoin ou parfumées, contenant du phytosqualane. Ces dernières présentent des distributions polydisperses.

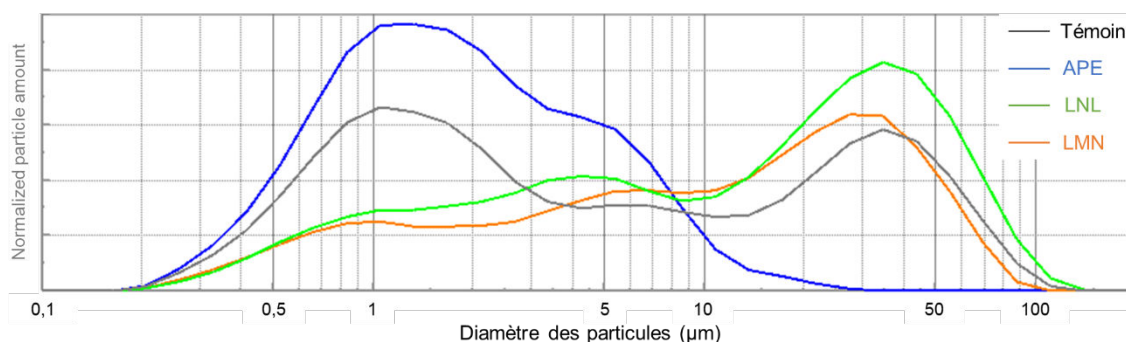


Figure 70. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l’APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

L’émulsion témoin présente une distribution bimodale. La granulométrie de l’émulsion contenant de l’APE est resserrée autour des plus petites valeurs de diamètre de gouttes, comme en témoignent les valeurs de $D_{50\%}$ et $D_{90\%}$ (**Tableau 27**), signifiant que l’ajout d’APE diminue le nombre des plus grosses gouttelettes.

Tableau 27. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des émulsions SQUA

	SQUA_tem	SQUA_APE	SQUA_LNL	SQUA_LMN
Diamètre modal (µm)	1,05	1,32	34,5	36,8
$D_{50\%}$ (µm)	3,67	1,69	14,0	18,8
$D_{90\%}$ (µm)	44,6	6,27	54,2	56,9

Les diamètres modaux des gouttelettes des émulsions contenant du LNL et du LMN indiquent que l’ajout de ces derniers augmente le nombre de plus grosses gouttelettes. La solubilisation du LNL et du LMN le long des chaînes d’APG/AG et/ou dans la phase grasse pourrait être à l’origine de l’augmentation de la taille des gouttelettes observée. Comme décrit dans le Chapitre 1, la structure chimique du LNL lui confère un comportement de co-tensioactif. Lorsqu’il s’adsorbe à l’interface, le nombre de molécules adsorbées augmente dans cette région, ce qui induit l’augmentation du volume des gouttes (Tchakalova and Fieber, 2012). En raison de son caractère hydrophobe et de sa faible activité interfaciale, le LMN se solubilise

dans la phase grasse et le long des chaînes d'APG/AG. Ainsi, le volume des chaînes hydrophobes augmente (Tchakalova *et al.*, 2008a), et le volume des gouttelettes aussi.

La granulométrie des émulsions contenant un émollissant polaire comme phase grasse, le CCT, est présentée en **Figure 71**. Dans ce cas, l'ajout de molécule parfumante diminue le nombre des plus grosses gouttelettes. L'émulsion contenant de l'APE présente une distribution de taille bimodale semblable à celle de l'émulsion témoin, avec une proportion de petits objets plus importante.

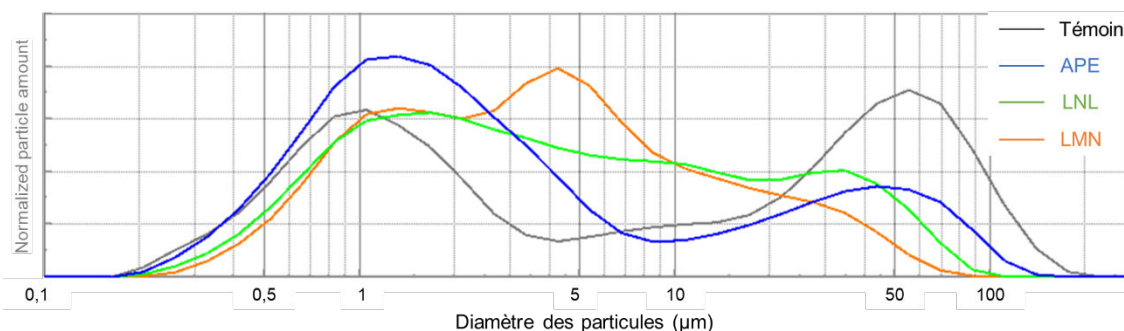


Figure 71. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

L'ajout de LNL et de LMN semble augmenter la polydispersité de la taille des gouttelettes des émulsions. D'après l'étude de leur comportement, le LNL et le LMN sont majoritairement solubilisés dans la phase grasse. Or, les travaux de Terescenco ont montré que dans un système lamellaire comme le nôtre, un émollissant contenant un hétéroatome (comme le CCT) s'insérait entre les chaînes alkyles des molécules d'APG/AG assemblées en lamelles (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). En raison de leur caractère respectivement amphiphile et hydrophobe, il est raisonnable de penser que le LNL et le LMN pénètrent dans les lamelles pour y interagir avec les molécules de CCT, déstabilisant le film interfacial et expliquant l'augmentation de la polydispersité.

Tableau 28. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des émulsions CCT

	CCT_tem	CCT_APE	CCT_LNL	CCT_LMN
Diamètre modal (µm)	54,9	1,32	1,67	4,24
D _{50%} (µm)	7,85	2,09	3,76	3,58
D _{90%} (µm)	74,9	44,8	34,0	21,7

2.3 Étude de la nature des phases lamellaires

Les émulsions témoin et parfumées contenant du phytosqualane ont ensuite été caractérisées en DRX, afin d'étudier le potentiel effet des molécules parfumantes sur la nature des phases lamellaires en présence. Par manque de temps, les émulsions CCT n'ont pas pu être caractérisées. En revanche, au vu des résultats obtenus, il est raisonnable de penser que l'ajout de molécule parfumante n'impacte pas la nature des phases lamellaires des émulsions CCT.

Les spectres obtenus sont présentés en **Figure 72**. Le diffractogramme de l'eau a été soustrait à ceux des émulsions afin de les normaliser.

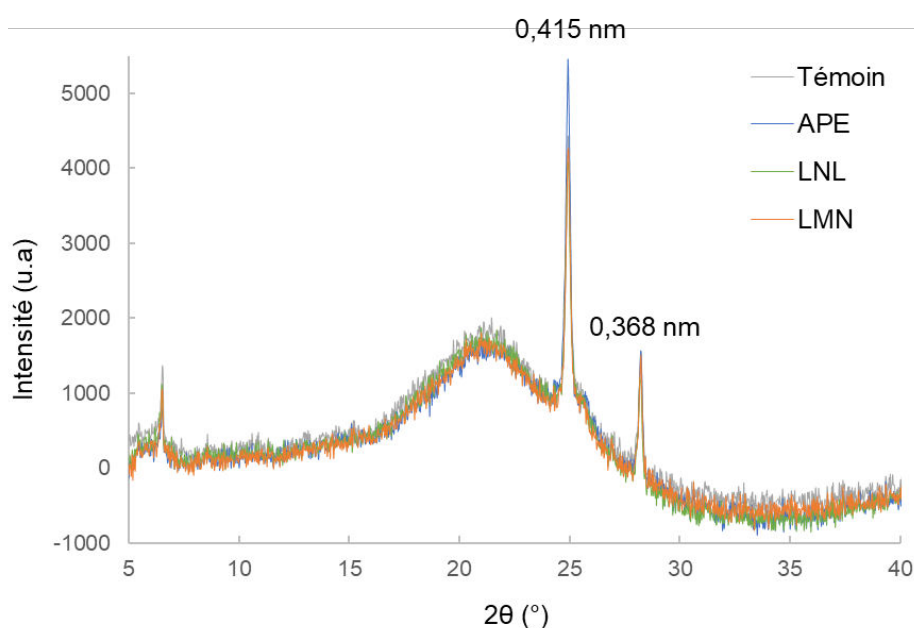


Figure 72. Diffractogrammes normalisés des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

Les diffractogrammes des échantillons présentent des allures très similaires, avec la présence de trois pics fins et d'un large halo. Ce dernier révèle la présence d'une phase amorphe, et est attribué au phytosqualane (le signal de l'eau ayant été retiré). Les trois pics sont également présents sur le spectre RX du tensioactif utilisé. Le pic le plus intense, centré à $24,9^\circ$, correspond à une distance intermoléculaire $d = 0,415$ nm d'après la loi de Bragg. Cette distance correspond à la distance entre les chaînes de deux molécules d'APG/AG adjacentes en configuration hexagonale (Iwai, Fukasawa and Suzuki, 1998), ce qui témoigne de la présence de phases lamellaires L_β . Le pic centré à $28,2^\circ$ correspond à une distance $d = 0,368$ nm et atteste de la présence de cristaux semi-hydratés d'alcools gras en conformation orthorhombique (Fukushima, Takahashi and Yamaguchi, 1976). Le premier pic, centré à $6,5^\circ$, est également présent sur le spectre du tensioactif. Il s'agit donc probablement d'une harmonique.

Les résultats de ces caractérisations de DRX montrent que l'ajout de molécules parfumantes ne modifie pas la nature des phases lamellaires qui structurent les émulsions SQUA. En revanche, l'aire du pic caractéristique de la présence de phases lamellaires L_{β} se trouve modifiée par l'ajout de parfum, ce qui montre un impact sur la quantité de phases lamellaires présentes. Pour l'émulsion témoin, l'aire du pic centré à $24,9^{\circ}$ vaut 1550 u.a. Pour les émulsions parfumées, les aires de ce pic valent 1885 u.a, 1170 u.a et 1475 u.a en présence d'APE, de LNL et de LMN respectivement. L'ajout d'APE semble donc augmenter de façon significative la fraction massique de phase lamellaire dans l'émulsion, tandis que le LNL et le LMN l'abaissent. Ce dernier constat avait déjà été fait lors de l'observation des émulsions en microscopie en lumière polarisée. Comme suggéré par les résultats précédents, le LNL et le LMN sont capables de s'insérer le long des chaînes alkyles des APG/AG, ce qui perturbe leur organisation et contribue à la diminution de la quantité de phases lamellaires.

L'augmentation du pourcentage de phases induite par l'ajout d'APE est plus surprenante. L'étude de son comportement en solution dans les phases modèles a montré que l'APE avait peu d'affinités avec le phytosqualane. En émulsion, il est donc majoritairement localisé dans la phase aqueuse et à l'interface avec les phases lamellaires. Sa cinétique de libération en émulsion a mis en évidence des interactions avec la matrice, qui pourraient être dues à une synergie entre l'APE et le système, contribuant à la stabilisation des phases lamellaires. Cela pourrait également expliquer la diminution de la taille des gouttelettes, mise en évidence par les mesures de SLS.

L'ajout de molécules parfumantes semble avoir un effet sur la microstructure des émulsions, en lien avec leur localisation dans la matrice. Cependant, cet effet est difficile à mettre en évidence en raison de la faible concentration de parfum ajoutée. Les propriétés thermiques des émulsions ont été caractérisées, afin de compléter l'étude de leur microstructure.

2.4 Propriétés thermiques

Le profil d'évaporation des émulsions a été établi en ATG, afin de compléter notre étude sur l'effet des molécules parfumantes sur la structuration interne du réseau. Les thermogrammes obtenus pour les émulsions contenant du phytosqualane et du CCT sont présentés en **Figure 73** et **Figure 74** respectivement.

Les émulsions SQUA présentent un profil d'évaporation similaire, caractérisé par une première perte de masse jusqu'à 56°C qui correspond à l'évaporation de l'eau de la phase continue. Puis, à partir de 60°C , l'évaporation de l'eau liée aux molécules d'APG/AG commence en raison de la fonte du réseau lamellaire. L'ajout d'APE (**Figure 73 (a)**, courbe bleue) semble

diminuer la résistance de l'échantillon à la température. En effet, les pertes de masse décrites interviennent à des températures légèrement plus faibles : à partir de 53°C pour l'évaporation de l'eau libre et à partir de 56°C pour l'eau liée. Bien que faible, cette différence est significative ($P < 0,05$). Les mesures de DRX décrites précédemment suggèrent que l'APE a un impact sur la microstructure des émulsions, qui pourrait se traduire par des différences de propriétés thermiques. Les résultats précédents ont montré que l'APE était préférentiellement localisé dans la phase aqueuse des émulsions SQUA, où il peut interagir avec les têtes polaires des molécules d'APG/AG. En effet, Tchakalova (Tchakalova *et al.*, 2008b) ont montré que l'APE déshydratrait les têtes polaires, ce qui diminue la fluidité de l'interface et augmente sa rigidité. Cela pourrait expliquer la diminution de la résistance à la dégradation thermique causée par l'ajout d'APE. Le LNL et le LMN n'ont, quant à eux, pas d'effet significatif ($0,38 < P < 0,75$) sur les propriétés thermiques des émulsions.

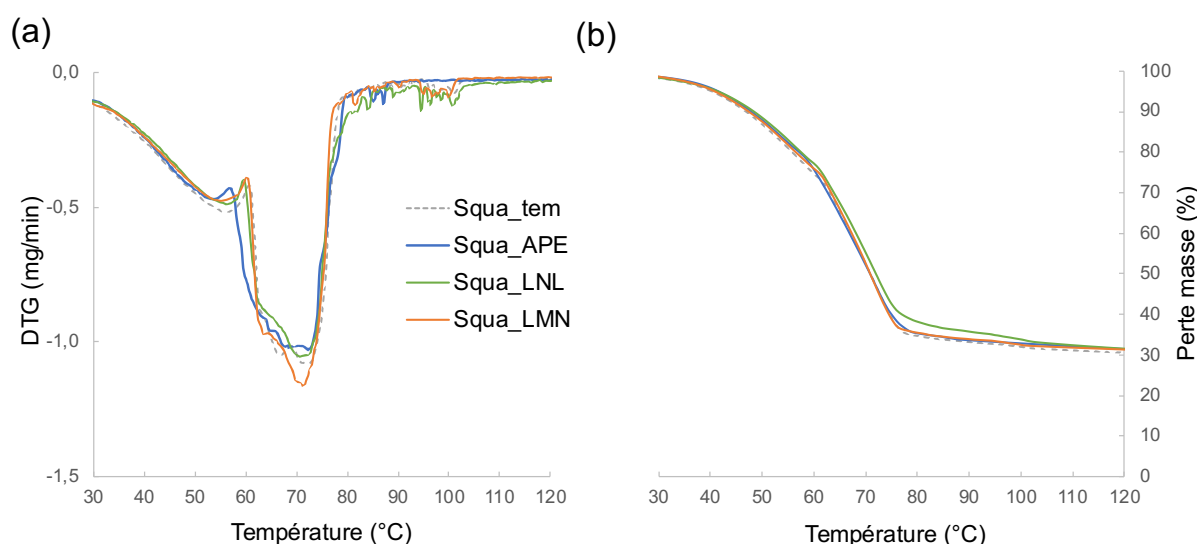


Figure 73. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

Dans le cas des émulsions CCT, les différences de perte en masse entre les échantillons sont plus marquées. L'émulsion témoin présente une perte en masse importante à partir de 65°C, correspondant à l'évaporation de l'eau interlamellaire. En revanche, l'évaporation de l'eau liée au gel lipophile, qui intervient habituellement entre 56°C et 72°C, n'est pas marquée ici. L'émulsion contenant de l'APE a un profil d'évaporation semblable à celui de l'émulsion SQUA, marqué par une première perte en masse aux alentours de 56°C puis une seconde à partir de 65°C. Pour les autres émulsions, la perte en masse caractéristique à 56°C est moins marquée (émulsion LNL), voire absente (émulsion LMN). Les courbes de perte en masse (**Figure 74 (b)**) montrent que l'évaporation de l'eau contenue dans ces systèmes intervient à des températures plus élevées, notamment dans le cas de l'émulsion LMN.

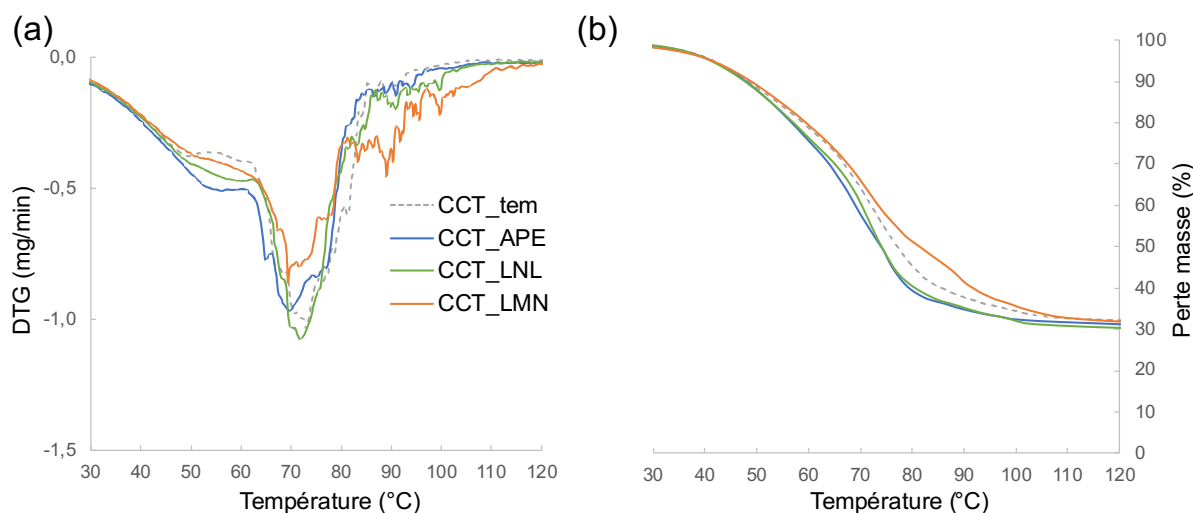


Figure 74. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

Ces résultats suggèrent que les molécules parfumantes ont un impact sur l'organisation structurale des émulsions, ce qui affecte leurs propriétés de dégradation thermique. Les émulsions contenant de l'APE et du LNL ont des profils TG similaires, et sont tous deux majoritairement solubilisés dans le CCT localisé dans les phases lamellaires. Par conséquent, ils sont susceptibles de déstabiliser les lamelles, diminuant ainsi la résistance thermique à la dégradation du réseau structurant les émulsions. Le LMN, quant à lui, semble augmenter la résistance thermique des émulsions. En raison de son caractère hydrophobe et de sa courte longueur de chaîne, il est capable de pénétrer en profondeur dans les lamelles et de combler les espaces vides entre les chaînes alkyles (Vona, Friberg and Brin, 1998). Cela pourrait augmenter la cohésion au sein des lamelles, améliorant ainsi les propriétés thermiques de l'émulsion.

Les propriétés viscoélastiques des émulsions ont été analysées en soumettant les émulsions à des balayages en température à déformation fixée, afin d'apporter des informations complémentaires sur leurs propriétés thermiques. Les résultats de ces tests permettent de visualiser d'une autre façon la perte des propriétés solides des échantillons (chute du module G'), due à la dégradation thermique du gel lamellaire structurant l'émulsion. Les modules G'' n'ont pas été représentés pour plus de lisibilité. Les courbes obtenues sont présentées en **Figure 75 (a) et (b)**, pour les émulsions SQUA et CCT respectivement.

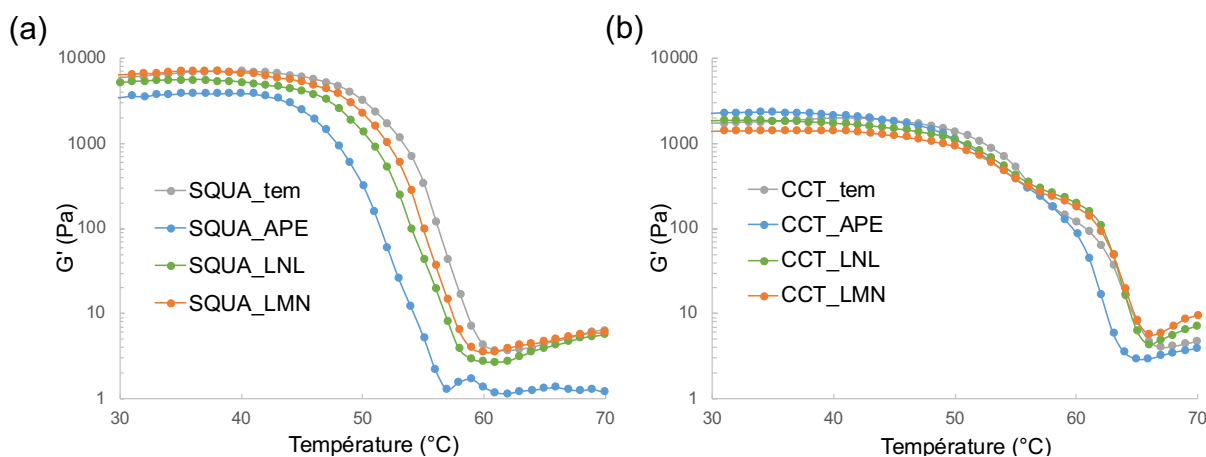


Figure 75. Courbes de G' issues du balayage en température des émulsions SQUA (a) et CCT (b)

Les émulsions contenant de l'APE (courbes bleues) sont déstructurées à des températures significativement plus faibles ($P < 0,05$) que les émulsions témoins, quel que soit l'émollient. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour l'émulsion SQUA. Ce constat est en accord avec les caractérisations TG des émulsions.

En revanche, l'analyse ANOVA des résultats de ce test suggèrent que la présence de LNL et de LMN n'a pas d'effet significatif ($0,07 < P < 0,31$) sur la résistance des propriétés viscoélastiques des émulsions SQUA et CCT à la température.

De manière générale, le réseau des émulsions CCT est plus résistant à la dégradation thermique que celui des auto-émulsions et des émulsions SQUA. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Terescenco (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018), qui a montré que l'ajout d'un émollient polaire favorisait la formation de phases lamellaires liquides L_α , plus flexibles et plus résistantes à la dégradation thermique que les phases L_β structurant les auto-émulsions ou les émulsions contenant un émollient apolaire comme le phytosqualane.

Pour résumer, lorsqu'elles sont introduites en émulsion, les molécules parfumantes se répartissent entre les différentes phases en fonction de leurs propriétés et de celles des autres ingrédients de la formulation. La microstructure ainsi que les propriétés thermiques des émulsions peuvent être altérées par l'ajout de molécules parfumantes, ce qui pourrait aussi impacter les propriétés rhéologiques des systèmes.

3. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés rhéologiques et de texture des émulsions

3.1 Propriétés d'écoulement

Les propriétés d'écoulement des échantillons ont été déterminées afin d'étudier l'effet des molécules parfumantes sur leur comportement rhéologique. La **Figure 76** rassemble les courbes d'écoulement des émulsions SQUA, en fonction du taux de cisaillement appliqué.

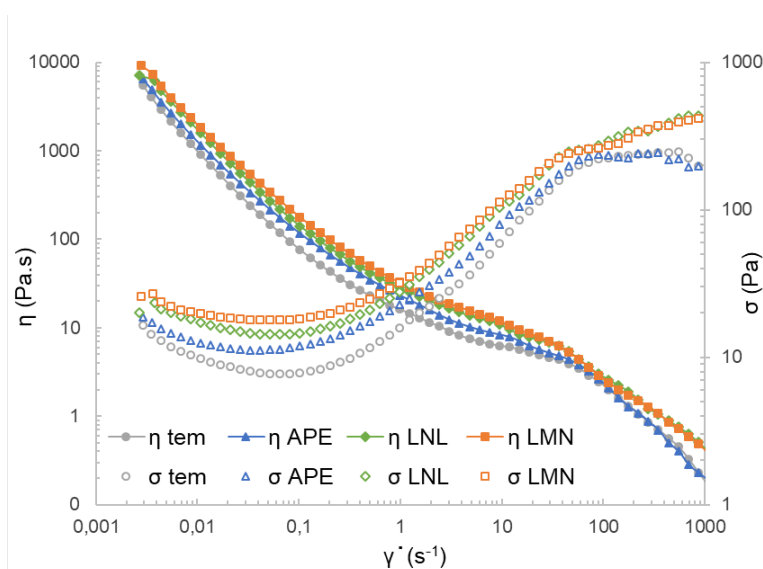


Figure 76. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

L'allure des courbes est similaire pour les quatre échantillons, qui présentent un comportement rhéofluidifiant. L'ajout de LNL et de LMN semble augmenter la viscosité des émulsions contenant du phytosqualane. Pour un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$, qui correspond à la sollicitation subie par les échantillons durant l'application sur la peau, la viscosité η vaut $0,17 \pm 0,04 \text{ Pa.s}$ pour l'émulsion témoin, $0,19 \pm 0,16 \text{ Pa.s}$, $0,41 \pm 0,10 \text{ Pa.s}$ et $0,38 \pm 0,12 \text{ Pa.s}$ pour les émulsions contenant de l'APE, du LNL et du LMN respectivement. Cette augmentation pourrait s'expliquer par les modifications de microstructure induites par l'ajout de LNL et de LMN, comme montré par les résultats de granulométrie. Cependant, cette différence n'est pas significative ($0,09 < P < 0,88$) pour un α de 5%.

Dans le cas des émulsions contenant du CCT, l'ajout de molécule parfumante n'a pas non plus eu d'effet sur les propriétés d'écoulement (**Figure 77**). La viscosité dynamique des échantillons diminue de façon linéaire avec l'augmentation du taux de cisaillement appliqué, ce qui témoigne de leur comportement rhéofluidifiant. A 1000 s^{-1} , la viscosité des émulsions est comprise entre $0,33$ et $0,38 \text{ Pa.s}$.

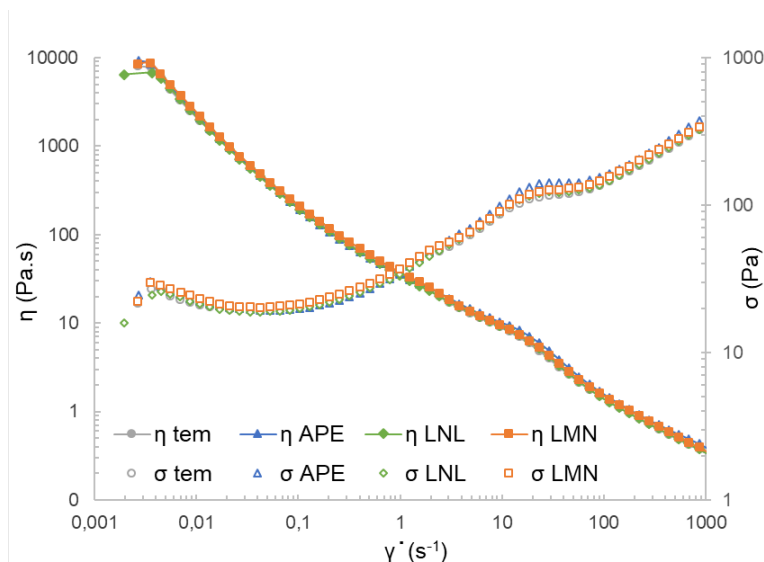


Figure 77. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

L'étude des propriétés d'écoulement n'a pas permis de mettre en évidence un effet significatif de l'ajout des molécules parfumantes sur la viscosité dynamique des émulsions contenant une phase grasse. Par la suite, les propriétés viscoélastiques des émulsions ont été caractérisées.

3.2 Propriétés viscoélastiques

3.2.1 Balayages en déformation

Dans un premier temps, les échantillons ont été soumis à des balayages durant lesquels l'amplitude de la déformation imposée augmentait. Ces tests permettent d'identifier le DLVE des échantillons et d'accéder à certaines de leurs propriétés viscoélastiques, rassemblées dans les **Tableau 29** et **Tableau 30**.

L'évolution des modules G' et G'' des émulsions contenant du phytosqualane en fonction du pourcentage de déformation est présentée en **Figure 78**. L'allure des courbes est similaire, ce qui implique que les émulsions sont structurées par le même type de réseau semi-solide.

Il est intéressant de noter que les émulsions contenant du LNL et du LMN ont un DLVE plus long que les émulsions témoin et celle contenant de l'APE, comme en témoignent les valeurs de $\gamma_{90\%}$ (**Tableau 29**), ce qui traduit une plus grande résistance à la déformation. En effet, la sortie du DLVE est caractérisée par la chute du module G' , causée par l'altération de la structure interne de l'échantillon quand il ne peut plus résister à la sollicitation imposée. Les valeurs de déformations auxquelles les modules G' et G'' se croisent (γ_{seuil}) sont significativement plus élevées ($P < 0,05$) pour les émulsions LNL et LMN. Les résultats précédents suggèrent que ces deux molécules parfumantes perturbent l'organisation du

réseau lamellaire, impactant la microstructure des émulsions. En effet, la granulométrie a montré une augmentation du nombre des plus grosses gouttelettes. Cela a pour conséquence une augmentation de la déformabilité des émulsions. L'APE étant majoritairement solubilisé dans la phase aqueuse, il a peu d'impact sur l'organisation des phases lamellaires et donc sur les propriétés viscoélastiques des émulsions.

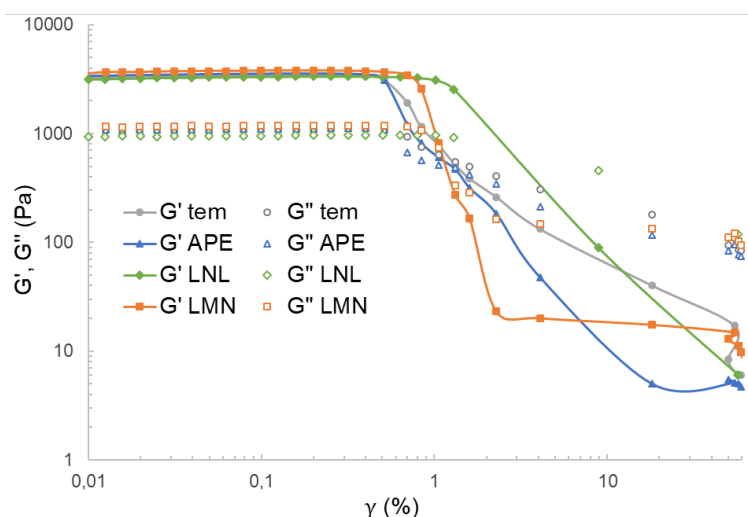


Figure 78. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des émulsions phytosqualane témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

De plus, l'ajout de LNL a induit une diminution significative ($P < 0,05$) du module de perte G'' , par rapport à l'échantillon témoin. Cette diminution peut expliquer la plus grande déformabilité de l'échantillon mentionnée précédemment. En revanche, l'ajout des autres molécules parfumantes n'a pas eu d'effet significatif ($0,31 < P < 0,96$) sur la valeur des modules viscoélastiques des échantillons.

Tableau 29. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions phytosqualane obtenues après les balayages en déformation

	SQUA_tem	SQUA_APE	SQUA_LNL	SQUA_LMN
G' au plateau (Pa)	3338 ± 138^A	3499 ± 244^A	3192 ± 78^A	3540 ± 198^A
G'' au plateau (Pa)	1093 ± 44^A	1097 ± 79^A	934 ± 27^B	1108 ± 66^A
Tan δ au plateau	$0,33 \pm 0,01^A$	$0,31 \pm 0,01^A$	$0,29 \pm 0,01^{AB}$	$0,31 \pm 0,01^A$
$\gamma_{90\%}$ (%)	$0,52 \pm 0,09^B$	$0,51 \pm 0,01^B$	$0,88 \pm 0,09^A$	$0,68 \pm 0,21^{AB}$
γ_{seuil} (%)	$1,24 \pm 0,06^B$	$1,41 \pm 0,10^{AB}$	$2,35 \pm 0,37^A$	$2,31 \pm 0,53^A$

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Les résultats des balayages en déformation des émulsions CCT sont présentés en **Figure 79**. Les échantillons présentent des réponses similaires au balayage en déformation, et un DLVE de même longueur comme en témoignent les valeurs de $\gamma_{90\%}$ qui ne sont pas significativement différentes en présence de molécules parfumantes (**Tableau 30**). En revanche, l'émulsion contenant de l'APE présente des modules viscoélastiques G' et G'' significativement plus élevés ($P < 0,005$) que l'émulsion témoin. Ce résultat suggère que l'ajout d'APE augmente la cohésion de l'émulsion.

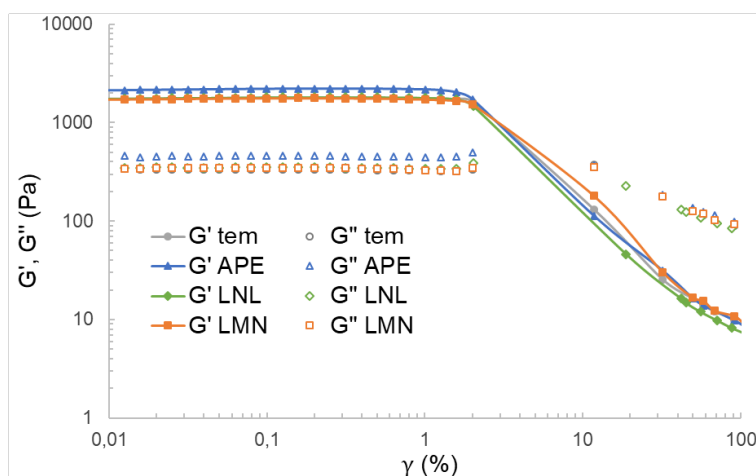


Figure 79. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

Tableau 30. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions CCT obtenues après les balayages en déformation

	CCT_tem	CCT_APE	CCT_LNL	CCT_LMN
G' au plateau (Pa)	1778 \pm 47 ^B	2187 \pm 56 ^A	1791 \pm 148 ^B	1749 \pm 90 ^B
G'' au plateau (Pa)	331 \pm 13 ^B	455 \pm 14 ^A	348 \pm 31 ^B	344 \pm 19 ^B
Tan δ au plateau	0,19 \pm 0,01 ^A	0,21 \pm 0,01 ^A	0,19 \pm 0,01 ^A	0,20 \pm 0,01 ^A
$\gamma_{90\%}$ (%)	2,00 \pm 0,01 ^A	2,07 \pm 0,36 ^A	1,73 \pm 0,18 ^A	1,73 \pm 0,18 ^A
γ_{seuil} (%)	5,26 \pm 0,48 ^A	5,66 \pm 1,81 ^A	5,58 \pm 0,18 ^A	5,37 \pm 0,42 ^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Ce test illustre également l'influence de la phase grasse sur les propriétés rhéologiques des émulsions. L'ajout d'un émollissant augmente la valeur des modules viscoélastiques et de tan δ de façon significative ($P < 0,0001$) en comparaison aux auto-émulsions, ce qui se traduit par une augmentation du caractère viscoélastique des émulsions. Les modules G' et G'' sont significativement plus élevés ($P < 0,0001$) en présence d'un émollissant apolaire ($G' = 3340$ Pa pour l'émulsion SQUA témoin) que d'un émollissant polaire ($G' = 1780$ Pa pour l'émulsion CCT

témoin). Les émulsions contenant du phytosqualane sont donc celles qui présentent le caractère viscoélastique le plus prononcé, mais ce sont aussi les moins résistantes à la déformation comme en témoignent les valeurs de longueur de plateau ($\gamma_{90\%} = 0,52\%$ pour l'émulsion SQUA et $\gamma_{90\%} = 2\%$ pour l'émulsion CCT) et de croisement des modules ($\gamma_{\text{seuil}} = 1,24\%$ pour l'émulsion SQUA tandis que $\gamma_{\text{seuil}} = 5,26\%$ pour l'émulsion CCT). Le réseau stabilisant les émulsions CCT est donc moins rigide, mais plus déformable et plus résistant à la dégradation thermique comme montré dans la sous-partie précédente. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Terescenco (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018), qui ont montré que la nature chimique de l'émollient gouvernait sa localisation dans les phases lamellaires, impactant la microstructure et les propriétés viscoélastiques des systèmes.

3.2.2 Balayages en fréquence

Des balayages en fréquence ont ensuite été réalisés dans le DLVE des échantillons, afin d'étudier l'organisation structurale des systèmes. Les courbes de G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire obtenues, présentées en **Figure 80** pour les émulsions contenant du phytosqualane, présentent la même allure. Cette allure est caractéristique de matériaux semi-solides structurés par un réseau de phases lamellaires (Alfaro, Guerrero and Muñoz, 2000).

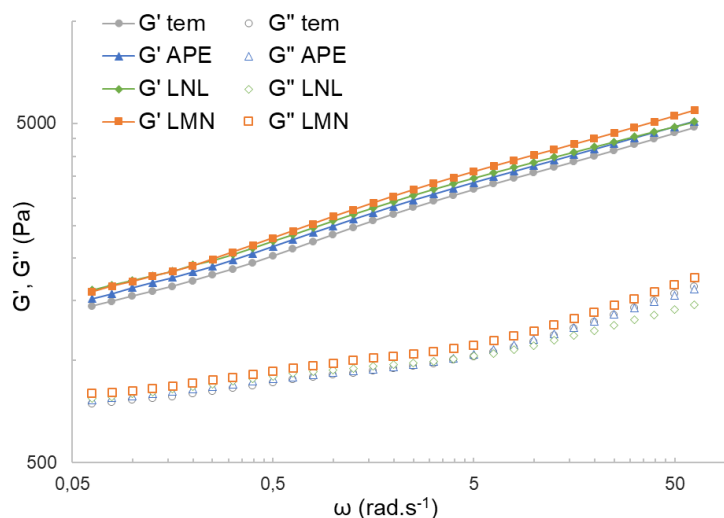


Figure 80. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des émulsions phytosqualane témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

Les valeurs des modules G' et G'' et de $\tan \delta$ à 1Hz des émulsions ont été déterminées (**Tableau 31**). La comparaison de ces valeurs montre que l'ajout de molécules parfumantes n'a pas d'effet significatif ($0,22 < P < 0,55$) sur les propriétés viscoélastiques des émulsions SQUA. Les courbes de G' ont été modélisées afin de déterminer la valeur de leur pente, qui donne des informations sur la structuration et la stabilité cinétique des phases cristallines en

présence. Une fois encore, l'ajout de molécules parfumantes n'a pas montré d'effet sur la structuration interne des émulsions, ni sur la stabilité des phases lamellaires les structurant.

Tableau 31. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions phytosqualane obtenues après les balayages en fréquence

	SQUA_tem	SQUA_APE	SQUA_LNL	SQUA_LMN
G' à 1Hz (Pa)	2350 \pm 57 ^A	2491 \pm 150 ^A	2580 \pm 114 ^A	2654 \pm 132 ^A
G'' à 1Hz (Pa)	907 \pm 23 ^A	921 \pm 67 ^A	940 \pm 44 ^A	980 \pm 41 ^A
Tan δ à 1Hz	0,39 \pm 0,01 ^A	0,37 \pm 0,01 ^A	0,36 \pm 0,01 ^A	0,37 \pm 0,01 ^A
Pente de G'	498.ln(x) + 2498 ^A	514.ln(x) + 2632 ^A	507.ln(x) + 2716 ^A	563.ln(x) + 2803 ^A

^ALe même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Les émulsions contenant du CCT ont également été caractérisées (**Figure 81**). L'ajout d'APE augmente de façon significative ($P < 0,05$) la valeur des modules G' et G'' par rapport à l'émulsion témoin (**Tableau 32**), ce qui suggère qu'il augmente la cohésion de l'échantillon. En revanche, aucun effet significatif sur la valeur de tan δ n'a été mis en évidence. Les résultats précédents nous permettent de supposer que l'APE est en interaction avec les molécules de CCT solubilisées dans les phases lamellaires. En raison de sa polarité, l'APE est probablement situé non loin de l'interface, où il peut déshydrater les têtes polaires des molécules d'APG/AG (Ontiveros *et al.*, 2015). Cela a pour conséquence une augmentation de la rigidité de l'interface, qui pourrait expliquer la hausse des modules viscoélastiques observée.

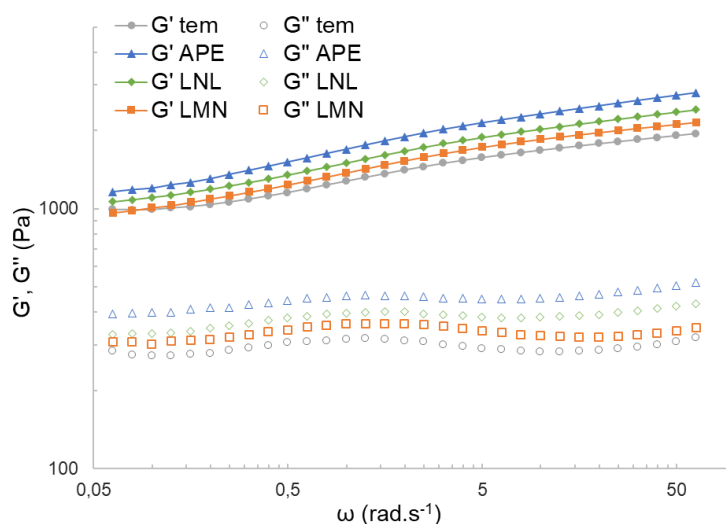


Figure 81. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des émulsions CCT témoin (courbes grises), contenant de l'APE (courbes bleues), du LNL (courbes vertes) ou du LMN (courbes oranges)

L'APE a également un impact significatif ($P < 0,01$) sur la valeur de pente du module G' en fonction de la fréquence, ce qui montre que son ajout diminue la résistance du réseau à la sollicitation imposée. Cela pourrait traduire un nombre d'interactions moins élevé au sein du réseau, qui sont potentiellement perturbées par l'ajout d'APE.

Tableau 32. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions CCT obtenues après les balayages en fréquence

	CCT_tem	CCT_APE	CCT_LNL	CCT_LMN
G' à 1Hz (Pa)	1276 \pm 48 ^B	1693 \pm 109 ^A	1502 \pm 164 ^{AB}	1376 \pm 32 ^B
G'' à 1Hz (Pa)	316 \pm 12 ^B	463 \pm 36 ^A	398 \pm 50 ^{AB}	362 \pm 10 ^B
Tan δ à 1Hz	0,25 \pm 0,01 ^A	0,27 \pm 0,01 ^A	0,26 \pm 0,01 ^A	0,26 \pm 0,01 ^A
Pente de G'	154.ln(x) + 1311 ^B	249.ln(x) + 1733 ^A	207.ln(x) + 1540 ^{AB}	184.ln(x) + 1406 ^B

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Par ailleurs, les pentes des modules G' (de la forme $G' = A + B \cdot \log(\omega)$) sont plus faibles pour les émulsions contenant du CCT en comparaison à celles contenant du phytosqualane, ce qui montre que les modules sont peu dépendants de la fréquence imposée. En effet, le ratio B/A reflète le degré de connectivité entre les bicouches lamellaires (An *et al.*, 2006). La valeur de ce ratio vaut 0,20 et 0,12 pour les émulsions SQUA et CCT témoins respectivement. Or, plus la valeur du ratio B/A est faible, plus le degré de connectivité au sein des bicouches, et donc le nombre d'interaction, sont élevés. Cette tendance reste la même lorsqu'une molécule parfumante est ajoutée (valeurs entre 0,19 - 0,20 pour les émulsions SQUA parfumées et entre 0,13 - 0,14 pour les émulsions CCT parfumées). Cela témoigne d'un plus grand nombre d'interactions au sein du réseau lamellaire des émulsions CCT (Wang and Zhou, 2009a), ce qui augmente la stabilité cinétique de leur structure interne. Les travaux de Terescenco ont montré que l'utilisation d'un émollissant contenant un hétéroatome, comme le CCT, induisait la formation de phases lamellaires liquides de type L_α autour des gouttelettes de phase dispersée (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Cela confère à leur structure une plus grande flexibilité, mais aussi une plus grande résistance, ce qui est en accord avec nos résultats.

La caractérisation instrumentale de la texture est complémentaire aux caractérisations rhéologiques, car elles impliquent une sollicitation différente et permettent d'étudier l'effet des molécules parfumantes sur la résistance du réseau structurant les systèmes.

3.3 Propriétés de texture

Des tests de pénétration et de compression ont permis d'étudier l'effet des molécules parfumantes sur la fermeté et la consistance des émulsions. Alors que les propriétés rhéologiques précédentes ont été caractérisées sous cisaillement, le réseau est ici sollicité de manière différente, permettant de voir sa résistance à une déformation verticale d'intensité croissante. Ces propriétés de fermeté et de consistance sont directement reliées à l'organisation du réseau interne de l'émulsion et sont corrélées avec l'aire de pénétration A_+ sous la courbe de pénétration des échantillons et avec la force maximale F_+ relevée lors du test de compression. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans les **Tableau 33** et **Tableau 34**, pour les émulsions contenant du phytosqualane et du CCT respectivement.

La **Figure 82** présente les résultats des tests de caractérisation instrumentale de la texture des émulsions SQUA.

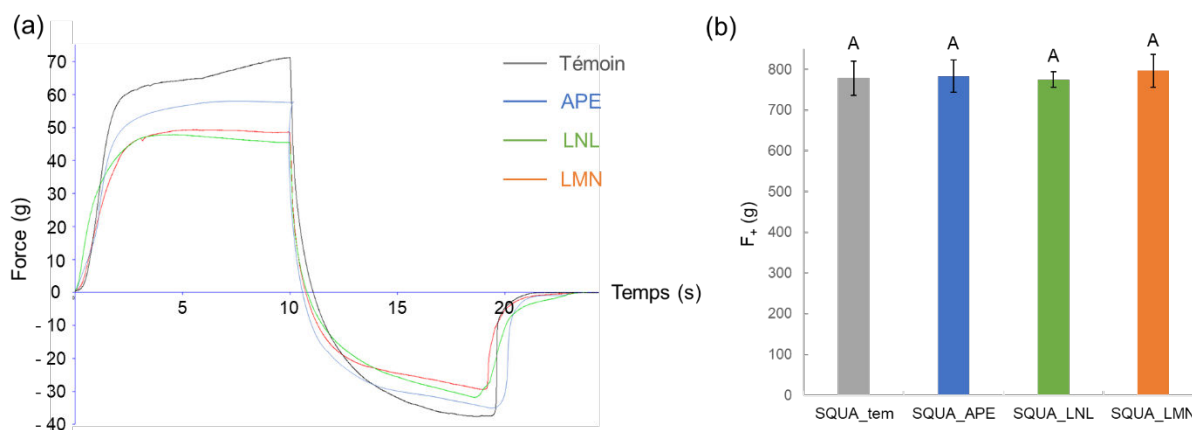


Figure 82. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence par les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions SQUA témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

L'allure des courbes de pénétration est la même pour les quatre échantillons. En revanche, l'émulsion témoin possède une aire de pénétration A_+ significativement plus élevée ($P < 0,001$) que les émulsions parfumées (**Tableau 33**). Cela suggère que l'ajout de molécules parfumantes diminue la consistance des échantillons. Cet effet est d'autant plus marqué pour les émulsions contenant du LNL et du LMN. La granulométrie de ces deux échantillons a montré que les gouttelettes qu'ils contenaient étaient plus grosses et moins nombreuses que dans le cas de l'échantillon témoin, ce qui pourrait diminuer la résistance de leur réseau et expliquer leur moindre consistance.

Les tests de compression ne montrent pas de différence significative ($0,21 < P < 0,82$) entre les échantillons, comme en témoignent les valeurs de F_+ relevées, suggérant que l'ajout de molécules parfumantes n'impacte pas la fermeté des émulsions. Ici encore, dans ces

conditions de test, la valeur de la force de compression peut être corrélée à la valeur de la viscosité apparente à 1000 s^{-1} . Or, à ce taux de cisaillement, les tests d'écoulement précédemment décrits n'avaient pas non plus mis en évidence de différence significative entre les échantillons.

Tableau 33. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des émulsions SQUA

	SQUA_tem	SQUA_APE	SQUA_LNL	SQUA_LMN
A+ (g.s) <i>pénétration</i>	584 \pm 36 ^A	474 \pm 37 ^B	437 \pm 20 ^B	436 \pm 3 ^B
F+ (g) <i>compression</i>	779 \pm 42 ^A	784 \pm 40 ^A	775 \pm 19 ^A	797 \pm 41 ^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Dans le cas des émulsions contenant du CCT, les résultats des tests de pénétration montrent un effet de l'ajout des molécules parfumantes. Les émulsions témoin et celle contenant du LNL se comportent de la même manière (**Figure 83**). En revanche, l'émulsion APE possède une aire de pénétration significativement plus élevées ($P < 0,0001$) (**Tableau 34**), ce qui montre que l'ajout d'APE augmente la fermeté et la consistance de l'échantillon. Ces résultats vont dans le sens des tests de balayage en déformation et en fréquence des émulsions CCT, qui avaient mis en évidence une augmentation des modules viscoélastiques pour l'émulsion APE. L'émulsion contenant du LMN est quant à elle caractérisée par une aire de pénétration significativement plus faible ($P < 0,001$) que l'émulsion témoin. Les résultats de caractérisation de la microstructure décrits précédemment suggèrent que l'ajout de LMN diminue le nombre d'objets présents au sein de l'échantillon, ce qui pourrait diminuer la résistance du réseau et expliquer la diminution de consistance observée.

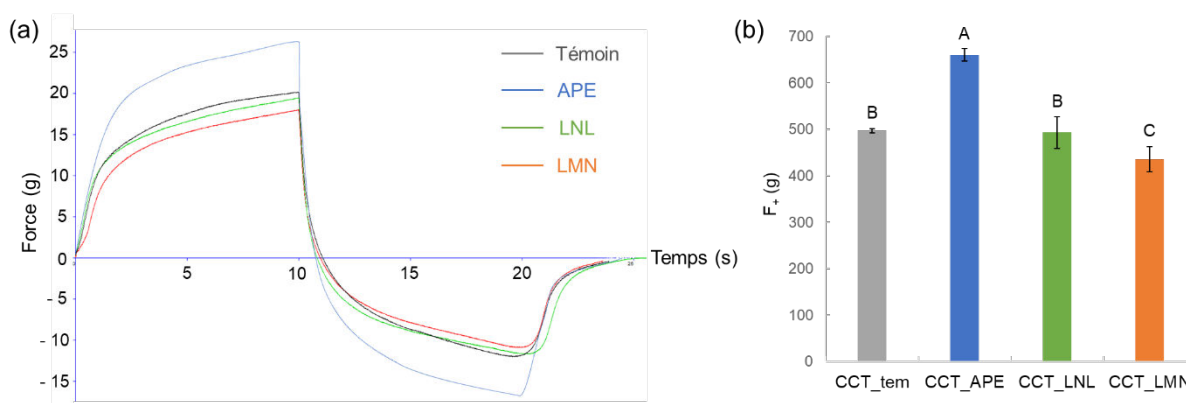


Figure 83. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence par les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions CCT témoin (gris), contenant de l'APE (bleu), du LNL (vert) ou du LMN (orange)

Les résultats des tests de compression suivent la même tendance. La force maximale nécessaire pour comprimer l'émulsion contenant de l'APE est significativement plus importante ($P < 0,0001$) que pour les émulsions témoin et LNL, tandis que l'émulsion contenant du LMN requiert une force significativement moins importante ($P < 0,05$) (**Tableau 34**). Ici encore, les différences de microstructure pourraient expliquer la perte de consistance de l'émulsion LMN.

Tableau 34. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des émulsions CCT

	CCT_tem	CCT_APE	CCT_LNL	CCT_LMN
A+ (g.s) pénétration	163 \pm 4 ^B	221 \pm 6 ^A	157 \pm 3 ^B	140 \pm 7 ^C
F+ (g) compression	497 \pm 4 ^B	660 \pm 14 ^A	493 \pm 34 ^B	435 \pm 27 ^C

^{A-C}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Lors de l'application, les émulsions sont mises au contact de la surface de la peau dont la température à la surface est proche de 32°C, et sont soumises à un cisaillement important qui déstructure leur réseau. Dans la suite de cette étude, nous avons mis en place une analyse sensorielle dans le but d'étudier si les différences de propriétés physicochimiques des émulsions, mises en évidence par les techniques de caractérisation précédentes, pouvaient être perçues au moment de l'utilisation par des évaluateurs.

4. Étude de l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés sensorielles des émulsions

4.1 Propriétés tactiles

Les descripteurs *intégrité de forme*, *force de compression* et *difficulté d'étalement* ont été évalués afin de caractériser les émulsions dans leur phase de repos, de pick-up et de rub-out respectivement. Les 8 émulsions décrites dans cette partie ont été analysées par 15 évaluateurs experts. Des ANOVA à deux facteurs ont été mises en place pour évaluer l'effet de la présence d'une molécule parfumante (APE, LNL ou LMN) sur chaque descripteur.

Les résultats ne montrent pas d'effet significatif de l'ajout de parfum sur les propriétés tactiles des émulsions, pour un risque α de 5%. Cela signifie que pour un même type d'émulsion (contenant du SQUA ou du CCT), le témoin et les 3 échantillons parfumés appartiennent au même groupe statistique de Fisher. Les notes moyennes attribuées par les juges lors de l'évaluation des descripteurs pour les 8 émulsions sont présentées en **Figure 84**.

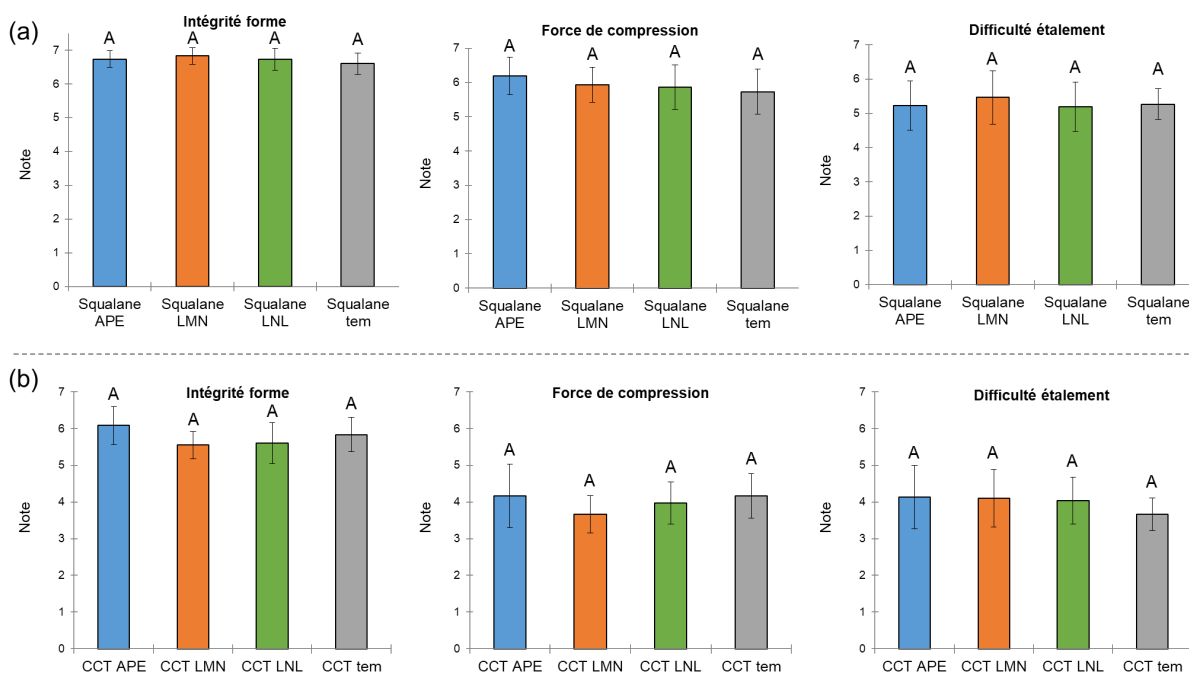


Figure 84. Résultats de l'évaluation des propriétés avant et pendant application des émulsions SQUA (a) et CCT (b) mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

Il est tout de même intéressant de remarquer que les évaluateurs ont perçu des différences entre les émulsions contenant du SQUA et du CCT. Pour 2 des 3 descripteurs étudiés ici (*force de compression* et *difficulté d'étalement*), les émulsions SQUA ont reçu des notes significativement plus élevées que celles attribuées aux émulsions CCT. Ces descripteurs sont liés à la consistance et à la fermeté des émulsions. Les évaluateurs ont donc été en mesure de percevoir les différences entre les émulsions SQUA et CCT, qui avaient été mises en évidence par les caractérisations instrumentales des propriétés rhéologiques et de texture.

Par la suite, les descripteurs *brillant*, *douceur* et *collant*, qui correspondent à des propriétés après application des échantillons sur la peau, ont été évalués. Les notes moyennes attribuées par les juges lors de l'évaluation de ces descripteurs sont présentées en **Figure 85**. Afin d'étudier l'éventuelle influence cognitive ou hédonique de l'odeur de l'échantillon sur la notation, les juges ont évalué ces propriétés une première fois, puis une seconde fois en portant un pince-nez.

Ici encore, les résultats ne montrent pas d'effet significatif de l'ajout de parfum sur les propriétés tactiles des émulsions après application, pour un risque α de 5%. Le port du pince-nez n'a pas influé sur la notation des évaluateurs, ce qui nous permet d'affirmer qu'il n'y a pas eu d'influence cognitive de l'odeur sur l'évaluation de ces descripteurs sensoriels.

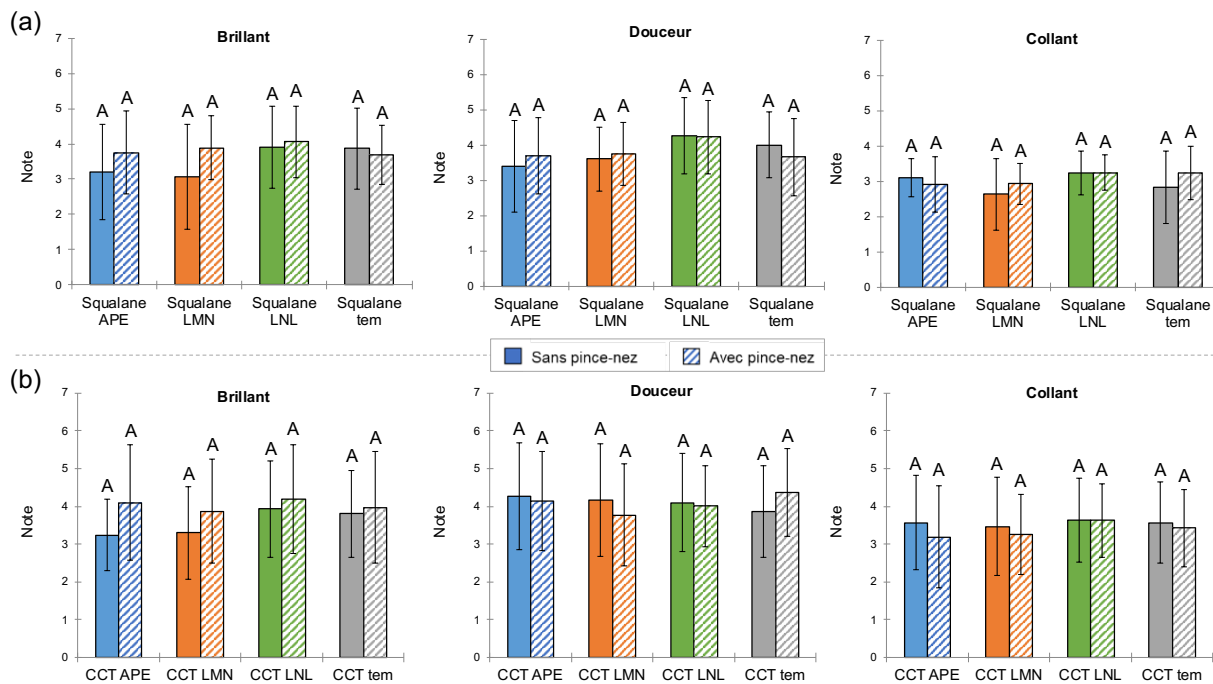


Figure 85. Résultats de l'évaluation des propriétés après application des émulsions SQUA (a) et CCT (b) mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

Contrairement aux résultats de l'évaluation des descripteurs avant application, les juges n'ont pas perçu d'effet significatif de la nature des émoullients lors de l'évaluation de ces descripteurs. Par ailleurs, les écarts-types des notes attribuées après l'application des échantillons sont plus importants que ceux des notes précédentes. Ce constat illustre la difficulté de l'évaluation sensorielle sur la peau, due à l'influence de nombreux paramètres comme le type de peau, sa capacité d'absorption, l'âge...

4.2 Propriétés olfactives

L'intensité odorante des échantillons a été évaluée à l'aide d'une échelle *n*-butanol, à même le pot puis 1 minute après l'application sur la peau. Les ANOVA à deux facteurs ont mis en évidence plusieurs groupes d'échantillons lors de l'analyse des résultats de ces deux descripteurs. La **Figure 86** représente les notes moyennes ainsi que les groupes statistiques attribués aux 8 émulsions.

Sans surprise, l'intensité odorante des émulsions témoins a été perçue moins importante que celle des émulsions parfumées. Leur note moyenne est tout de même comprise entre 3 et 3,5 sur 7, en raison de l'odeur des matières premières comme la phase grasse et le conservateur.

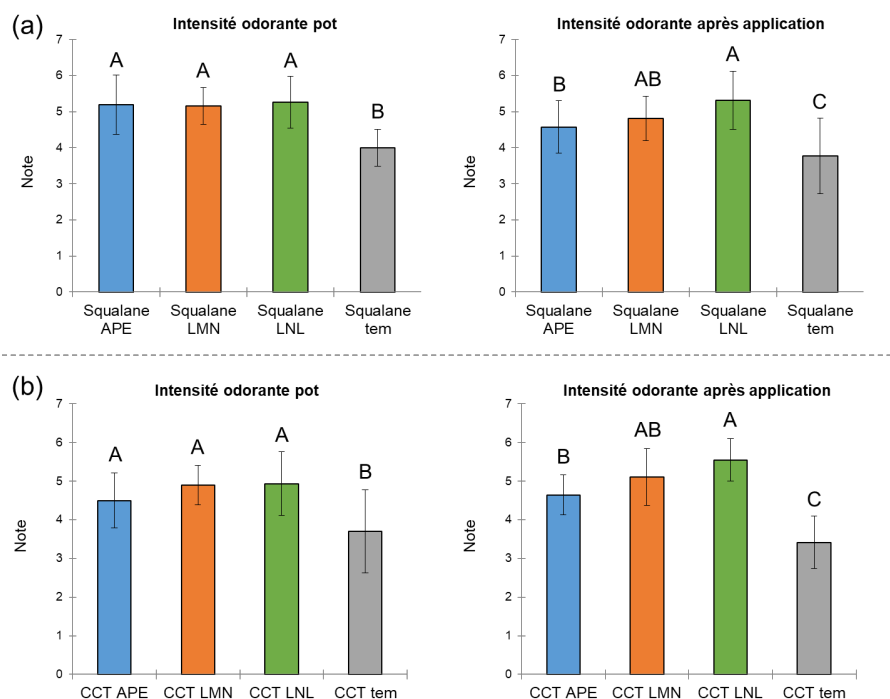


Figure 86. Résultats de l'évaluation de l'intensité olfactive des émulsions SQUA (a) et CCT (b) mettant en évidence les groupes obtenus par les tests de Fisher suite à l'ANOVA

Dans le pot, les évaluateurs n'ont pas perçu de différence de l'intensité odorante des émulsions parfumées. La nature de l'émollient n'a pas non plus impacté l'intensité odorante perçue.

Après application sur la peau (**Figure 86 (a) et (b) à droite**) en revanche, les tests statistiques ont mis en évidence quatre groupes d'échantillons, qui sont les mêmes quel que soit l'émollient. Ainsi, l'intensité odorante des émulsions contenant du LNL (groupe A) a obtenu la note moyenne la plus élevée, et a été jugée significativement plus importante que l'intensité odorante des émulsions contenant de l'APE (groupe B) et témoin (groupe C). Les émulsions contenant du LMN ont une intensité odorante intermédiaire (groupe AB), et ne sont donc pas significativement différentes des émulsions contenant du LNL et de l'APE.

Discussion

Pour résumer, l'effet de molécules parfumantes modèles (APE, LNL et LMN) sur la microstructure et les propriétés de rhéologie, de texture et sensorielles d'émulsions lamellaires complexes a été étudié. Deux émollissants ont été sélectionnés pour jouer le rôle de phase grasse : un émollissant apolaire (phytosqualane) et un émollissant polaire (caprylic/capric triglycéride). Deux types d'émulsions ont donc été formulés, contenant 20% (w/w) d'émollient.

Lorsqu'il est ajouté en émulsion lamellaire, le phytosqualane se solubilise entre les chaînes alkyles des tensioactifs, au cœur des lamelles et ne modifie pas la nature L_{β} des phases

lamellaires (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). L'étude du comportement des odorants en solution a permis de « visualiser » leurs interactions et d'appréhender leur localisation dans la matrice. Dans les émulsions contenant du phytosqualane, les molécules odorantes semblent se comporter comme dans les auto-émulsions. Le LMN, le plus hydrophobe, est solubilisé dans la phase grasse de l'émulsion. Le LNL se place à l'interface en raison de son comportement de co-tensioactif, tandis que l'APE est solubilisé dans la phase aqueuse. L'étude de la microstructure des émulsions a montré un effet significatif de l'ajout de LNL et de LMN, probablement dû à leur insertion le long des molécules de tensioactifs. Il en résulte une augmentation du volume des chaînes, qui a eu pour conséquence une augmentation du diamètre des gouttelettes. La caractérisation des propriétés rhéologiques et de texture des émulsions a confirmé les différences de microstructure observées. Il est important de rappeler que l'effet du parfum est difficile à mesurer, en raison de sa faible concentration en émulsion (1%). De plus, l'ajout d'émollient (20%) semble atténuer cet effet. Lors de l'évaluation sensorielle des propriétés tactiles des émulsions, les panélistes n'ont pas perçu de différence significative liée à l'ajout de molécules parfumantes sur les descripteurs étudiés. Les analyses sensorielles olfactives ont montré que l'odeur du LNL sur la peau était perçue plus intense que celles du LMN et de l'APE.

En raison de son caractère polaire, le CCT s'insère entre les molécules d'APG/AG assemblées en bicouches, ce qui induit la formation de phases lamellaires liquides L_{α} de plus grande fluidité. L'étude du comportement des molécules parfumantes dans les phases modèles suggère qu'elles interagissent toutes les trois avec l'émollient en émulsion. Cependant, il est raisonnable de s'attendre à des différences de localisation au sein des bicouches de tensioactifs. L'APE étant le plus hydrophile, il est probablement localisé dans la région de l'interface, où il peut également former des interactions polaires avec les molécules d'APG/AG. Le LNL peut pénétrer le long des chaînes alkyles des tensioactifs, tandis que le LMN peut se placer entre ces chaînes, au cœur des bicouches. La solubilisation du LNL et du LMN dans le CCT entre les chaînes alkyles des APG/AG rend la caractérisation instrumentale de leur effet difficile. Seul l'APE a induit une augmentation significative des propriétés viscoélastiques, de la consistance et de la fermeté de l'émulsion, par rapport à l'émulsion témoin. Cet effet est probablement dû à la déshydratation des têtes polaires des tensioactifs par l'APE, ce qui augmente la rigidité des phases lamellaires. Il en résulte une augmentation des modules viscoélastiques et des attributs de texture étudiés. Par ailleurs, l'ajout d'APE semble diminuer la résistance à la déformation ainsi qu'à la dégradation thermique des échantillons. En revanche, il n'a pas été possible de mettre en évidence de différence de microstructure en raison de la faible concentration de parfum ajoutée, quelle que soit la molécule odorante étudiée. Encore une fois, l'ajout de 20% de phase grasse semble atténuer l'effet du parfum

qu'il avait été possible d'observer dans les auto-émulsions. L'évaluation des propriétés sensorielles tactiles n'a pas non plus mis en évidence de différence significative entre les échantillons. L'intensité olfactive des émulsions LNL après application sur la peau a été perçue significativement plus importante que celles des autres émulsions parfumées, alors qu'aucune différence n'a été perçue lors de l'évaluation de l'intensité odorante des échantillons dans le pot. Ces résultats suggèrent que les molécules parfumantes interagissent de façon différente avec la surface de la peau, impactant leur libération.

Conclusion du Chapitre 3

Depuis les années 1990, la localisation de molécules parfumantes individuelles introduites dans des systèmes ternaires eau/huile/tensioactif modèles a été largement étudiée, et des diagrammes de phases ont permis d'appréhender l'impact de ces molécules sur la microstructure des systèmes. Plus récemment, des équipes se sont intéressées aux propriétés interfaciales des molécules parfumantes, qui ont des propriétés amphiphiles et volatiles. Ces mesures permettent d'appréhender leur activité de surface, donc de prédire leur localisation et leurs interactions avec les autres phases de la matrice dans laquelle elles sont ajoutées. En revanche, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude portant sur l'effet de molécules parfumantes sur les propriétés rhéologiques, texturales et sensorielles d'émulsions cosmétiques complexes.

Dans le domaine alimentaire, de nombreuses équipes ont étudié les phénomènes d'interaction entre des molécules aromatiques et des matrices alimentaires complexes. Ces études apportent des informations importantes sur la libération des arômes et la perception de propriétés sensorielles comme le goût et la texture. Les études menées investiguent l'effet de la microstructure sur ces paramètres, en faisant varier la composition des matrices (tensioactif, nature et composition de la phase grasse, présence d'agents de texture, de sels...). En revanche, il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur l'effet des arômes sur les propriétés macroscopiques et sensorielles de ces matrices.

L'objectif de ce chapitre était d'étudier des émulsions lamellaires complexes, afin de comprendre au mieux l'effet du parfum sur les propriétés de produits cosmétiques finis. Dans un premier temps, un émollient a été ajouté à la formulation afin de jouer le rôle de phase grasse. La polarité de l'émollient exerçant une influence sur la nature des phases lamellaires, deux émolllients ont été étudiés afin de faire varier la microstructure de l'émulsion. Les trois molécules parfumantes modèles étudiées tout au long de ce projet (APE, LNL et LMN) y ont été introduites seules, à 1%. L'étude préalable de leur activité de surface et de leur comportement dans les phases aqueuse et grasses seules ont permis d'appréhender leurs interactions avec les ingrédients de la matrice, et de prédire leur localisation dans les systèmes émulsionnés. Cette étude, qui comprend des mesures de tensiométrie ainsi que la détermination de la cinétique de libération des odorants, est primordiale pour comprendre l'effet des molécules parfumantes.

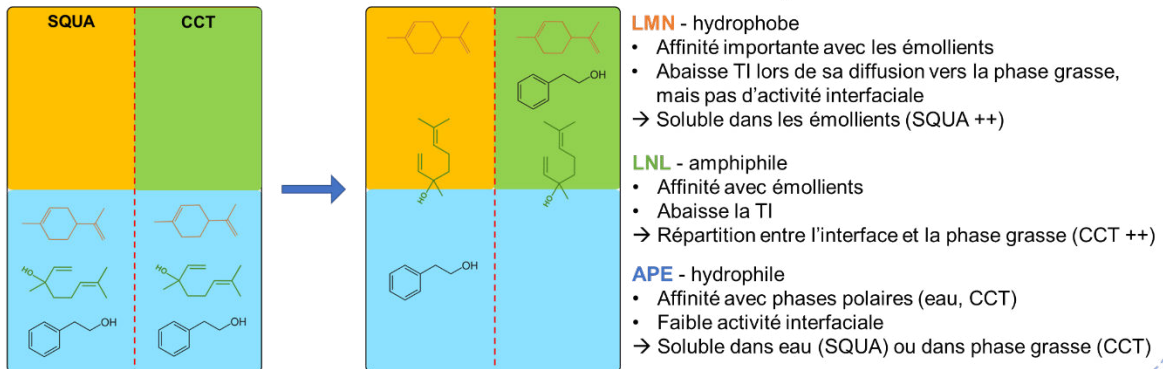
Les émulsions contenant les odorants ont ensuite été caractérisées. L'ajout de phase grasse semble atténuer l'effet des molécules parfumantes sur les propriétés des émulsions, par rapport à leur effet dans les auto-émulsions. A l'issue de cette étude, nous avons tout de même

mis en évidence plusieurs paramètres permettant d'appréhender le comportement des molécules parfumantes dans les émulsions lamellaires cosmétiques.

Premièrement, les **interactions entre les molécules parfumantes et les ingrédients de la matrice** déterminent le comportement des odorants dans les phases lamellaires. La variation de la polarité de l'émollient utilisé comme phase grasse a permis d'illustrer l'influence de ces interactions sur la **localisation des molécules parfumantes**, qui conditionne à son tour l'effet des odorants sur les propriétés des émulsions. Dans ce chapitre, nous avons montré que les molécules parfumantes n'ont pas induit les mêmes changements sur la microstructure ni sur les propriétés rhéologiques et de texture des émulsions, contenant du phytosqualane ou du CCT. Afin de prédire ces interactions, il est important de prendre en considération la structure chimique des molécules, ainsi que certaines de leurs propriétés physicochimiques telles que leur polarité, leur caractère lipophile (qui peut être appréhendé par la valeur de $\log P$) et leur volatilité. La détermination de la cinétique de libération et des coefficients de partage des molécules parfumantes permet de mieux appréhender ces interactions.

Par ailleurs, notre étude a permis de montrer que la **nature des phases lamellaires** influençait le comportement des molécules parfumantes. L'effet des molécules parfumantes introduites dans les émulsions contenant du phytosqualane est comparable à leur effet dans les auto-émulsions, qui sont structurées par des phases lamellaires L_{β} de même nature. Les émulsions CCT sont quant à elles stabilisées par des phases lamellaires liquides L_{α} entourant les gouttelettes, ce qui impacte les propriétés physicochimiques et applicatives des émulsions, ainsi que la libération des molécules parfumantes.

Étude des MP en solution dans les phases



Étude des MP en émulsion

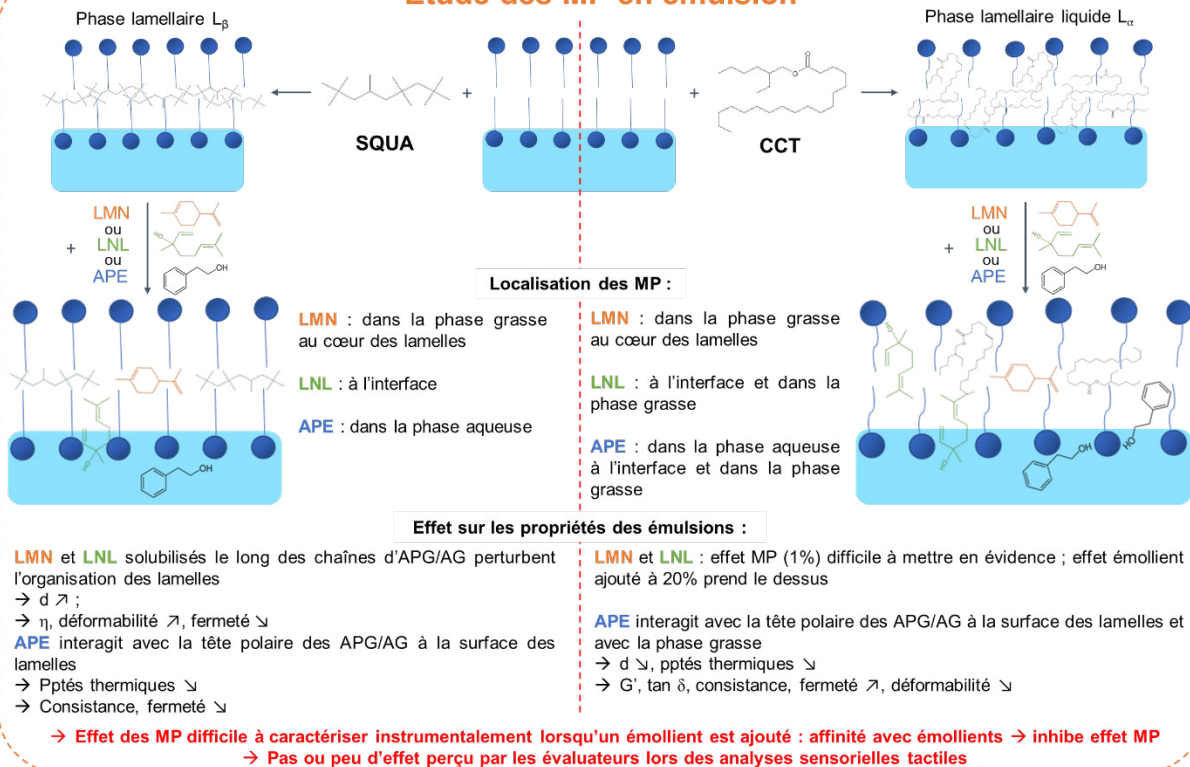


Schéma bilan du comportement de molécules parfumantes (MP) dans les phases aqueuse et grasses, et de leur effet sur la microstructure, les propriétés thermiques, rhéologiques et de texture des émoullions

Chapitre 4 : Effet de la complexification de la formulation – exemple de l'ajout des molécules parfumantes en mélange

Jusqu'à présent, notre étude s'est concentrée sur le comportement et l'effet de trois molécules parfumantes modèles, choisies pour leurs propriétés physicochimiques différentes, ajoutées seules dans les émulsions. Or, un parfum comme celui ajouté par les fabricants dans les produits cosmétiques est composé de plusieurs dizaines de molécules odorantes. Il est possible qu'elles interagissent entre elles lorsqu'elles sont mélangées, ce qui pourrait modifier leur comportement et donc leur effet sur les propriétés physicochimiques des systèmes.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier la complexification du parfum utilisé, afin de se rapprocher du cas réel d'ajout d'un parfum dans une émulsion cosmétique. Un mélange équimassique des trois molécules parfumantes (33% APE, 33% LNL, 33% LMN) a donc été ajouté à 1% (w/w) en auto-émulsion, puis dans les émulsions contenant une phase grasse (phytosqualane ou CCT). Les systèmes ont été caractérisés afin d'étudier l'effet de l'introduction du mélange d'odorants sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des émulsions.

1. Ajout du mélange de molécules odorantes en auto-émulsion

Dans un premier temps, les propriétés de surface du mélange de molécules parfumantes ont été étudiées par des mesures de tensiométrie et de cinétique de libération.

1.1. Activité de surface du mélange dans l'eau

La tension de surface (TS) du mélange des trois molécules parfumantes a été mesurée, et vaut $\gamma = 28,11 \pm 0,43$ mN/m. Pour rappel, la tension de surface des odorants isolés valait $\gamma = 38,82 \pm 0,41$ mN/m pour l'APE, $\gamma = 26,59 \pm 0,25$ mN/m pour le LNL et $\gamma = 26,00 \pm 0,09$ mN/m pour le LMN. La TS du mélange est proche de celles du LNL et du LMN purs, ce qui suggère que le nombre d'interactions satisfaites à l'interface avec l'air est comparable dans ces trois cas. La valeur de TS de l'APE est plus élevée en raison de son caractère polaire, qui explique ses interactions moins importantes avec l'air.

Par la suite, une solution contenant le mélange de molécules parfumantes à 1% dans l'eau (concentration choisie pour mimer les conditions de formulation) a été préparée, et sa tension de surface a été mesurée. Cette dernière vaut $\gamma = 29,20 \pm 0,27$ mN/m, ce qui signifie que l'ajout du mélange abaisse significativement la TS de l'eau pure ($\gamma \approx 73$ mN/m). Cela montre qu'une ou plusieurs molécules composant le mélange s'adsorbent à l'interface avec l'air. Les

mesures de TS des odorants isolés en solution à 1% dans l'eau, présentées dans les Chapitres 1 et 2, ont montré qu'à cette concentration, l'APE et le LNL étaient capables de s'adsorber à l'interface. L'abaissement de TS provoqué par l'ajout de mélange est proche de celui provoqué par l'ajout de LNL pur ($\gamma = 26,87 \pm 0,98$ mN/m). A cette concentration, le LMN n'est pas soluble dans l'eau et tend à s'évaporer. Son adsorption à l'interface avant sa libération peut contribuer à l'abaissement de la TS, mais de façon non significative (Chapitre 2). Ces résultats suggèrent donc que le comportement de phase du mélange se rapproche de celui du LNL isolé.

La cinétique de libération des odorants en auto-émulsion a ensuite été déterminée, afin de compléter l'étude de leur comportement dans des systèmes émulsionnés.

1.2. Cinétique de libération des molécules parfumantes en mélange dans les auto-émulsions

Les molécules parfumantes ont été introduites seules (Chapitres 1 et 2), ou en mélange en auto-émulsion. La cinétique de libération dans ces deux types de systèmes a été comparée, afin d'étudier les éventuels effets de synergie du mélange sur leur libération. La **Figure 87** rassemble les courbes obtenues.

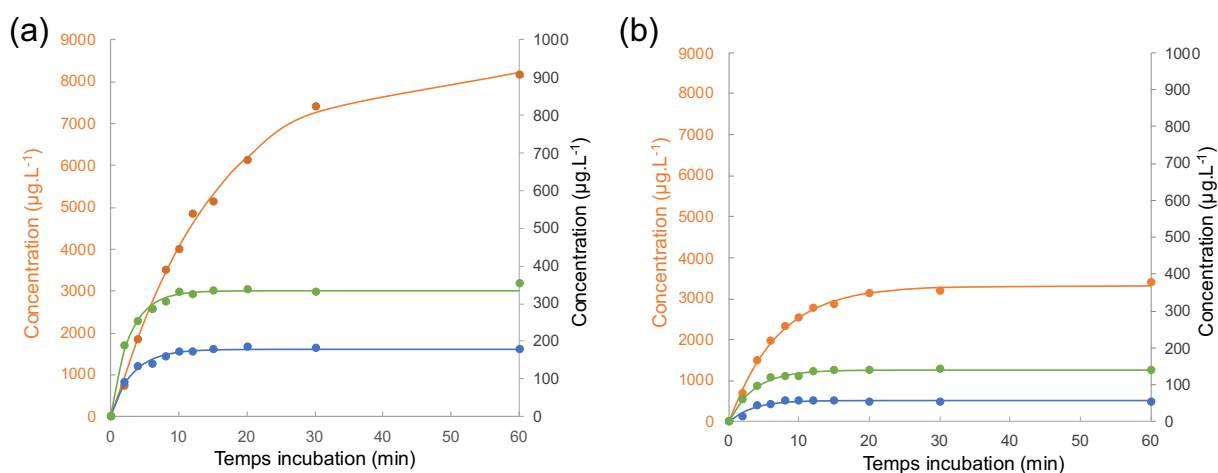


Figure 87. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans les auto-émulsions

L'allure des courbes de cinétique est similaire pour les molécules parfumantes, qu'elles soient introduites seules ou en mélange. Toutefois, leur vitesse de libération et leur concentration dans l'espace de tête une fois l'équilibre thermodynamique atteint sont différentes. L'APE et le LNL sont libérés environ 3 fois moins rapidement, et respectivement 3 fois et 2,5 fois moins intensément lorsqu'ils sont introduits en mélange (**Tableau 35**), par rapport à leur introduction seule en auto-émulsion. La différence de pente suggère que l'introduction des MP en mélange

impacte leur diffusion à travers l'échantillon, ce qui pourrait être la manifestation d'un impact du mélange sur la microstructure des auto-émulsions. La différence de concentration dans l'espace de tête à l'équilibre s'explique en partie par la concentration initiale 3 fois moins importante des odorants dans l'échantillon (chaque molécule est présente à 0,33% dans le mélange, contre 1% lorsqu'elle est introduite seule). Les coefficients de partage K et de rétention R des odorants introduits seuls ou en mélange ne sont pas significativement différents, ce qui indique qu'ils n'interagissent pas en mélange, et qu'il n'y a pas d'effet de synergie avec la matrice. Ces résultats suggèrent que le comportement de l'APE et du LNL en mélange s'apparente à la somme de leur comportement individuel.

Tableau 35. Paramètres de libération des molécules parfumantes en auto-émulsion

	APE seul	APE mélange	LNL seul	LNL mélange	LMN seul	LMN mélange
Pente ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	55 ± 10	20 ± 5	120 ± 15	40 ± 5	580 ± 40	495 ± 35
C à l'équilibre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	180 ± 5	55 ± 2	350 ± 5	140 ± 2	8375 ± 165	3315 ± 50
K (32°C)	1,80.10 ⁻⁵	1,60.10 ⁻⁵	3,50.10 ⁻⁵	4,30.10 ⁻⁵	8,40.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻³
R (%)	20	30	73	67	99	99

Le LMN est libéré 1,2 fois moins rapidement et 2,5 fois moins intensément en mélange, par rapport à son introduction seul en auto-émulsion. Il est donc proportionnellement plus libéré en mélange, ce qui suggère qu'il existe un effet antagoniste du mélange sur sa libération. Des études portant sur l'influence de la composition de matrices alimentaires sur la libération des arômes ont démontré que la polarité du milieu jouait un rôle important. L'équipe de Teixeira (Teixeira *et al.*, 2009) a notamment montré que le limonène était libéré plus rapidement et plus intensément lorsque la proportion massique en éthanol (polaire) dans la phase continue augmentait. Dans le cas de notre mélange, l'APE et le LNL, qui sont des alcools avec une certaine polarité et un $\log P > 0$, se répartissent entre les phases aqueuse et grasse. Il est possible qu'ils augmentent la polarité de cette dernière, poussant alors le LMN à se libérer davantage.

La microstructure des auto-émulsions a ensuite été caractérisée, dans le but d'investiguer l'effet du mélange sur ce paramètre.

1.3. Étude de l'effet du mélange sur la microstructure des auto-émulsions

Ce paragraphe décrit les résultats des caractérisations de la microstructure des auto-émulsions contenant le mélange de molécules parfumantes, et les compare à ceux de l'auto-émulsion témoin (décrits dans le Chapitre 2).

1.3.1. Observations microscopiques

Les observations des auto-émulsions faites en microscopie en lumière blanche et en lumière polarisée sont rassemblées dans la **Figure 88**.

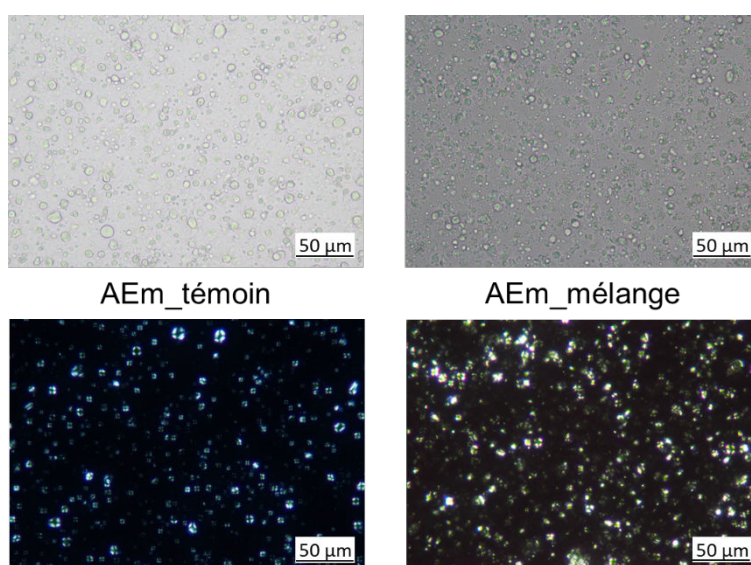


Figure 88. Observations microscopiques (x400) des auto-émulsions témoin et contenant le mélange d'odorants

Les observations en lumière blanche montrent que les échantillons témoin et celui contenant le mélange d'odorants présentent une organisation de gouttelettes semblable. Les clichés en lumière polarisée révèlent la présence de croix de Malte, attestant de la formation de phases lamellaires dans les deux auto-émulsions.

A première vue, l'ajout du mélange de molécules odorantes ne modifie pas l'organisation structurale des systèmes. La détermination de la granulométrie des auto-émulsions permettra de compléter l'étude de leur microstructure.

1.3.2. Granulométrie

La **Figure 89** présente la granulométrie des deux échantillons. L'auto-émulsion témoin présente une distribution bimodale polydisperse, tandis que l'auto-émulsion contenant le mélange d'odorants présente une distribution monomodale polydisperse.

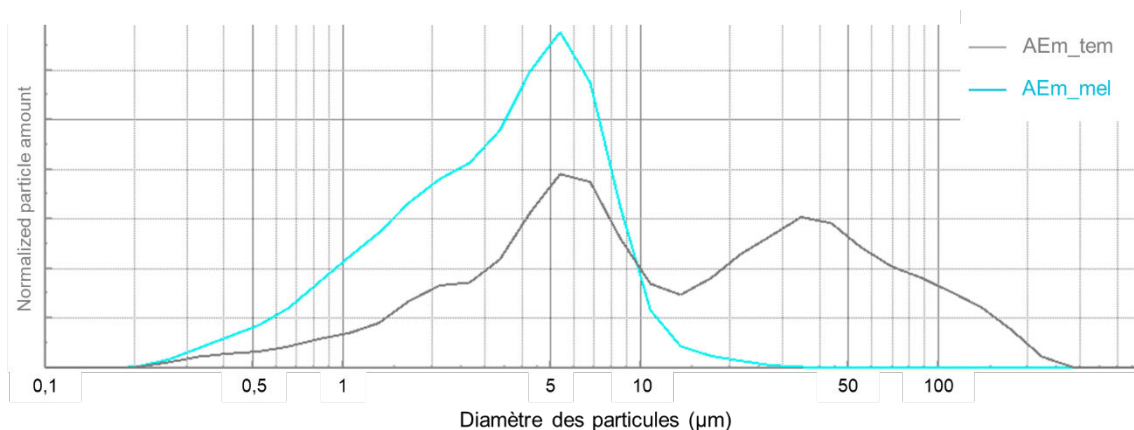


Figure 89. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les auto-émulsions témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)

Le diamètre modal, qui correspond à la valeur de la taille des gouttelettes les plus nombreuses dans l'échantillon, est le même pour l'auto-émulsion témoin et celle contenant le mélange ($d = 5,35 \mu\text{m}$). En revanche, l'ajout du mélange d'odorants semble resserrer la distribution autour des plus petites tailles de gouttelettes et diminuer le nombre des plus grosses gouttelettes, comme le montrent les valeurs de $D_{50\%}$ et $D_{90\%}$ associées à sa distribution de taille (**Tableau 36**).

Tableau 36. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des auto-émulsions

	AEm_tem	AEm_mel
Diamètre modal (μm)	5,35	5,35
$D_{50\%}$ (μm)	5,92	3,57
$D_{90\%}$ (μm)	26,4	7,77

L'effet de l'ajout du mélange sur la granulométrie des auto-émulsions n'est pas sans rappeler l'effet de l'ajout d'APE et de LNL seuls, décrits dans les Chapitres 1 et 2.

1.3.3. Propriétés thermiques

Les profils d'évaporation et de perte en masse de l'auto-émulsion contenant le mélange d'odorants ont été caractérisés en ATG entre 30°C et 130°C , et sont comparés avec les profils de l'auto-émulsion témoin en **Figure 90**.

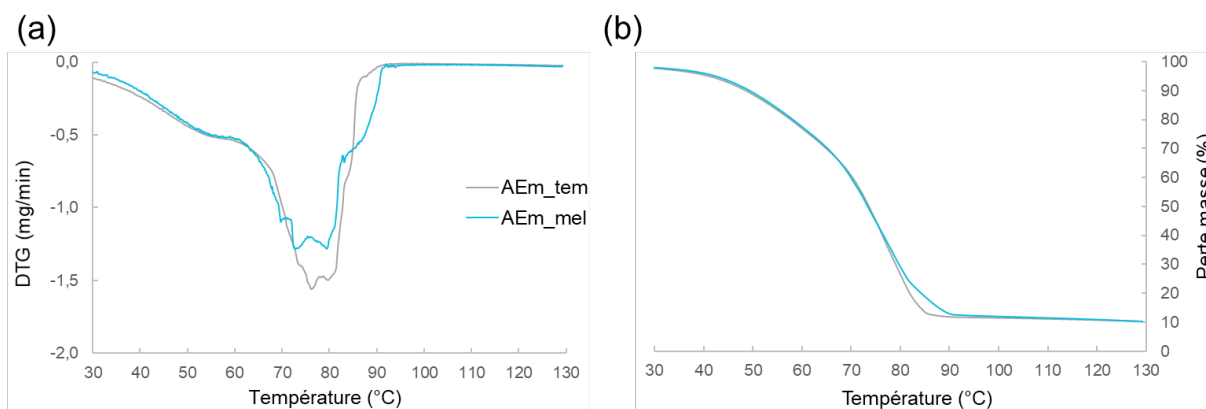


Figure 90. Profil moyen d'évaporation (a) et perte moyenne en masse (b) des auto-émulsions témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)

Les profils d'évaporation de l'eau contenue dans les systèmes sont similaires jusqu'à environ 60°C, qui correspond à l'évaporation de l'eau libre. Au-delà de cette température, le réseau lamellaire fond et l'eau liée aux molécules d'APG/AG commence à s'évaporer. Dans le cas de l'auto-émulsion contenant le mélange d'odorants, cette évaporation est maximale aux mêmes températures (entre 70°C et 85°C environ), mais elle se poursuit à des températures plus élevées. En effet, sa courbe de perte de masse (**Figure 90 (b)**) révèle une évaporation d'eau entre 85°C et 90°C, qui est absente de la courbe de l'auto-émulsion témoin. Ce résultat suggère que le mélange d'odorants augmente la résistance du réseau à la dégradation thermique, ce qui peut être le signe d'un effet du mélange sur la microstructure des auto-émulsions.

Les caractérisations précédentes suggèrent que l'ajout du mélange d'odorants peut altérer la microstructure des auto-émulsions, et influencer leur vitesse de diffusion à travers l'échantillon avant leur libération. Les propriétés rhéologiques et de texture des systèmes, qui sont le reflet de leur microstructure, ont donc été déterminées afin d'étudier l'effet du mélange.

1.4. Étude de l'effet du mélange sur les propriétés rhéologiques et de texture des auto-émulsions

1.4.1. Propriétés d'écoulement

Les courbes d'écoulement des auto-émulsions étudiées sont présentées en **Figure 91**. L'auto-émulsion contenant le mélange possède une viscosité dynamique plus élevée (**Tableau 37**), jusqu'à un taux de cisaillement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$. Cette différence n'est cependant pas significative ($P = 0,09$).

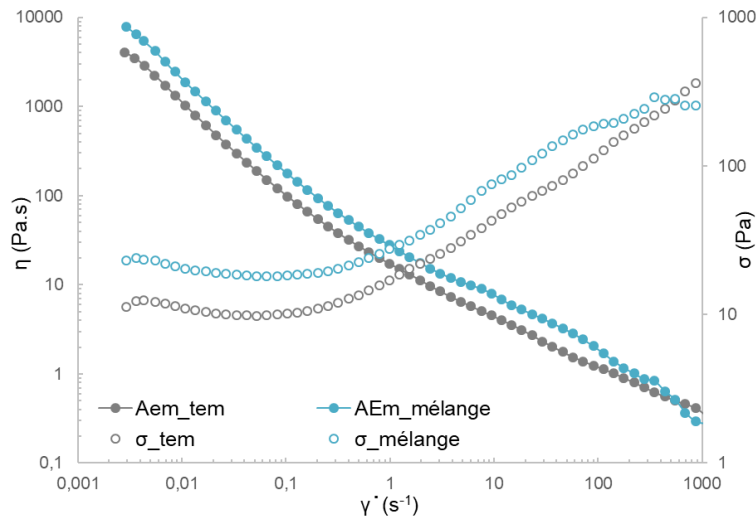


Figure 91. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)

Les propriétés d'écoulement d'un matériau étant intimement liées à sa microstructure, on aurait pu s'attendre à établir un lien avec la granulométrie des échantillons. Comme décrit précédemment, l'auto-émulsion contenant le mélange d'odorants possède une granulométrie plus fine que l'auto-émulsion témoin, caractérisée par des gouttelettes de plus petits diamètres. Or, pour une même fraction de phase dispersée, la surface de contact entre la phase continue et la phase dispersée augmente avec la diminution de la taille des gouttelettes. Plus la surface de contact est grande, plus les forces de frottement qui s'exercent entre les gouttelettes lors de l'application d'un cisaillement sont importantes. En conséquence, la viscosité de l'échantillon augmente.

Tableau 37. Valeurs moyennes \pm écart type de la viscosité dynamique des auto-émulsions à différents taux de cisaillement

	AEm_tem	AEm_mel
η à $0,1 \text{ s}^{-1}$ (Pa.s)	98 ± 17^A	145 ± 44^A
η à 100 s^{-1} (Pa.s)	$1,13 \pm 0,13^A$	$2,05 \pm 1,20^A$
η à 1000 s^{-1} (Pa.s)	$0,34 \pm 0,05^A$	$0,30 \pm 0,04^A$

^ALe même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Par la suite, les propriétés viscoélastiques des auto-émulsions contenant le mélange d'odorants ont été déterminées.

1.4.2. Propriétés viscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques des auto-émulsions ont été déterminées par des balayages en déformation et en fréquence. La **Figure 92** illustre les résultats des balayages en déformation.

L'allure des courbes de G' et G'' de l'auto-émulsion contenant le mélange de molécules odorantes diffère de celle de l'auto-émulsion témoin.

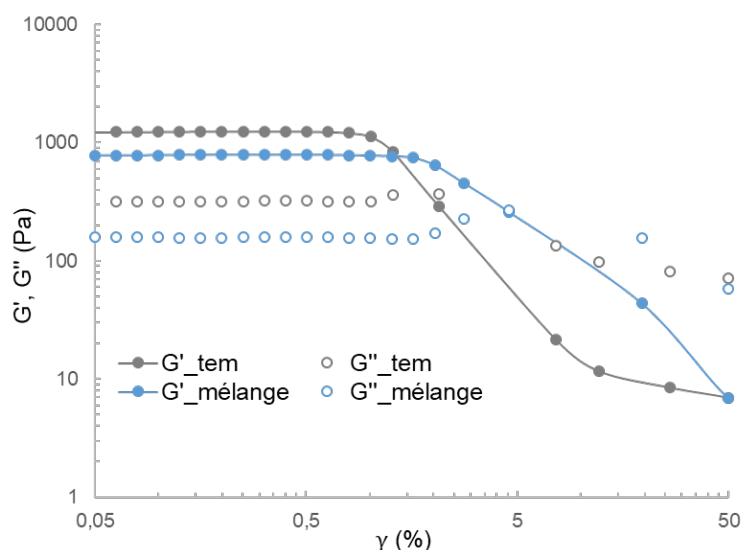


Figure 92. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)

La présence du mélange induit une diminution significative ($P < 0,05$) de la valeur des modules G' et G'' et de $\tan \delta$ (**Tableau 38**), ce qui traduit une diminution des propriétés viscoélastiques par rapport à l'auto-émulsion témoin. Par ailleurs, l'auto-émulsion contenant le mélange possède un plateau de linéarité plus long que l'échantillon témoin, comme en témoigne la valeur de $\gamma_{90\%}$ significativement plus élevée. La valeur de déformation γ_{seuil} , à laquelle les modules G' et G'' se croisent, suit la même tendance et suggère donc que l'ajout de mélange augmente la déformabilité de l'échantillon.

Tableau 38. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émulsions, obtenues après les balayages en déformation

	AEm_tem	AEm_mel
G' au plateau (Pa)	1208 ± 43^A	767 ± 22^B
G'' au plateau (Pa)	313 ± 21^A	159 ± 4^B
Tan δ au plateau	$0,26 \pm 0,01^A$	$0,21 \pm 0,01^B$
$\gamma_{90\%}$ (%)	$1,01 \pm 0,01^B$	$1,86 \pm 0,42^A$
γ_{seuil} (%)	$3,36 \pm 0,74^B$	$4,43 \pm 0,76^A$

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Le caractère plus viscoélastique de l'auto-émulsion contenant le mélange peut s'expliquer par la diminution de taille des gouttelettes, mise en évidence par les mesures de granulométrie.

Son réseau de gouttelettes est donc plus résistant à la déformation que celui de l'échantillon témoin, ce qui lui confère une plus grande viscoélasticité. L'ajout de LNL seul dans les auto-émulsions avait conduit aux mêmes observations (Chapitre 1).

Un balayage en fréquence a ensuite été effectué dans le DLVE des échantillons. Ce type de test est très utile dans l'étude de systèmes contenant des phases liquides cristallines, et permet notamment d'identifier la nature de ces phases et d'étudier leur stabilité. L'allure des courbes des auto-émulsions témoin et contenant le mélange est similaire (**Figure 93**), ce qui signifie qu'elles sont structurées par des phases cristallines de même nature. Les valeurs de $G' > G''$ et la dépendance linéaire des modules G' et G'' à la fréquence est typique de matériaux contenant des phases lamellaires (Alfaro, Guerrero and Muñoz, 2000).

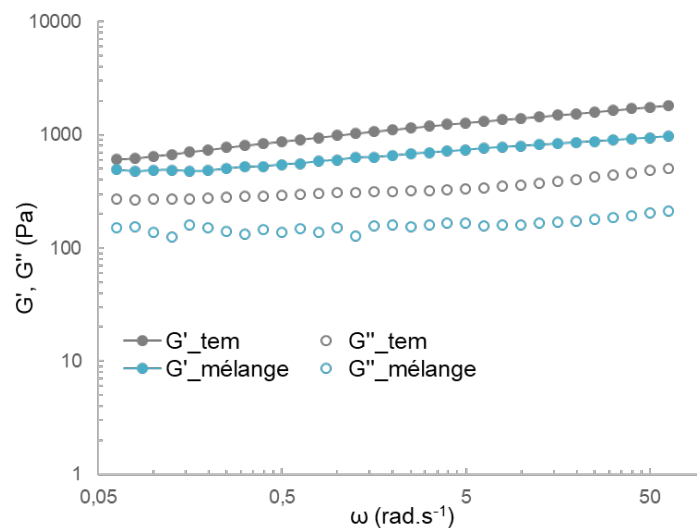


Figure 93. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)

En revanche, l'auto-émulsion contenant le mélange présente des valeurs de G' , de G'' et de $\tan \delta$ à 1 Hz significativement moins élevées ($P < 0,05$) que l'auto-émulsion témoin (**Tableau 39**). D'après An (An *et al.*, 2006), ce phénomène traduit une diminution des propriétés viscoélastiques de l'échantillon.

La pente des courbes des modules G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire des deux échantillons a également été déterminée. La valeur de pente du module G' est significativement plus faible pour l'auto-émulsion contenant le mélange, ce qui traduit une dépendance moins importante des modules à la fréquence imposée et une plus grande stabilité cinétique de la structure interne de l'échantillon, dû à un nombre d'interactions plus important.

Tableau 39. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des auto-émulsions, obtenues après les balayages en fréquence

	AEm_tem	AEm_mel
G' à 1Hz (Pa)	985 \pm 26 ^A	601 \pm 53 ^B
G'' à 1Hz (Pa)	308 \pm 11 ^A	153 \pm 19 ^B
Tan δ à 1Hz	0,31 \pm 0,01 ^A	0,25 \pm 0,01 ^B
Pente de G'	176.ln(x) + 1056 ^A	76.ln(x) + 622 ^B

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

L'étude des propriétés viscoélastiques de l'auto-émulsion contenant le mélange d'odorants a montré que ce dernier semblait augmenter la viscosité dynamique du système, ce qui est en accord avec les résultats de granulométrie. En revanche, l'ajout de mélange a induit une diminution des modules viscoélastiques et de la valeur de $\tan \delta$ de l'auto-émulsion. Par conséquent, sa consistance diminue, mais son caractère viscoélastique et solide augmente. Les résultats des balayages en fréquence ont montré une augmentation du nombre d'interactions au sein du réseau, qui peut être à l'origine des différences observées. Ce résultat suggère qu'une ou plusieurs molécule(s) du mélange interagit avec les phases lamellaires, sans pour autant modifier leur nature. Cet effet n'est pas sans rappeler celui du LNL ajouté seul en auto-émulsion.

1.4.3. Propriétés de texture

La texture des auto-émulsions a été caractérisée instrumentalement par des tests de pénétration et de compression. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure 94**.

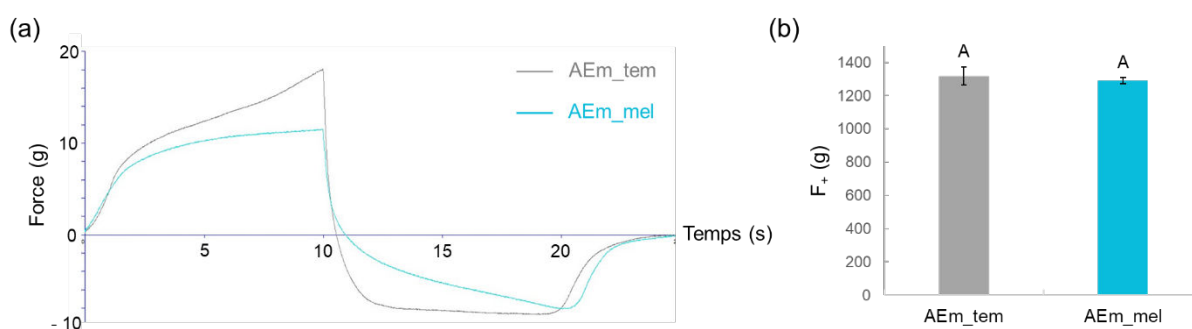


Figure 94. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence les tests de pénétration (a) et de compression (b) de l'auto-émulsion témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (bleu)

Les courbes de pénétration des deux auto-émulsions présentent une allure légèrement différente. De plus, l'aire de pénétration est significativement moins importante ($P < 0,05$) pour

l'auto-émulsion contenant le mélange d'odorants (**Tableau 40**), ce qui suggère que l'ajout de ce dernier diminue la consistance de l'auto-émulsion. L'ajout de LNL seul avait également induit une diminution significative de l'aire de pénétration et de la consistance des auto-émulsions, tandis que l'ajout d'APE et de LMN avait eu l'effet inverse.

Tableau 40. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des auto-émulsions contenant le mélange d'odorants

	AEm_tem	AEm_mel
A+ (g.s) <i>pénétration</i>	113 \pm 28 ^A	81 \pm 15 ^B
F+ (g) <i>compression</i>	1318 \pm 53 ^A	1291 \pm 20 ^A

^{A-B}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

La force maximale relevée à l'issue du test de compression de l'auto-émulsion contenant le mélange d'odorants a été comparée à celle obtenue lors de la caractérisation de l'auto-émulsion témoin. Les résultats ne montrent pas d'effet significatif de l'ajout du mélange d'odorants sur la force nécessaire pour comprimer l'échantillon, ce qui indique que le mélange n'a pas d'impact sur la fermeté des systèmes. Lors de ce test, la sollicitation mécanique imposée à l'échantillon est bien plus importante que lors du test précédent, ce qui atténue les différences entre les échantillons. La force de compression est corrélée à la viscosité des échantillons à 1000 s⁻¹, qui ne montre pas non plus de différence significative entre eux.

Discussion

Pour résumer, des auto-émulsions contenant un mélange de trois odorants modèles à 1% ont été caractérisées, afin d'étudier l'éventuel effet de synergie entre les odorants sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des systèmes. Il existe très peu de données sur ce sujet dans la littérature, en dépit de l'intérêt certain que ces données représenteraient pour l'optimisation des formulations cosmétiques et le contrôle des propriétés du produit fini.

Notre étude a montré que l'effet induit par l'ajout du mélange d'odorants s'apparente à l'effet induit par l'ajout de LNL seul. En effet, les résultats des caractérisations ont mis en évidence une diminution de la taille des gouttes, des modules viscoélastiques et de la consistance des auto-émulsions. Ces résultats mettent encore une fois en évidence l'importance des propriétés interfaciales des molécules parfumantes, qui déterminent leur comportement et leur effet lorsqu'elles sont introduites dans des systèmes émulsionnés. Ainsi, nous pensons que l'effet co-tensioactif du LNL prime sur les effets de l'APE et du LMN mis en évidence dans le Chapitre 2. Il est également important de noter que la concentration des odorants est 3 fois inférieure à

celle étudiée dans les autres chapitres, ce qui pourrait expliquer l'effet moindre de l'APE et du LMN. L'étude des propriétés de surface du LNL a montré une activité interfaciale importante, même à une faible concentration (Chapitre 1). Par ailleurs, la cinétique de libération du LMN a montré que ce dernier était plus libéré dans l'air lorsqu'il était introduit en mélange, par rapport à son introduction seul en auto-émulsion. Cela est probablement dû à l'augmentation de la polarité du milieu en présence d'APE et de LNL, ce qui le pousse à se libérer davantage.

2. Ajout du mélange des molécules odorantes en émulsion

Afin de comprendre au mieux le comportement des molécules parfumantes dans les émulsions cosmétiques, nous devons étudier des systèmes proches des systèmes commerciaux. Cette partie s'attache donc à l'étude d'émulsions complexes, contenant une phase grasse (SQUA ou CCT) et un parfum composé de nos trois molécules odorantes.

2.1. Activité de surface du mélange dans les émollissants

Afin d'appréhender le comportement du mélange en émulsion, nous avons dans un premier temps étudié son activité de surface dans les émollissants utilisés dans les formulations. La **Figure 95** représente les résultats des mesures de tensions superficielles (TS) et interfaciales (TI) des émollissants purs (gris), ainsi que des solutions de mélange à 1% dans ces émollissants (jaune).

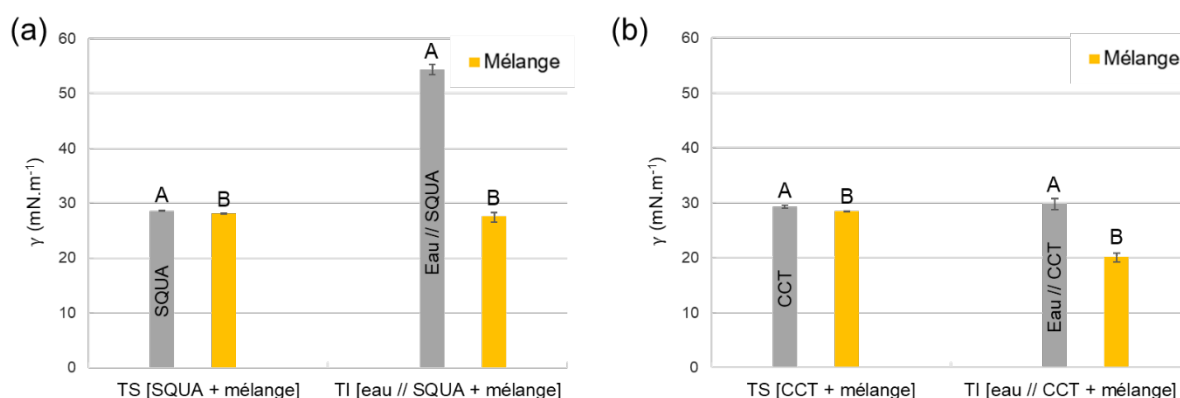


Figure 95. Mesures des tensions de surface (TS) et interfaciale (TI) des solutions de phytosqualane (SQUA) (a) et de CCT (b), et groupes de Fisher obtenus suite à l'ANOVA

L'ajout du mélange à 1% dans les émollissants a un effet significatif sur la valeur de TS des émollissants, mais les différences sont très faibles et n'impactent pas leurs propriétés de surface. La TS du phytosqualane pur vaut $\gamma = 28,56 \pm 0,07$ mN/m, et $\gamma = 28,15 \pm 0,01$ mN/m lorsque le mélange y est ajouté. La TS du CCT pur vaut $\gamma = 29,38 \pm 0,26$ mN/m, et $\gamma = 28,52 \pm 0,10$

mN/m en présence du mélange. Ces résultats suggèrent que le mélange de molécules parfumantes est soluble à 1% dans les émoullients, et ne modifie pas leur activité de surface.

La tension interfaciale (TI) entre l'eau et ces solutions a ensuite été mesurée, et comparée aux valeurs de TI entre l'eau et les émoullients purs. La présence du mélange de molécules parfumantes à 1% dans les émoullients abaisse significativement ($P < 0,0001$) la TI dans les deux cas. La TI passe de $\gamma = 54,29 \pm 0,95$ mN/m (eau/SQUA pur) à $\gamma = 27,60 \pm 0,67$ mN/m lorsque le mélange est ajouté dans le phytosqualane. Dans le cas du CCT, la TI passe de $\gamma = 29,80 \pm 0,80$ mN/m (eau/CCT pur) à $\gamma = 20,20 \pm 0,88$ mN/m en présence du mélange. L'abaissement de la TI observé rend compte de l'adsorption de molécule(s) parfumante(s) à l'interface, minimisant ainsi les répulsions entre les deux phases. L'étude du comportement interfacial des molécules parfumantes isolées dans les émoullients (Chapitre 3) avait permis de mettre en évidence l'activité interfaciale élevée du LNL, capable de s'adsorber à l'interface en raison de son caractère amphiphile et d'abaisser la TI jusqu'à des valeurs de γ proches de celles mesurées ici. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que le mélange se comporte comme le LNL en émulsion.

Par la suite, la cinétique de libération du mélange, en solution dans les phases puis dans les systèmes émulsionnés, a été déterminée.

2.2. Cinétique de libération des molécules parfumantes en mélange dans les émulsions

2.2.1. Libération dans le phytosqualane

Dans un premier temps, le mélange a été mis en solution à 1% dans le phytosqualane, et sa cinétique de libération a été déterminée. La **Figure 96** compare les cinétiques de libération des odorants introduits individuellement (résultats décrits dans le Chapitre 3) et en mélange dans l'émoullient pur.

Les valeurs de pente, qui sont liées à la vitesse de transfert des composés à travers l'échantillon, sont données dans le **Tableau 41**. La vitesse de transfert des molécules parfumantes en mélange est inférieure à leur vitesse de transfert lorsqu'elles sont introduites individuellement. Ce résultat suggère que l'ajout des odorants en mélange impacte leur diffusion.

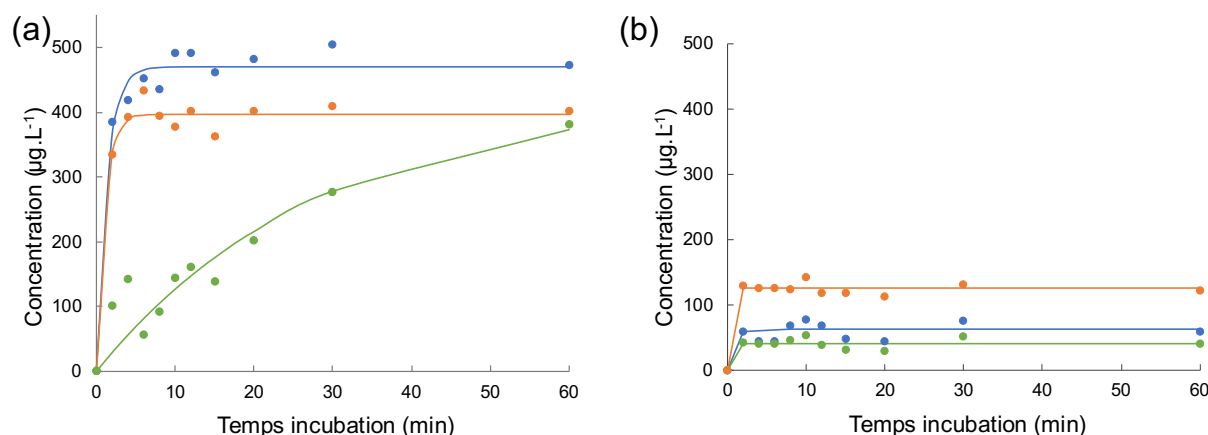


Figure 96. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans le SQUA

Tableau 41. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans l'émollient SQUA

	APE seul	APE mélange	LNL seul	LNL mélange	LMN seul	LMN mélange
Pente ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	350 ± 180	30 ± 10	50 ± 10	20 ± 5	375 ± 90	65 ± 25
C à l'équilibre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	470 ± 20	60 ± 5	380 ± 120	40 ± 5	400 ± 10	105 ± 5

Dans le cas des odorants en mélange, l'équilibre thermodynamique est rapidement atteint. L'APE et le LNL ont un comportement similaire, et sont plus retenus que le LMN. Ce comportement diffère de leur comportement individuel dans le phytosqualane : l'APE était le plus libéré en raison de ses affinités moindres avec l'émollient, suivi par le LMN en raison de sa volatilité et le LNL en raison de son comportement amphiphile. Ce résultat pourrait indiquer un effet du mélange sur la libération des odorants. En outre, à l'équilibre, les odorants sont proportionnellement plus retenus en mélange que lorsqu'ils sont introduits individuellement en solution dans le SQUA, ce qui suggère l'occurrence d'interactions entre les molécules.

2.2.2. Libération en émulsion contenant du phytosqualane

La libération des molécules parfumantes composant le mélange a été étudiée, et comparée à la libération de ces mêmes molécules introduites seules à 1% dans les émulsions contenant du SQUA. La **Figure 97** présente les cinétiques de libération des odorants dans les émulsions SQUA.

La détermination de la pente de la partie linéaire de la courbe et de la concentration à l'équilibre nous renseigne respectivement sur la vitesse et l'intensité de la libération des odorants. Ces valeurs sont rassemblées dans le **Tableau 42**.

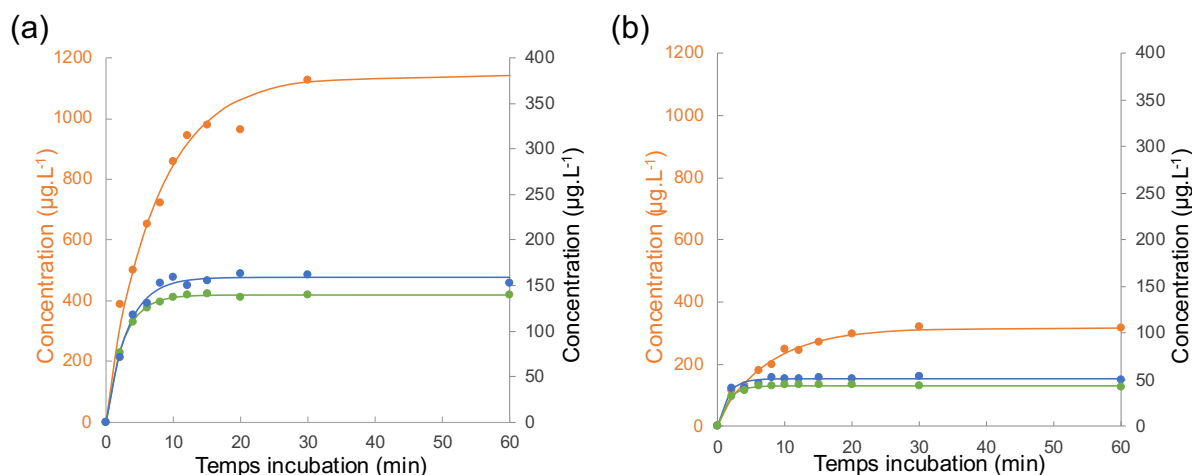


Figure 97. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans les émulsions SQUA

Tableau 42. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans les émulsions SQUA

	APE seul	APE mélange	LNL seul	LNL mélange	LMN seul	LMN mélange
Pente (µg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	50 ± 5	35 ± 10	55 ± 5	30 ± 5	140 ± 52	40 ± 5
C à l'équilibre (µg.L ⁻¹)	155 ± 5	50 ± 1	140 ± 5	45 ± 1	1200 ± 40	315 ± 10
K (32°C)	1,55.10 ⁻⁵	1,60.10 ⁻⁵	1,40.10 ⁻⁵	1,30.10 ⁻⁵	1,20.10 ⁻⁴	9,60.10 ⁻⁵
R (%)	30	30	90	90	100	100

Bien que l'allure des courbes de libération soit similaire, la vitesse de libération des odorants est plus importante lorsqu'ils sont introduits en mélange. Cette dernière étant reliée à leur coefficient de diffusion, ce résultat suggère que l'introduction des molécules parfumantes en mélange facilite leur diffusion à l'interface.

En revanche, la concentration d'APE et de LNL dans l'espace de tête à l'équilibre est 3 fois moins importante pour le mélange que pour les odorants seuls, ce qui suggère qu'il n'existe pas d'interaction entre ces odorants, ni d'effet de synergie avec la matrice. En effet, la concentration d'un odorant introduit en mélange (0,33% w/w) est 3 fois inférieure à la concentration d'un odorant introduit seul (1% w/w). En l'absence de toute interaction, on s'attend à ce qu'il existe un facteur 3 de proportionnalité entre les concentrations dans l'espace de tête à l'équilibre pour les 2 systèmes. La concentration du LMN dans le mélange est 3,8 fois moins élevée, ce qui signifie qu'il est plus retenu lorsqu'il est introduit en mélange. L'introduction d'APE et de LNL augmente la polarité de la phase continue, ce qui pousse probablement le LMN à interagir davantage avec le phytosqualane et inhibe sa libération.

Toutefois, si elles existent, ces interactions sont probablement assez faibles puisqu'elles n'impactent pas la valeur du coefficient de rétention.

2.2.3. Libération dans le CCT

La **Figure 98** compare les cinétiques de libération des odorants introduits seuls (résultats décrits dans le Chapitre 3) et en mélange dans le CCT pur. Les paramètres de libération sont donnés dans le **Tableau 43**.

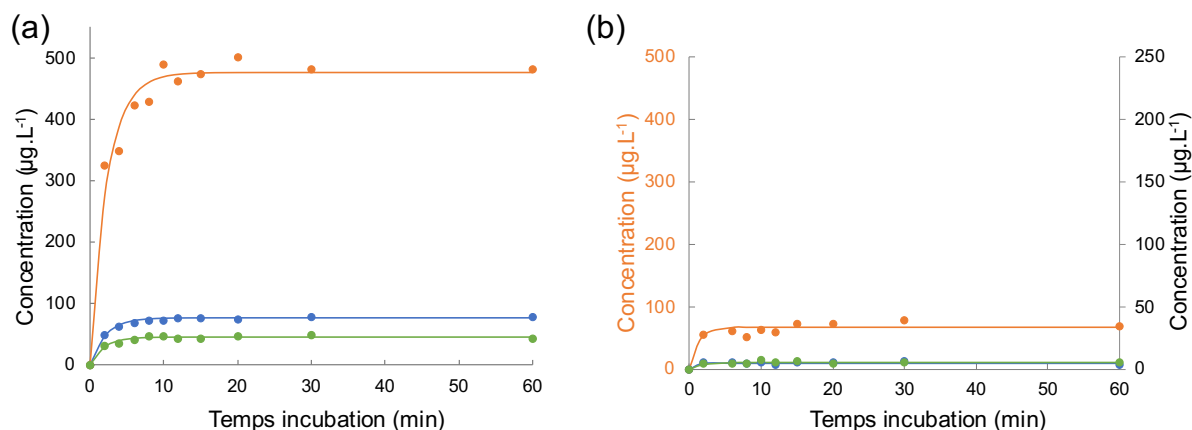


Figure 98. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans le CCT

La libération des odorants isolés et en mélange suit la même tendance : l'APE et le LNL sont plus retenus, en raison de leur capacité à former des liaisons hydrogène avec le CCT, tandis que le LMN, qui est celui qui a le moins d'affinité avec cet émollient, et le plus libéré.

L'APE et le LNL sont également libérés moins rapidement et moins intensément lorsqu'ils sont introduits en mélange, ce qui suggère un effet sur leur diffusion et un effet d'interaction. Le LMN est lui aussi significativement plus retenu en mélange, comme l'atteste sa concentration à l'équilibre proportionnellement moins importante.

Tableau 43. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans l'émollient CCT

	APE seul	APE mélange	LNL seul	LNL mélange	LMN seul	LMN mélange
Pente ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	35 ± 5	3 ± 1	25 ± 5	3 ± 1	195 ± 40	55 ± 30
C à l'équilibre ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	75 ± 1	5 ± 1	50 ± 1	5 ± 1	480 ± 10	65 ± 5

2.2.4. Libération en émulsion contenant du CCT

Les cinétiques de libération des odorants introduits dans les émulsions CCT sont présentées en **Figure 99**. Dans ces systèmes, l'APE et le LMN sont libérés plus rapidement lorsqu'ils sont

introduits en mélange, comme en témoignent les valeurs de pente des courbes (**Tableau 44**). Ce constat pourrait être dû à une altération de la microstructure des émulsions induite par l'ajout des molécules parfumantes en mélange, impactant leur diffusion.

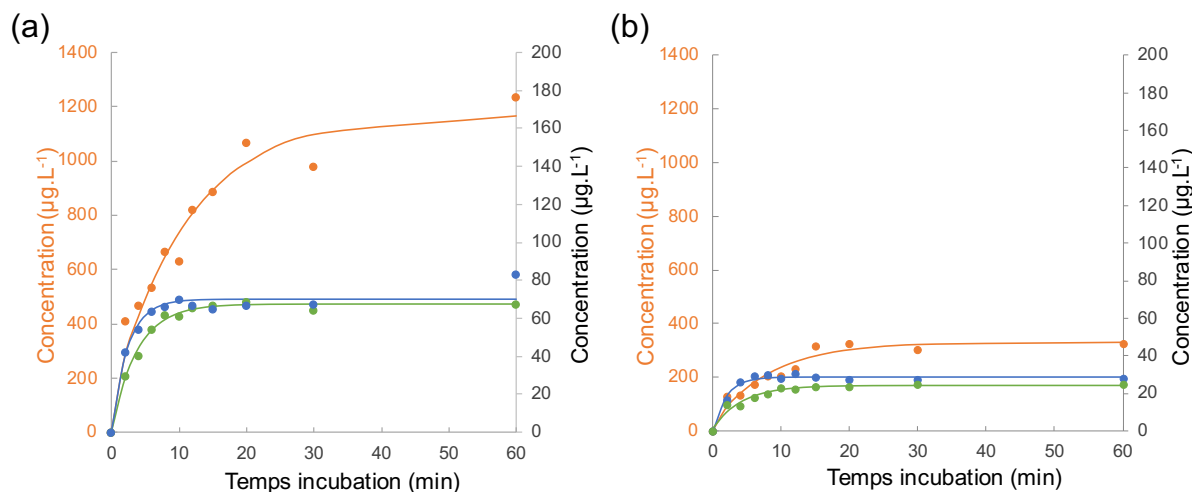


Figure 99. Courbes cinétiques de libération des molécules parfumantes (APE : bleu, LNL : vert, LMN ; orange) introduites seules (a) ou en mélange (b) dans les émulsions CCT

A l'équilibre, le LMN est 3,7 fois plus retenu dans l'émulsion CCT lorsqu'il est introduit en mélange, par rapport à son introduction seul. Comme pour l'émulsion SQUA, cela peut être dû à l'augmentation de la polarité du milieu, qui le pousse à interagir davantage avec le CCT. La concentration en APE et en LNL dans l'espace de tête à l'équilibre est proportionnelle à leur concentration initialement introduite en émulsion, ce qui suggère que le mélange n'a pas d'effet sur leur rétention. Les valeurs de R corroborent cette idée.

Tableau 44. Paramètres de libération des molécules parfumantes dans les émulsions CCT

	APE seul	APE mélange	LNL seul	LNL mélange	LMN seul	LMN mélange
Pente ($\mu\text{g.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	30 ± 10	15 ± 5	20 ± 5	5 ± 1	95 ± 30	40 ± 10
C à l'équilibre ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	85 ± 5	30 ± 1	70 ± 1	25 ± 1	1235 ± 80	330 ± 20
K (32°C)	$8,50.10^{-6}$	$8,10.10^{-6}$	$7,00.10^{-6}$	$7,50.10^{-6}$	$1,24.10^{-4}$	$9,75.10^{-5}$
R (%)	60	65	90	95	100	100

2.3. Étude de l'effet du mélange sur la microstructure des émulsions

2.3.1. Observations microscopiques

Les observations microscopiques en lumière blanche et en lumière polarisée des émulsions SQUA et CCT témoins et contenant le mélange d'odorants sont rassemblées en **Figure 100**.

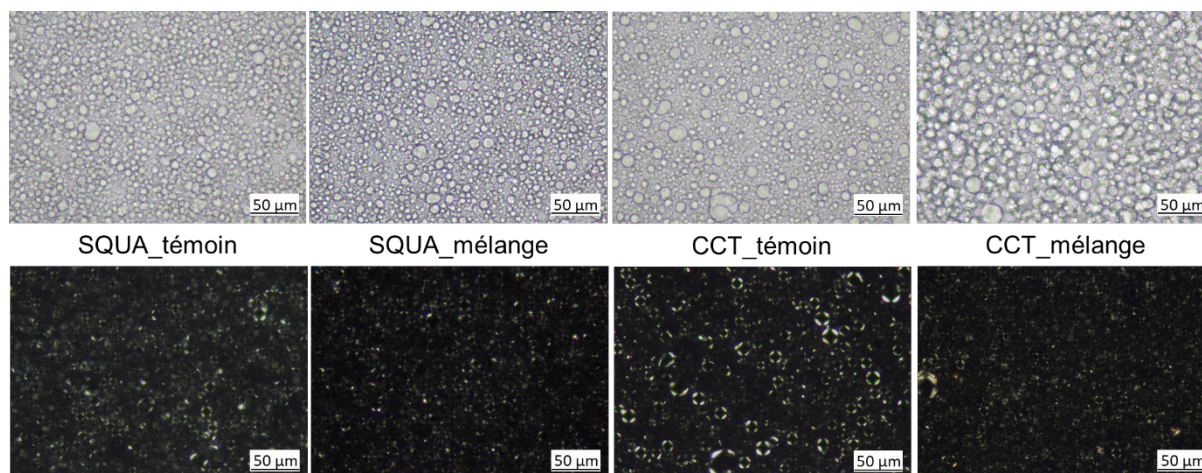


Figure 100. Observations microscopiques (x400) des émulsions SQUA et CCT témoins et contenant le mélange d'odorants

Les émulsions présentent une organisation similaire, et on relève la présence d'*onion rings* dans tous les systèmes ce qui confirme la présence de phases lamellaires. L'intensité lumineuse des figures de biréfringence est plus faible pour l'émulsion CCT contenant le mélange d'odorants par rapport à l'échantillon témoin. Cela peut être dû à la consistance plus importante de l'échantillon parfumé, comme suggéré par son observation en lumière blanche qui révèle plusieurs plans superposés de gouttes, ce qui rend plus difficile l'observation en lumière polarisée. Des caractérisations complémentaires seront nécessaires afin de savoir si cette différence de consistance est due à des différences au niveau de la microstructure des émulsions.

Il est intéressant de remarquer que les schémas de biréfringence observés sont différents des croix de Malte observées dans les auto-émulsions. Ces différences proviennent de l'ajout de l'émollient, qui modifie la nature des phases lamellaires (Terescenco, Picard, *et al.*, 2018). Ce phénomène est d'autant plus visible pour l'émulsion CCT témoin, qui est stabilisée par des phases lamellaires liquides L_{α} entourant les gouttelettes.

2.3.2. Granulométrie

La **Figure 101** représente les distributions granulométriques des émulsions SQUA et CCT.

La granulométrie des deux types d'émulsions suit la même tendance. Les émulsions SQUA et CCT témoins présentent une distribution bimodale. L'ajout du mélange d'odorants resserre la

distribution autour des plus petites valeurs de diamètre des gouttelettes, comme en témoignent les valeurs de $D_{50\%}$ et $D_{90\%}$ (**Tableau 45**).

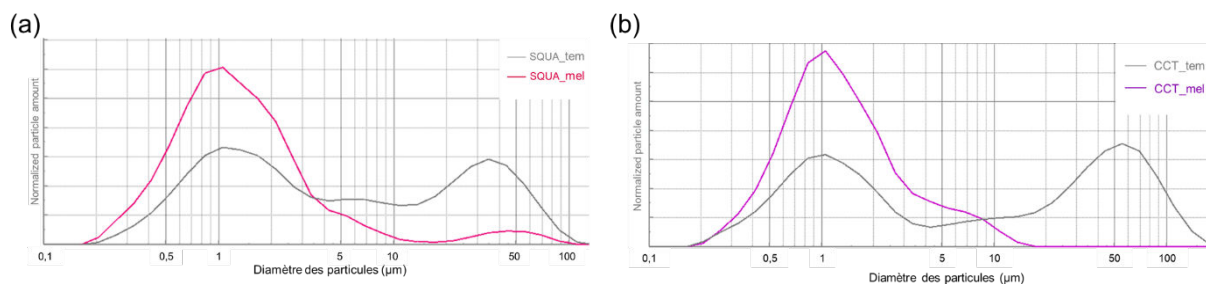


Figure 101. Distributions moyennes en volume de la taille des gouttelettes dans les émulsions SQUA (a) et CCT (b)

Ce résultat suggère qu'une ou plusieurs molécules constituant le mélange d'odorants se placent à l'interface et stabilisent les gouttelettes. Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'APE et le LNL étaient capables d'interagir avec les molécules d'APG/AG composant les phases lamellaires qui entourent les gouttelettes. En raison de son hydrophobie, le LMN est en partie solubilisé dans la phase grasse et majoritairement libéré comme le montrent les cinétiques de libération. A cette concentration, il est donc probable qu'il n'influe pas sur la taille des gouttelettes.

Tableau 45. Valeurs moyennes de la taille des gouttelettes des émulsions SQUA et CCT

	SQUA_tem	SQUA_mel	CCT_tem	CCT_mel
Diamètre modal (μm)	1,05	1,05	54,9	1,05
$D_{50\%}$ (μm)	3,67	1,18	7,85	1,18
$D_{90\%}$ (μm)	44,6	4,37	74,9	4,24

Par la suite, les propriétés macroscopiques (rhéologiques et de texture) des émulsions ont été caractérisées.

2.4. Étude de l'effet du mélange sur les propriétés rhéologiques et de texture des émulsions

2.4.1. Propriétés d'écoulement

La viscosité dynamique des émulsions a été déterminée afin d'étudier l'effet du mélange d'odorants sur les propriétés d'écoulement des émulsions. Les courbes obtenues sont présentées en **Figure 102**.

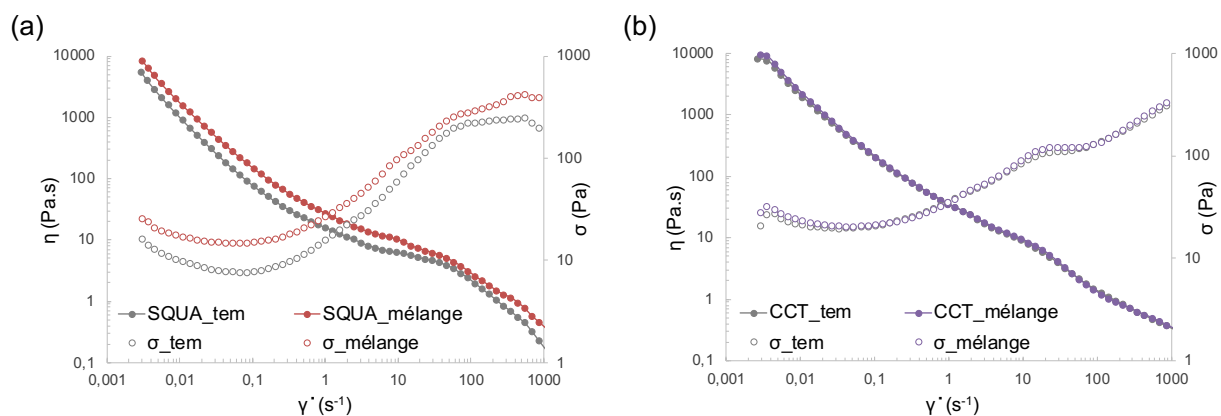


Figure 102. Viscosité dynamique (η) et contrainte (σ) en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ des émulsions SQUA (a) et CCT (b)

La viscosité dynamique de l'émulsion SQUA contenant le mélange est plus élevée que celle de l'émulsion témoin, sur toute la gamme de taux de cisaillement étudiée. Cette augmentation n'est cependant pas significative. Comme décrit dans la sous-partie précédente pour les auto-émulsions, on aurait pu relier la diminution de la taille des gouttes de phase dispersée, observée lors de l'ajout du mélange, à l'augmentation de la viscosité. L'ajout de LNL et de LMN seuls avait également induit une augmentation de la viscosité dynamique, par rapport à l'émulsion témoin.

En revanche, l'ajout du mélange n'a pas eu d'effet sur la viscosité dynamique de l'émulsion contenant du CCT. L'ajout des trois molécules parfumantes seules n'avait pas non plus eu d'effet sur la viscosité dynamique, par rapport à l'émulsion témoin.

Par la suite, les propriétés viscoélastiques des émulsions ont été caractérisées, aux moyens de balayages en déformation et en fréquence.

2.4.2. Propriétés viscoélastiques

Les résultats des balayages en déformation menés sur les émulsions SQUA et CCT sont présentés en **Figure 103**. Le mélange d'odorants, ajouté en émulsion contenant du phytosqualane, induit une diminution des valeurs de modules G' et G'' (**Tableau 46**), significative ($P < 0,05$) dans le cas de G'' , ainsi qu'une augmentation significative de la longueur du plateau de linéarité comme en témoigne la valeur de $\gamma_{90\%}$. La valeur de déformation de croisement des modules, γ_{seuil} , suit la même tendance. Cela reflète une augmentation de la déformabilité du réseau qui structure l'émulsion contenant le mélange d'odorants. Cet effet est comparable à l'effet induit par l'ajout de LNL seul en émulsion.

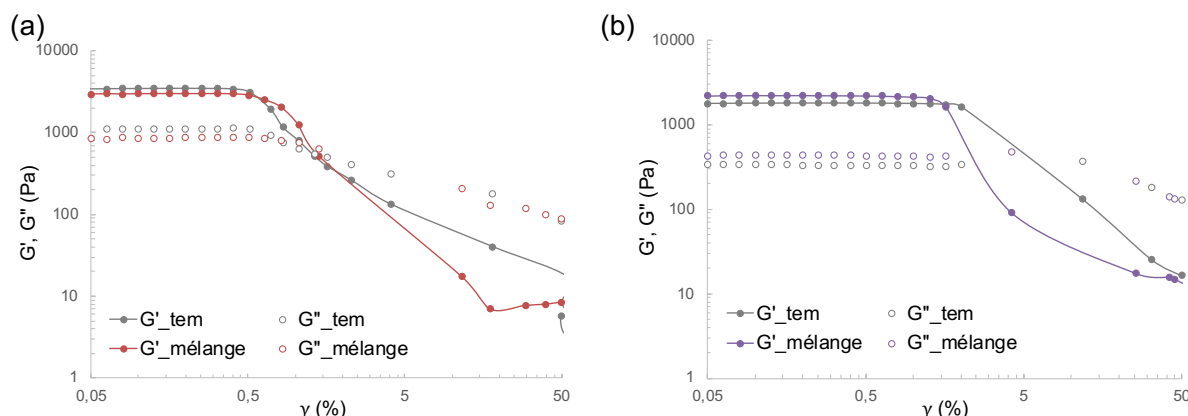


Figure 103. Modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de l'amplitude de la déformation γ des émulsions SQUA (a) et CCT (b)

Dans le cas de l'émulsion contenant du CCT (**Figure 103 (b)**), l'ajout du mélange d'odorants provoque l'augmentation significative ($P < 0,05$) des modules G' et G'', et une diminution de $\gamma_{90\%}$ indiquant une diminution de la longueur du DLVE de l'échantillon. Ce résultat suggère qu'une ou plusieurs molécules parfumantes présentes dans le mélange perturbent les interactions existantes au sein du réseau. Comme décrit dans la sous-partie précédente, les trois molécules parfumantes interagissent avec le CCT, ce qui pourrait être à l'origine d'une synergie entre le parfum et la matrice de l'émulsion, expliquant l'augmentation de la consistance observée.

Tableau 46. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions SQUA et CCT obtenues après les balayages en déformation

	SQUA_tem	SQUA_mel	CCT_tem	CCT_mel
G' au plateau (Pa)	3338 \pm 138 ^A	2996 \pm 179 ^A	1778 \pm 47 ^C	2107 \pm 66 ^B
G'' au plateau (Pa)	1093 \pm 44 ^A	916 \pm 54 ^B	331 \pm 13 ^D	431 \pm 44 ^C
Tan δ au plateau	0,33 \pm 0,01 ^A	0,31 \pm 0,01 ^A	0,19 \pm 0,01 ^B	0,20 \pm 0,01 ^B
$\gamma_{90\%}$ (%)	0,52 \pm 0,09 ^D	0,78 \pm 0,13 ^C	2,00 \pm 0,01 ^A	1,51 \pm 0,13 ^B
γ_{seuil} (%)	1,24 \pm 0,06 ^C	2,24 \pm 0,54 ^B	5,26 \pm 0,48 ^A	4,89 \pm 0,64 ^A

^{A-D}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Les émulsions SQUA et CCT ont ensuite été soumises à des balayages en fréquence, afin d'apporter des informations complémentaires concernant l'effet du mélange sur leur structure interne.

La **Figure 104 (a)** montre que le mélange n'a pas d'effet significatif sur les propriétés viscoélastiques des émulsions contenant du phytosqualane. Les émulsions témoin et contenant le mélange sont donc structurées par des phases lamellaires de même nature.

L'ajout des molécules parfumantes seules n'avait pas non plus eu d'impact significatif sur les valeurs de G' , G'' et $\tan \delta$.

Les valeurs de pente du module G' sont également proches dans le cas des deux émulsions, ce qui suggère que l'ajout du mélange d'odorants n'influe pas sur les interactions structurant le réseau, ni sur sa stabilité cinétique.

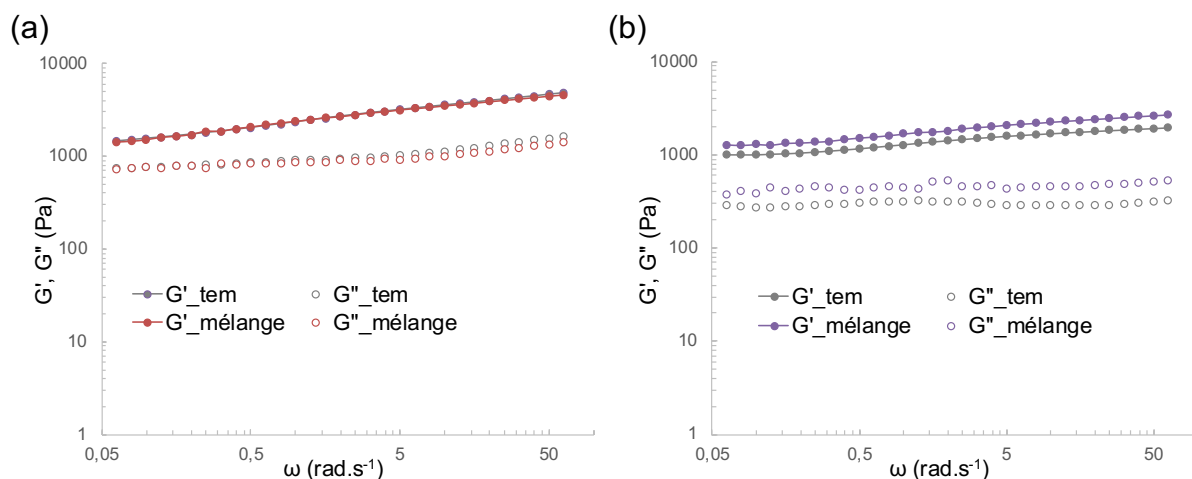


Figure 104. Modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire ω des émulsions SQUA (a) et CCT (b)

Les résultats des balayages en fréquence des émulsions CCT (**Figure 104 (b)**) sont en accord avec les résultats des balayages en déformation. L'ajout de mélange augmente de façon significative ($P < 0,05$) les modules viscoélastiques de l'émulsion par rapport à l'émulsion témoin, comme l'attestent les valeurs rassemblées dans le **Tableau 47**. Ce constat traduit une augmentation de la consistance de l'émulsion, qui avait également été observée lors de l'ajout d'APE seul.

Tableau 47. Valeurs moyennes \pm écart type des propriétés viscoélastiques des émulsions SQUA et CCT obtenues après les balayages en fréquence

	SQUA_tem	SQUA_mel	CCT_tem	CCT_mel
G' à 1Hz (Pa)	2350 ± 57^A	2382 ± 139^A	1276 ± 48^C	1662 ± 139^B
G'' à 1Hz (Pa)	907 ± 23^A	868 ± 47^A	316 ± 12^C	447 ± 30^B
Tan δ à 1Hz	$0,39 \pm 0,01^A$	$0,36 \pm 0,01^A$	$0,25 \pm 0,01^B$	$0,27 \pm 0,01^B$
Pente de G'	$498.\ln(x) + 2498^A$	$470.\ln(x) + 2481^A$	$154.\ln(x) + 1311^C$	$223.\ln(x) + 1714^B$

^{A-C}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

La pente du module G' de l'émulsion CCT contenant le mélange est significativement plus importante que celle de l'émulsion témoin. Cela témoigne d'une résistance moins importante du réseau à la fréquence imposée, et peut impacter sa stabilité cinétique. Cependant, le ratio

B/A ne varie pas avec l'ajout de mélange, ce qui suggère que ce dernier n'influe pas sur les interactions structurant le réseau (An *et al.*, 2006).

Les propriétés de texture des émulsions, qui sont complémentaires aux propriétés rhéologiques étudiées dans ce paragraphe, ont également été déterminées.

2.4.3. Propriétés de texture

La texture des émulsions a été caractérisée instrumentalement par des tests de pénétration et de compression, afin d'étudier l'effet du mélange sur la consistance et la fermeté des échantillons. Les **Figure 105** et **Figure 106** présentent les résultats obtenus pour les émulsions SQUA et CCT respectivement, et les valeurs des paramètres de texture relevés sont rassemblés dans le **Tableau 48**.

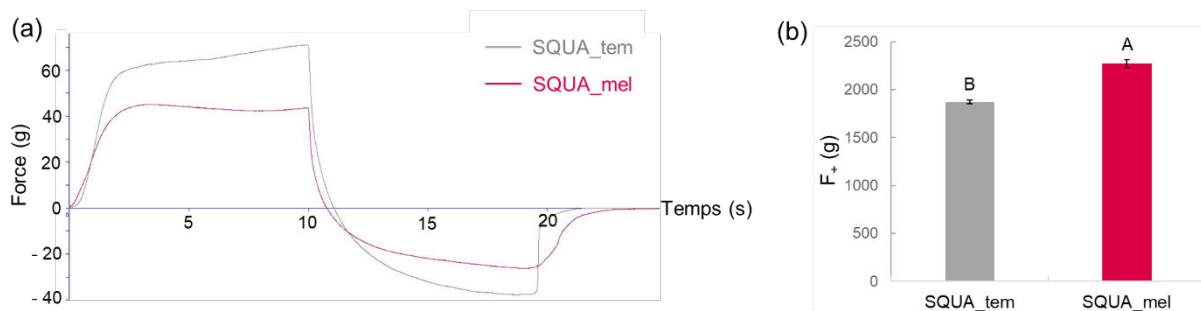


Figure 105. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions SQUA témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (rouge)

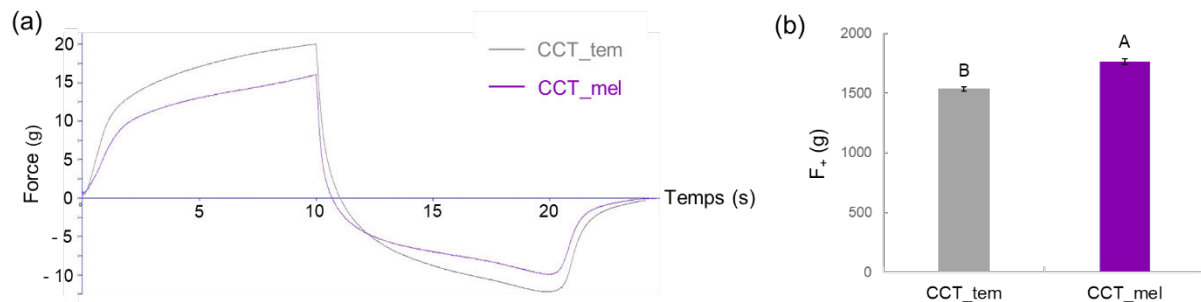


Figure 106. Résultats et groupes de Fisher mis en évidence les tests de pénétration (a) et de compression (b) des émulsions CCT témoin (gris) et contenant le mélange d'odorants (violet)

Les tendances observées sont les mêmes pour les deux types d'émulsion, quel que soit l'émollient ajouté. D'une part, l'ajout du mélange d'odorants diminue de façon significative ($P < 0,005$) l'aire de pénétration des émulsions SQUA et CCT, ce qui témoigne d'une diminution de leur consistance. Pour rappel, l'aire de pénétration est corrélée à la viscosité des échantillons à $0,1 \text{ s}^{-1}$ (Gilbert, Picard, *et al.*, 2013). Or, les tests d'écoulement décrits précédemment n'ont pas mis en évidence de différence significative entre la viscosité des émulsions SQUA et CCT témoins et parfumées à ce taux de cisaillement. L'ajout des molécules parfumantes isolées avait également induit une diminution de la consistance des

deux types d'émulsions. Cette diminution était particulièrement marquée dans le cas de l'ajout de LMN seul.

Les émulsions SQUA et CCT ont ensuite été soumises à des tests de compression. L'ajout du mélange d'odorants entraîne l'augmentation significative ($P < 0,0001$) de la force nécessaire à la compression des deux types d'émulsions, ce qui suggère qu'ils sont plus fermes que les échantillons témoins. La force de compression peut être corrélée à la valeur de viscosité des échantillons à 1000 s^{-1} . Ce taux de cisaillement est du même ordre de grandeur que celui que subit un échantillon lors de son application sur la peau. Ces résultats suggèrent donc que l'ajout du mélange de molécules parfumantes pourrait impacter les propriétés applicatives des émulsions, comme la difficulté d'étalement. Il serait intéressant de conduire des analyses sensorielles tactiles afin de vérifier cette hypothèse.

Tableau 48. Valeurs moyennes \pm écart type des paramètres relevés après les tests de pénétration et de compression des émulsions SQUA et CCT

	SQUA_tem	SQUA_mel	CCT_tem	CCT_mel
A+ (g.s) pénétration	584 \pm 36 ^A	365 \pm 21 ^B	163 \pm 4 ^C	113 \pm 11 ^D
F+ (g) compression	1875 \pm 20 ^B	2273 \pm 41 ^A	1535 \pm 20 ^D	1763 \pm 24 ^C

^{A-D}Le même groupe de Fisher sur la même ligne indique que les échantillons ne sont pas significativement différents ($P < 0,05$)

Discussion

Notre étude de l'impact du parfum sur les propriétés rhéologiques et de texture d'émulsions lamellaires cosmétiques complexes est inédite. Comme décrit dans la partie bibliographique, il existe dans la littérature des études portant sur l'influence de la microstructure de matrices alimentaires sur la libération des arômes. Cependant, la question de l'impact de molécules aromatiques et/ou parfumantes sur la microstructure et les propriétés sensorielles d'émulsions alimentaires ou cosmétiques n'a pas été étudiée à notre connaissance.

Dans l'émulsion contenant du phytosqualane, l'ajout du mélange semble impacter la microstructure de la matrice, comme en témoigne la diminution de la taille des gouttelettes observée. La cinétique de libération des odorants en mélange, comparée à leur libération lorsqu'ils sont introduits individuellement, corrobore ces résultats. L'altération de la microstructure a entraîné une augmentation de la viscosité dynamique de l'émulsion. Par ailleurs, les résultats des balayages en déformation ont mis en évidence une légère diminution

des modules viscoélastiques et une augmentation de la déformabilité du réseau lamellaire structurant l'émulsion contenant le mélange. Un tel comportement avait été mis en évidence lors de l'ajout de LNL seul en émulsion. En revanche, aucune différence de structure ni de stabilité cinétique n'a été mise en évidence par les balayages en fréquence. L'analyse de la texture par les tests de pénétration a montré une diminution de la consistance de l'émulsion, tandis que les tests de compression ont mis en évidence une augmentation de sa fermeté. Ce comportement est typique des émulsions à base d'APG/AG. Ces résultats suggèrent que le mélange induit un effet similaire à celui du LNL seul. Ce dernier est capable de s'adsorber à l'interface, ce qui déstabilise les phases lamellaires et augmente leur fluidité. Par conséquent, les émulsions sont plus déformables et moins consistantes. Comme dans le cas des auto-émulsions, il est probable que l'effet co-tensioactif du LNL prime sur les effets de l'APE et du LMN. De plus, l'ajout de l'émollient à hauteur de 20% (w/w) rend d'autant plus difficile la mise en évidence de l'effet des molécules parfumantes, présentes à 0,33% (w/w) chacune dans l'émulsion.

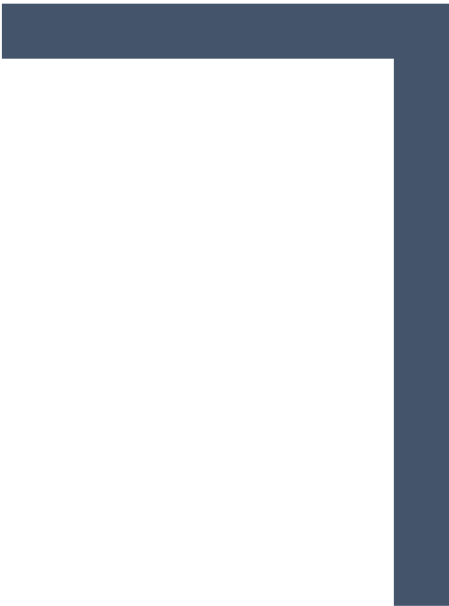
L'ajout du mélange de molécules parfumantes a entraîné une diminution de la taille des gouttelettes de l'émulsion contenant du CCT. La caractérisation des propriétés viscoélastiques du système a montré une augmentation significative de la valeur des modules G' et G'' durant les balayages en déformation et en fréquence, ce qui traduit une plus grande cohésion du réseau structurant l'émulsion. L'analyse de la texture a encore une fois montré une diminution de la consistance et une augmentation de la fermeté de l'émulsion. Ces résultats suggèrent que le mélange induit un effet similaire à celui de l'APE introduit seul en émulsion contenant du CCT. Comme décrit dans la sous-partie précédente, sa localisation dans la région de l'interface des lamelles lui permet de satisfaire un maximum d'interactions polaires avec le CCT et avec les têtes polaires des molécules d'APG/AG. Le nombre de molécules d'eau liées à la surface des phases lamellaires est donc réduit, ce qui entraîne une augmentation de la rigidité de l'interface et explique les différences de propriétés macroscopiques observées. Encore une fois, il est important de rappeler que la présence d'émollient ainsi que la faible concentration de molécule parfumante rendent difficile l'observation et la caractérisation précise de l'effet du parfum.

Conclusion du Chapitre 4

Dans la fin de cette étude, les molécules odorantes ont été étudiées **en mélange** équimassique, afin de se rapprocher des formulations cosmétiques « réelles », auxquelles sont ajoutés des parfums à la composition complexe. Le mélange de nos trois molécules parfumantes modèles (APE, LNL et LMN) a été introduit dans les auto-émulsions, puis dans les émulsions contenant une phase grasse (SQUA ou CCT).

Le mélange a induit un effet comparable à l'effet des molécules individuelles localisées dans la région de l'interface. La microstructure, ainsi que les propriétés viscoélastiques et de texture des émulsions ont été impactées. Dans les auto-émulsions, l'ajout du mélange a induit une diminution de la taille des gouttelettes, des modules viscoélastiques ainsi que de la consistance des échantillons. La cinétique de libération des odorants s'en est trouvée modifiée. L'ajout de LNL seul dans les auto-émulsions avait eu un effet similaire. Cependant, l'effet du mélange est moins important que celui induit par l'ajout des molécules isolées, en raison de leur concentration plus élevée. De plus, cet effet est d'autant plus difficile à mettre en évidence en présence d'émollient. La caractérisation des émulsions SQUA a tout de même montré une diminution de la taille des gouttelettes, et a impacté la libération des odorants. L'étude des propriétés viscoélastiques et de texture suggère une tendance à la diminution de la consistance des émulsions et à l'augmentation de leur déformabilité, mais aucun effet sur la stabilité du réseau n'a été mis en évidence. Ici encore, l'effet du mélange est comparable à l'effet du LNL seul. L'ajout du mélange d'odorants dans les émulsions CCT a également induit une diminution de la granulométrie, ainsi qu'une augmentation des modules viscoélastiques et de la fermeté. Dans ce cas, l'effet du mélange est comparable à celui qu'avait induit l'APE seul.

Les résultats présentés dans ce chapitre nous ont encore une fois permis de mettre en lumière l'importance des **propriétés de surface** des molécules parfumantes, qu'il est impératif de prendre en compte afin d'appréhender leur comportement en émulsion. La tensiométrie s'avère être un outil puissant, permettant d'évaluer l'activité interfaciale des parfums. Le LNL et l'APE possèdent tous deux des propriétés de surface non négligeables même à faible concentration, leur permettant de s'adsorber aux interfaces et de modifier la microstructure et les propriétés physicochimiques des systèmes. Il serait intéressant de voir si leurs effets sont perceptibles lors de l'utilisation des émulsions parfumées.



Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier le comportement de molécules parfumantes dans des émulsions lamellaires cosmétiques, pour contrôler les formules de demain. Notre problématique était double, et s'attachait dans un premier temps à étudier les interactions entre les molécules parfumantes et la matrice des émulsions lamellaires cosmétiques. Riches de ces résultats, nous avons pu appréhender l'effet des molécules parfumantes sur la microstructure, les propriétés rhéologiques, de texture et sensorielles d'émulsions lamellaires. *In fine*, ce projet ambitionnait d'apporter des connaissances permettant d'assurer le contrôle optimal de l'incorporation de parfum lors de la conception des émulsions de demain.

Pour cela, trois molécules parfumantes (MP) modèles ont été étudiées : l'alcool phényléthylrique (APE), le linalol (LNL) et le limonène (LMN). Leur occurrence d'utilisation dans les domaines de la parfumerie et des arômes, ainsi que leur structure, volatilité et log P ont été les critères considérés lors du choix de ces MP. Leur **comportement interfacial** a été étudié, notamment grâce à des mesures de tensiométrie. La tension de surface des molécules parfumantes dans l'eau, ainsi que leur tension interfaciale en solution dans la phase grasse *versus* l'eau ont été déterminées. Ces résultats ont montré que le LNL était capable de s'adsorber rapidement aux interfaces et de se comporter comme un co-tensioactif même à très faibles concentrations, en raison de son caractère amphiphile. L'APE et le LMN présentent en revanche une faible activité de surface. L'APE forme une solution homogène dans l'eau, avec laquelle il forme des interactions polaires favorables, jusqu'à une certaine concentration à partir de laquelle il commence à s'adsorber à l'interface. Il est également capable de former des interactions polaires avec la phase grasse si celle-ci possède une certaine polarité (présence d'un hétéroatome). Le LMN, quant à lui, est hydrophobe et tend à s'évaporer rapidement lorsqu'il est en solution dans l'eau. En présence d'une phase grasse, il se solubilise dans cette dernière avec laquelle il forme des interactions hydrophobes. La détermination par HS-GC-FID de la **cinétique de libération** des MP dans ces solutions aqueuse et grasse a permis de visualiser de façon indirecte ces interactions. Le LMN (log P = 4,57) est le plus libéré des trois odorants (sauf dans la phase grasse la plus apolaire), en raison de sa très faible solubilité dans l'eau et de sa volatilité importante. L'APE (log P = 1,36) est le plus retenu dans l'eau, et sa rétention dans la phase grasse dépend nettement de la nature de cette dernière. Le LNL (log P = 2,97) présente un comportement intermédiaire : il est moins retenu dans l'eau, mais plus retenu dans les phases grasses que l'APE. **Ces résultats apportent des informations complémentaires au log P**, qui ne permet pas à lui seul de prédire les interactions entre les MP et les phases aqueuse et grasse. En effet, le log P ne prend pas en compte la structure chimique des molécules parfumantes, qui détermine en partie leurs interactions. L'APE est un bon exemple : son log P traduit une certaine affinité avec la phase

grasse, or nos résultats ont montré que celle-ci dépendait grandement de la nature de l'émollient utilisé comme phase grasse.

Pour résumer, nous avons mis en place une **méthodologie** permettant de déterminer les **propriétés interfaciales** des molécules parfumantes. La détermination de leur **coefficient de partage** par HS-GC-FID, combinée à des mesures de **tensiométrie**, sont des **outils puissants** permettant de **comprendre** leurs **interactions** avec différentes phases et d'**appréhender** leur **comportement** dans des systèmes émulsionnés multiphasiques.

Les MP ont ensuite été introduites seules à 1% massique dans différents systèmes émulsionnés stabilisés par des phases lamellaires cristallines. Le tensioactif utilisé pour permettre la formation de phases lamellaires est un mélange d'alkyle polyglucoside (APG) et d'alcool gras (AG). En solution dans l'eau, les APG/AG s'auto-assemblent pour former des agrégats de géométries différentes, allant de la solution micellaire à la formation de cristaux liquides hexagonaux, cubiques ou lamellaires. L'utilisation de ce type de tensioactif a fait l'objet de nombreux travaux au sein de notre laboratoire. Notamment, l'étude de la variation du ratio APG:AG au moyen de la construction d'un diagramme de phases binaire eau/tensioactif, ainsi que l'étude de la variation de la longueur de chaîne alkyle ont apporté des informations permettant de contrôler la formulation d'émulsions stabilisées par des phases lamellaires cristallines. Au cours de cette thèse, nous avons d'abord étudié un système émulsionné modèle ne contenant pas d'émollient, désigné par le terme « auto-émulsion ». Dans ce cas, les AG présents en excès forment la phase grasse dispersée. La démarche expérimentale mise en place nous a permis de caractériser l'**effet des MP** sur la **microstructure** et les **propriétés thermiques, rhéologiques, de texture et applicatives** des **auto-émulsions**. Ces résultats ont confirmé que les propriétés interfaciales des molécules parfumantes déterminent leur comportement lorsqu'elles sont introduites dans ces systèmes. Le LNL s'adsorbe à l'interface et se place entre les molécules d'APG/AG, ce qui déstabilise l'organisation des bicouches lamellaires et se traduit par une modification de la microstructure, entraînant une perte des propriétés thermiques, rhéologiques et de texture. Ces différences ont été perçues lors de l'évaluation des propriétés applicatives des systèmes. L'APE se place majoritairement dans la phase aqueuse externe et dans la région de l'interface où il forme des interactions polaires avec les molécules d'APG/AG. Cela contribue à leur déshydratation, ce qui modifie les interactions stabilisant les bicouches lamellaires, donc leurs propriétés. La déshydratation des bicouches diminue leur déformabilité et augmente leur caractère solide élastique, ce qui s'est traduit par une diminution de la déformabilité et une augmentation des propriétés viscoélastiques et de texture des auto-émulsions. Le LMN se place le long des chaînes alkyles des APG/AG et entre ces dernières, au cœur des bicouches. Il modifie ainsi l'organisation moléculaire des APG/AG et augmente le volume des chaînes, ce qui entraîne la disparition

d'une partie des phases lamellaires. Les propriétés rhéologiques et de texture des auto-émulsions, intimement liées à leur microstructure, ont également été impactées par l'ajout de LMN.

Les molécules parfumantes ont ensuite été introduites **en mélange** équimassique (33% APE, 33% LNL, 33% LMN) à 1% en auto-émulsion, afin de se rapprocher des conditions réelles de l'ajout d'un parfum. L'effet induit par le mélange est comparable à celui du LNL seul, probablement en raison de son comportement co-tensioactif mis en évidence même à très faible concentration.

Cette étude préliminaire nous a permis de **confirmer l'importance des propriétés interfaciales** sur le comportement de phase et la localisation des molécules parfumantes introduites dans des systèmes multiphasiques. L'introduction des MP a eu un effet sur l'organisation moléculaire des phases lamellaires, qui s'est traduit par une **modification** de la **microstructure** et des **propriétés macroscopiques** des auto-émulsions. Cependant, ces différences ont été **difficilement perçues** au moment de l'**évaluation des propriétés tactiles** avant, après et pendant l'application des auto-émulsions sur la peau.

Dans la suite de ces travaux, un **émollient** a été ajouté à hauteur de 20% à la formulation pour jouer le rôle de phase grasse dispersée. Deux émollissants, contenant un hétéroatome (caprylic/capric triglycéride) ou non (phytosqualane), ont été sélectionnés afin de faire varier la nature des phases lamellaires formées, donc la microstructure des émulsions. L'émulsion contenant du phytosqualane (SQUA), qui est un émollissant apolaire, est stabilisée par des phases lamellaires de même nature et possède une microstructure similaire à celle de l'auto-émulsion. La localisation des MP dans ces systèmes, ainsi que leur effet sur la microstructure et les propriétés macroscopiques sont eux aussi similaires. Le caprylic/capric triglycéride (CCT) possède des atomes d'oxygène dans sa structure, ce qui lui confère un certain caractère polaire. L'étude des émulsions contenant du CCT a encore une fois mis en évidence l'importance des interactions molécules parfumantes – matrice pour la compréhension de la localisation et de l'effet des MP dans les systèmes émulsionnés. Il est toutefois important de rappeler que l'ajout d'émollient (20%) a rendu la caractérisation instrumentale de l'effet des MP (1%) considérablement plus difficile. D'un point de vue sensoriel, les évaluateurs n'ont pas non plus (ou très peu) perçu de différence entre les émulsions témoin ou parfumées. L'ajout des MP **en mélange** dans les émulsions SQUA et CCT a semblé confirmer que le mélange induisait un effet comparable à l'effet des molécules individuelles localisées dans la région de l'interface. En effet, le mélange a induit un effet comparable à celui du LNL et de l'APE introduits seuls dans les émulsions SQUA et CCT respectivement.

Pour conclure, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin de prédire le comportement des molécules parfumantes dans des émulsions lamellaires. Les **propriétés physicochimiques (polarité, coefficient de partage, log P, volatilité) et interfaciales** des molécules parfumantes conditionnent leurs interactions avec les ingrédients de la matrice dans laquelle elles sont introduites. La détermination de la **cinétique de libération des odorants** dans les phases est complémentaire aux mesures classiques de tensiométrie, et permet de visualiser de façon indirecte leur affinité. C'est aussi une information qui est directement liée à la perception olfactive du parfum. A leur tour, ces **interactions parfum – émulsion** déterminent la **localisation** des MP dans la matrice, qui dicte leur **effet sur les propriétés microscopiques et macroscopiques** des systèmes. L'étude d'émulsions stabilisées par des phases lamellaires de nature différente a également permis de mettre en évidence l'**effet de la microstructure des systèmes** sur la **localisation des MP**. En revanche, l'**effet** des molécules parfumantes a été **difficilement perçu** par le panel lors des séances d'**analyses sensorielles**, visant à évaluer les propriétés tactiles et olfactives des systèmes à différents stades de leur utilisation. Il faut donc être prudent quant à l'interprétation des différences observées d'un point de vue physicochimique, qui ne sont pas toujours perceptibles par l'utilisateur.

Ces travaux ont apporté des **connaissances fondamentales nouvelles**, notamment sur l'étude des interactions entre les parfums et les émulsions lamellaires. Pour cela, une approche pluridisciplinaire, mettant en jeu des méthodes de caractérisation peu utilisées à ces fins dans la littérature, et multi-échelle, permettant de caractériser les effets des parfums de la microstructure à la perception sensorielle, a été développée.

D'un **point de vue appliqué**, plusieurs recommandations peuvent être faites aux formulateurs souhaitant contrôler et optimiser leurs formules. Tout d'abord, le choix des matières premières doit prendre en compte, dans la mesure du possible, leurs propriétés physico-chimiques et interfaciales. Il est important de retenir que les molécules parfumantes amphiphiles peuvent perturber les interactions au sein du réseau et impacter les propriétés microscopiques, macroscopiques et sensorielles des émulsions. Les molécules hydrophobes peuvent également contribuer à la déstructuration du réseau. Il n'est pas exclu que la stabilité des émulsions soit également altérée. Cependant, l'impact sur la perception des propriétés tactiles avant, pendant et après application des émulsions s'est avéré négligeable dans la plupart des cas.

Plusieurs pistes d'approfondissement de ces travaux peuvent être proposées, concernant la **formulation** des systèmes étudiés, leur **caractérisation** ainsi que l'étude des **interactions parfums - peau**.

Tout d'abord, les **formulations** étudiées au cours de ces travaux pourraient être complétées par l'introduction d'autres matières premières. L'étude des propriétés interfaciales et de la cinétique de libération de nouvelles molécules parfumantes dans des phases modèles permettrait de parachever notre étude. Afin de vérifier nos hypothèses, il serait intéressant d'étudier des molécules parfumantes ayant une activité de surface similaire à celle de l'APE, du LNL et du LMN. Pour cela, l'étude du nérol et/ou du géraniol, qui ont une activité de surface comparable à celle du linalol nous semble judicieuse. L'acétate de benzyle à une activité de surface plus modérée, en raison de son importante solubilité dans l'eau (proche de celle de l'APE). Enfin, le citronellal présente une faible activité de surface, et une solubilité dans l'eau proche de celle du LMN. L'étude de ces nouvelles molécules pourrait nous permettre d'établir des corrélations permettant d'aboutir à la construction d'un modèle de prédiction du comportement des MP introduites dans des émulsions lamellaires cosmétiques, basé sur leur tension de surface et/ou interfaciale.

Il serait également judicieux de poursuivre l'étude des molécules parfumantes en mélange, afin de se rapprocher au plus près des conditions réelles de formulation des produits cosmétiques commerciaux. L'augmentation du nombre de molécules parfumantes introduites, et de la concentration du mélange dans le produit fini, sont des paramètres à prendre en compte. Par ailleurs, l'utilisation des huiles essentielles est de plus en plus répandue pour leurs propriétés conservatrices en plus de leur caractère olfactif, et mériterait d'être étudiée. L'huile essentielle de bergamote, dont le constituant majoritaire est le limonène, et celle de lavande, composée à 28% de LNL, sont très utilisées en parfumerie. Il serait intéressant de vérifier si les effets de ces HE sont comparables à ceux induits par le LMN et le LNL seuls.

D'autre part, il serait intéressant de **poursuivre l'étude de la caractérisation** des émulsions par DRX. La caractérisation des émulsions CCT en WAXD permettrait de confirmer les hypothèses formulées dans ces travaux. Par ailleurs, la SAXD pourrait être employée pour mesurer les distances interlamellaires, permettant de confirmer la localisation des molécules parfumantes dans les phases lamellaires et de faire le lien avec les propriétés thermiques des systèmes. Par ailleurs, il serait intéressant de mesurer la tension de surface dynamique (en complément des mesures statiques effectuées à l'équilibre) des molécules parfumantes, en utilisant la méthode de la pression maximale de bulle (MPB) par exemple. Cette méthode permettrait d'étudier le comportement interfacial des molécules à l'échelle de temps de la milliseconde, et de s'affranchir de l'éventuelle augmentation de la tension de surface dans le temps due à l'évaporation des amphiphiles.

Un autre aspect important de ce sujet de thèse, qui n'a pas été abordé faute de temps, concerne **l'étude des interactions entre les émulsions parfumées et la peau**. A notre

connaissance, l'effet du parfum sur l'efficacité des émulsions lamellaires cosmétiques n'a pas été étudié. Le laboratoire URCOM dispose de sondes biométrologiques, qui permettent de mesurer certains paramètres tels que l'hydratation de la peau. Il serait pertinent de mettre en place des séances d'analyse, au cours desquelles l'hydratation de la peau serait mesurée *in vivo*, après application d'une émulsion témoin et parfumée, dans le but d'étudier l'éventuelle influence du parfum sur ce paramètre.

Au cours de l'application, les émulsions lamellaires sont déstructurées et les phases lamellaires forment ensuite un film résiduel à la surface de la peau. Ce film modifie les propriétés de surface de la peau, et pourrait influencer sur la rétention et la libération des parfums. Afin de le vérifier, il est possible de mettre en place des mesures de cinétique de libération *in vivo*, à l'aide d'un dispositif adapté. La comparaison des cinétiques de libération de molécules parfumantes introduites dans des émulsions classiques et des émulsions lamellaires permettrait d'étudier l'influence des phases lamellaires sur la libération, et de mettre en évidence les éventuels effets « long lasting », influant sur la substantivité et/ou la rémanence de l'odeur.

Enfin, de plus en plus de molécules utilisées en parfumerie sont classées comme « allergènes », c'est par exemple le cas du limonène. Il est donc primordial de pouvoir appréhender le devenir des molécules parfumantes sur la peau, afin de limiter les risques d'irritation et d'allergie et de protéger les consommateurs. Pour cela, les propriétés des émulsions pourraient être étudiées après application. Cette approche est difficilement réalisable *in vivo* mais l'URCOM utilise pour cela des modèles de peau non biologiques. Ces surfaces modèles sont intéressantes pour étudier l'interaction produit-peau. On pourrait ainsi développer des caractérisations du film résiduel laissé par l'émulsion après application. L'intérêt des émulsions lamellaires pourrait ainsi être étudié afin d'évaluer le caractère filmogène et l'effet barrière pour limiter l'accès des molécules parfumantes aux cellules vivantes de l'épiderme. L'expertise combinée de notre laboratoire, à la fois dans le développement et l'étude des modèles de peau et dans la caractérisation instrumentale de systèmes parfumés, permettrait d'explorer ces questionnements.

En complément, la microspectroscopie confocale Raman peut également être employée pour étudier la pénétration des molécules parfumantes *in vivo*, et les éventuels effets sur les paramètres physiologiques et les changements moléculaires du *stratum corneum*. Des analyses préliminaires, réalisées par un laboratoire partenaire de l'Université de São Polo (Brésil), sont actuellement en cours et permettront d'envisager ces manipulations dans les mois à venir.



Références bibliographiques

- Abe, M. *et al.* (1993) 'Solubilization of Perfume Compounds by Pure and Mixtures of Surfactants', *Journal of Colloid and Interface Science*, 160, pp. 16–23.
- Al-Bawab, A. and Friberg, S.E. (2006) 'Some pertinent factors in skin care emulsion', *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, pp. 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.004>.
- Alfaro, M.C., Guerrero, A.F. and Muñoz, J. (2000) 'Dynamic Viscoelasticity and Flow Behavior of a Polyoxyethylene Glycol Nonylphenyl Ether/Toluene/Water System', *Langmuir*, 16(10), pp. 4711–4719. <https://doi.org/10.1021/la9912040>.
- Almeida, R.N. *et al.* (2019) 'Evaporation and Permeation of Fragrance Applied to the Skin', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(22), pp. 9644–9650. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01004>.
- An, Y. *et al.* (2006) 'Studies on the phase properties of lyotropic liquid crystals of Brij35/sodium oleate/oleic acid/water system: By means of polarizing microscope, SAXS, 2H-NMR and rheological methods', *Science in China Series B: Chemistry*, 49(5), pp. 411–422. <https://doi.org/10.1007/s11426-006-2018-5>.
- Arancibia, C. *et al.* (2011) 'Flavor release and sensory characteristics of o/w emulsions. Influence of composition, microstructure and rheological behavior', *Food Research International*, 44(6), pp. 1632–1641. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.049>.
- Barnes, H.A. (2004) 'Chapter 18: Rheology of emulsions', in *Emulsions: Structure Stability and Interactions*. D.N. Petsev.
- Behan, J.M. *et al.* (1996) 'Insight into how skin changes perfume', *International Journal of Cosmetic Science*, 18(5), pp. 237–246. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1996.tb00154.x>.
- Behan, J.M. and Perring, K.D. (1987) 'Perfume interactions with sodium dodecyl sulphate solutions', *International Journal of Cosmetic Science*, 9(6), pp. 261–268. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1987.tb00482.x>.
- Bortnowska, G. (2011) 'Effect of composition, stability and microstructure of o/w emulsions on the retention and release characteristics of diacetyl and (-)-alpha-pinene', *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 61(2), pp. 125–135. <https://doi.org/10.2478/v10222-011-0013-9>.
- Bouton, F. (2010) *Influence of terpenes and terpenoids on the phase behavior of micro and macro emulsions*. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Brandt, M.A., Skinner, E.Z. and Coleman, J.A. (1963) 'Texture Profile Method', *Journal of Food Science*, 28(4), pp. 404–409. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1963.tb00218.x>.
- Brinker, C.J. *et al.* (1999) 'Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy', *Advanced Materials*, 11(7), pp. 579–585. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199905\)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<579::AID-ADMA579>3.0.CO;2-R).
- Brochette, P. (2013) 'Émulsification - Élaboration et étude des émulsions', *Techniques de l'Ingénieur*, p. 36.
- Busse, D. *et al.* (2014) 'A Synthetic Sandalwood Odorant Induces Wound-Healing Processes in Human Keratinocytes via the Olfactory Receptor OR2AT4', *Journal of Investigative Dermatology*, 134(11), pp. 2823–2832. <https://doi.org/10.1038/jid.2014.273>.
- Cal, K., Janicki, S. and Sznitowska, M. (2001) 'In vitro studies on penetration of terpenes from matrix-type transdermal systems through human skin', *International Journal of Pharmaceutics*, 224(1–2), pp. 81–88. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(01\)00744-X](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00744-X).

Charles, M. *et al.* (2000) 'Flavor Release from Salad Dressings: Sensory and Physicochemical Approaches in Relation with the Structure', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), pp. 1810–1816. <https://doi.org/10.1021/jf9906533>.

Chung, S.-J., Heymann, H. and Grün, I.U. (2003) 'Temporal Release of Flavor Compounds from Low-fat and High-fat Ice Cream During Eating', *Journal of Food Science*, 68(6), pp. 2150–2156. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb07035.x>.

Churchill, A. *et al.* (2009) 'The cross-modal effect of fragrance in shampoo: Modifying the perceived feel of both product and hair during and after washing', *Food Quality and Preference*, 20(4), pp. 320–328. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2009.02.002>.

Civille, G.V. and Liska, I.H. (1975) 'Modifications and applications to foods of the general foods sensory texture profile technique', *Journal of Texture Studies*, 6(1), pp. 19–31. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1975.tb01115.x>.

Cordobés, F., Muñoz, J. and Gallegos, C. (1997) 'Linear Viscoelasticity of the Direct Hexagonal Liquid Crystalline Phase for a Heptane/Nonionic Surfactant/Water System', *Journal of Colloid and Interface Science*, 187(2), pp. 401–417. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4707>.

Costa, P. *et al.* (2015) 'Modeling Fragrance Components Release from a Simplified Matrix Used in Toiletries and Household Products', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, pp. 11720–11731.

Costa, P. *et al.* (2016) 'Effect of cosmetic matrices on the release and odour profiles of the supercritical CO₂ extract of *Origanum majorana* L.', *International Journal of Cosmetic Science*, 38(4), pp. 364–374. <https://doi.org/10.1111/ics.12297>.

Dadali, C. and Elmacı, Y. (2020a) 'Influence of Fat and Emulsifier Content on Volatile Release of Butter Aroma Used in Water Phase and Physical Attributes of Model Margarines', *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(7), p. 2000036. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000036>.

Dadali, C. and Elmacı, Y. (2020b) 'Influence of Fat and Emulsifier Content on Volatile Release of Butter Aroma Used in Water Phase and Physical Attributes of Model Margarines', *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(7), p. 2000036. <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000036>.

Danov, K.D. *et al.* (2021) 'Kinetics of transfer of volatile amphiphiles (fragrances) from vapors to aqueous drops and vice versa: Interplay of diffusion and barrier mechanisms', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 625, p. 126931. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126931>.

Datta, A. *et al.* (2020) 'Characterizing the rheology, slip, and velocity profiles of lamellar gel networks', *Journal of Rheology*, 64(4), pp. 851–862. <https://doi.org/10.1122/8.0000011>.

Demattè, M.L. *et al.* (2006) 'Cross-Modal Interactions Between Olfaction and Touch', *Chemical Senses*, 31(4), pp. 291–300. <https://doi.org/10.1093/chemse/bjj031>.

Denkov, N.D. *et al.* (2009) 'The role of surfactant type and bubble surface mobility in foam rheology', *Soft Matter*, 5(18), p. 3389. <https://doi.org/10.1039/b903586a>.

Duroux, R. *et al.* (2020) 'A Rose Extract Protects the Skin against Stress Mediators: A Potential Role of Olfactory Receptors', *Molecules*, 25(20), p. 4743. <https://doi.org/10.3390/molecules25204743>.

Eccleston, G.M. (1997) 'Functions of mixed emulsifiers and emulsifying waxes in dermatological lotions and creams', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123–124, pp. 169–182. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03846-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03846-0).

Eccleston, G.M. *et al.* (2000) 'Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols', *International Journal of Pharmaceutics*, 203(1–2), pp. 127–139. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(00\)00447-6](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(00)00447-6).

- Edris, A.E. and Abd El-Galeel, M.A.S. (2010) 'Solubilization of some flavor and fragrance oils in surfactant water systems', (8), pp. 86–91.
- Endo, S., Pfennigsdorff, A. and Goss, K.-U. (2012) 'Salting-Out Effect in Aqueous NaCl Solutions: Trends with Size and Polarity of Solute Molecules', *Environmental Science & Technology*, 46(3), pp. 1496–1503.
- Estrine, B., Marinkovic, S. and Jérôme, F. (2019) 'Synthesis of Alkyl Polyglycosides From Glucose and Xylose for Biobased Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications', in *Biobased Surfactants*. Elsevier, pp. 365–385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812705-6.00011-3>.
- Eudier, F. *et al.* (2019) 'Prediction of residual film perception of cosmetic products using an instrumental method and non-biological surfaces: The example of stickiness after skin application', *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 174, pp. 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.062>.
- Fanun, M. (2009) 'Properties of microemulsions based on mixed nonionic surfactants and mixed oils', *Journal of Molecular Liquids*, 150(1–3), pp. 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2009.09.008>.
- Fanun, M. (2010) 'Formulation and characterization of microemulsions based on mixed nonionic surfactants and peppermint oil', *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), pp. 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.008>.
- Fernandez, X. and Antoniotti, S. (2016) 'Parfums : matières premières, formulations et applications', p. 36.
- Figueiredo Neto, A. and Salinas, S. (2005) *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals - Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford University Press.
- Fischer, E. *et al.* (2009) 'Partitioning and Localization of Fragrances in Surfactant Mixed Micelles', *J Surfact Deterg*, (12), pp. 73–84.
- Friberg, S. (1977) 'Lyotropic liquid crystals', *Naturwissenschaften*, (64), pp. 612–618.
- Friberg, S.E. (1990) 'Micelles, microemulsions, liquid crystals, and the structure of stratum corneum lipids', 41, pp. 155–171.
- Friberg, S.E. (1997) 'Vapour pressure of some fragrance ingredients in emulsion and microemulsion formulations', *International Journal of Cosmetic Science*, 19(2), pp. 75–86. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1997.tb00170.x>.
- Friberg, S.E., Yin, Q. and Aikens, P.A. (1998) 'Vapour pressures of phenethyl alcohol and limonene in systems with water and Laureth 4', *International Journal of Cosmetic Science*, 20, pp. 355–367.
- Fukushima, S., Takahashi, M. and Yamaguchi, M. (1976) 'Effect of Cetostearyl Alcohol on Stabilization of Oil-in-Water Emulsion I. Difference in the Effect by Mixing Cetyl Alcohol with Stearyl Alcohol', *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(2).
- Gabbanini, S. *et al.* (2009) 'In vitro evaluation of the permeation through reconstructed human epidermis of essentials oils from cosmetic formulations', *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 50(3), pp. 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2009.05.018>.
- Geetha, D. and Tyagi, R. (2012) 'Alkyl Poly Glucosides (APGs) Surfactants and Their Properties: A Review', *Tenside Surfactants Detergents*, 49(5), pp. 417–427. <https://doi.org/10.3139/113.110212>.
- Gilbert, L. (2012) *Caractérisation physico-chimique et sensorielle d'ingrédients cosmétiques: une approche méthodologique*. Université Le Havre Normandie.
- Gilbert, L. *et al.* (2012) 'Impact of Polymers on Texture Properties of Cosmetic Emulsions: A Methodological Approach: Assessing the Texture of Cosmetic Emulsions', *Journal of Sensory Studies*, 27(5), pp. 392–402. <https://doi.org/10.1111/joss.12001>.

Gilbert, L., Savary, G., *et al.* (2013) 'Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements', *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 124, pp. 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2013.03.002>.

Gilbert, L., Picard, C., *et al.* (2013) 'Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 421, pp. 150–163. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.003>.

Gonçalves, G.M.S. *et al.* (2013) 'Influence of the presence and type of fragrance on the sensory perception of cosmetic formulations', *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 56(2), pp. 203–212. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132013000200005>.

Good, R.J. and van Oss, C.J. (1992) 'The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies', in M.E. Schrader and G.I. Loeb (eds) *Modern Approaches to Wettability*. Boston, MA: Springer US, pp. 1–27. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6_1.

Goussard, V. *et al.* (2017) 'Predicting the Surface Tension of Liquids: Comparison of Four Modeling Approaches and Application to Cosmetic Oils', *Journal of Chemical Information and Modeling*, 57(12), pp. 2986–2995. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.7b00512>.

Guy, R.H. (2010) 'Predicting the Rate and Extent of Fragrance Chemical Absorption into and through the Skin', *Chemical Research in Toxicology*, 23(5), pp. 864–870. <https://doi.org/10.1021/tx9004105>.

Hait, S.K. and Moulik, S.P. (2001) 'Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with Iodine and correlation of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants', *Journal of Surfactants and Detergents*, 4(3), pp. 303–309. <https://doi.org/10.1007/s11743-001-0184-2>.

Herman, S. (1994) 'Fragrancing Emulsions', *Cosmetics and Toiletries*, 109, pp. 71–75.

Herman, S. (2006) 'Fragrance in Emulsion and Surfactant Systems', *Cosmetic & Toiletries*, 121(4), pp. 59–67.

Herman, S. (2017) 'Fragrance', in *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*. Elsevier (Chapter 18), pp. 267–283. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128020050000185> (Accessed: 4 January 2021).

Herman, S. (2017) 'The Use of Fragrance in Topically Applied Formulations', in *Handbook of formulating dermal applications: a definitive practical guide*. Scrivener Publishing LLC. Beverly, Massachusetts, USA: John Wiley & Sons, Inc, pp. 397–423.

Hollowood, T.A. (2002) 'The Effect of Viscosity on the Perception of Flavour', *Chemical Senses*, 27(7), pp. 583–591. <https://doi.org/10.1093/chemse/27.7.583>.

Holmberg, K. (2001) 'Natural surfactants', *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, (6), pp. 148–159.

Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J. and Ninham, B.W. (1976) 'Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers', *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 72, p. 1525. <https://doi.org/10.1039/f29767201525>.

Iwai, H., Fukasawa, J. and Suzuki, T. (1998) 'A liquid crystal application in skin care cosmetics', *International Journal of Cosmetic Science*, 20(2), pp. 87–102. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.1998.171741.x>.

Iwata, T. (2017) 'Lamellar Gel Network', in *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*, pp. 415–447.

Jouquand, C. *et al.* (2008) 'Influence of chemical composition of polysaccharides on aroma retention', *Food Hydrocolloids*, 22(6), pp. 1097–1104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.06.001>.

Junginger, H. (1984) 'The Ratio of Interlamellarly Fixed Water to Bulk Water Used as Quality Criterion in O/W Creams', *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, pp. 1070–1074.

Kanei, N., Tamura, Y. and Kunieda, H. (1999) 'Effect of Types of Perfume Compounds on the Hydrophile–Lipophile Balance Temperature', *Journal of Colloid and Interface Science*, 218(1), pp. 13–22. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6371>.

Kayali, I., Heisig, C.C. and Friberg, S.E. (1997) 'The Location of Vanillin in a Food Emulsion System', in C.-T. Ho, C.-T. Tan, and C.-H. Tong (eds) *Flavor Technology*. Washington DC, USA: American Chemical Society (ACS Symposium Series, Chapter 12), pp. 154–171. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0610.ch012>.

Kayali, I., Khan, A. and Lindman, B. (2006) 'Solubilization and location of phenethylalcohol, benzaldehyde, and limonene in lamellar liquid crystal formed with block copolymer and water', *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(2), pp. 792–796. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.016>.

Kayali, I., Qamhieh, K. and Lindman, B. (2006) 'Effect of Type of Fragrance Compounds on Their Location in Hexagonal Liquid Crystal', 27, pp. 1151–1155.

Kolb, B. and Ettre, L.S. (2006) *Static Headspace–Gas Chromatography: Theory and Practice (Second Edition)*. Wiley.

Kora, E.P. *et al.* (2003) 'Texture-flavor interactions in low fat stirred yogurt: how mechanical treatment, thickener concentration and aroma concentration affect perceived texture and flavor', *Journal of Sensory Studies*, 18(5), pp. 367–390. <https://doi.org/10.1111/j.1745-459X.2003.tb00395.x>.

Kudla, R., Gutmann, J.S. and Tsarkova, L.A. (2021) 'Tensiometry as a Simple Analytical Method for Quantification of Solubility and Release of Aroma Molecules in Aqueous Media', *Molecules*, 26(24), p. 7655. <https://doi.org/10.3390/molecules26247655>.

Landy, P. *et al.* (1996) 'Effect of Interface in Model Food Emulsions on the Volatility of Aroma Compounds', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(2), pp. 526–530. <https://doi.org/10.1021/jf950279g>.

Langlois, B.R.C. and Friberg, S.E. (1993) 'Evaporation from a complex emulsion system', *Journal of the society of cosmetic chemists*, 44, pp. 23–34.

Lauverjat, C. *et al.* (2009) 'Salt and aroma compound release in model cheeses in relation to their mobility', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(21), pp. 9878–9887.

Lawrence, M.J. and Rees, G.D. (2000) 'Microemulsion-based media as novel drug delivery systems', *Advanced Drug Delivery Reviews*, 45, pp. 89–121.

Lesme, H. *et al.* (2020) 'Aroma-retention capacities of functional whey protein aggregates: Study of a strawberry aroma in solutions and in fat-free yogurts', *Food Research International*, 136, p. 109491. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109491>.

Lewandowski, A. and Szymczyk, K. (2019) 'Adsorption of monoterpene alcohols at the water–air interface', *Adsorption*, 25(3), pp. 301–308. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00010-y>.

Lewandowski, A. and Szymczyk, K. (2020) 'Partitioning of Selected Anisole and Veratrole Derivatives between Water and Anionic Surfactant Micelles', *Molecules*, 25(24), p. 5818. <https://doi.org/10.3390/molecules25245818>.

Lombardo, D. *et al.* (2020) 'Self-Assembly of Organic Nanomaterials and Biomaterials: The Bottom-Up Approach for Functional Nanostructures Formation and Advanced Applications', *Materials*, 13(5), p. 1048. <https://doi.org/10.3390/ma13051048>.

Luckhurst, G. and Dunmur, D. (2017) 'Liquid Crystals', in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Material*. Springer Handbooks. Springer.

Lukic, M., Jaksic, I., *et al.* (2013) 'Effect of Small Change in Oil Phase Composition on Rheological and Textural Properties of w/o Emulsion', *Journal of Texture Studies*, 44(1), pp. 34–44. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2012.00363.x>.

Lukic, M., Pantelic, I., *et al.* (2013) 'Moisturizing emulsion systems based on the novel long-chain alkyl polyglucoside emulsifier: The contribution of thermoanalytical methods to the formulation development', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(3), pp. 2045–2057. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2263-0>.

Lukowicz, T. *et al.* (2014) 'Fragrance solubilization in temperature insensitive aqueous microemulsions based on synergistic mixtures of nonionic and anionic surfactants', *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (458), pp. 85–95.

Malassagne-Bulgarelli, N. (2010) *Emulsion microstructure and dynamics*. Victoria University of Wellington.

Matter, F., Luna, A.L. and Niederberger, M. (2020) 'From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation', *Nano Today*, 30, p. 100827. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100827>.

Milotic, D. (2003) 'The impact of fragrance on consumer choice', *Journal of Consumer Behaviour*, 3(2), pp. 179–191. <https://doi.org/10.1002/cb.131>.

Montalvo, G., Valiente, M. and Rodenas, E. (1996) 'Rheological Properties of the L Phase and the Hexagonal, Lamellar, and Cubic Liquid Crystals of the CTAB/Benzyl Alcohol/Water System', *Langmuir*, 12(21), pp. 5202–5208. <https://doi.org/10.1021/la9515682>.

Moskowitz, H.R. *et al.* (1974) 'Standardized procedure for expressing odor intensity', *Chemical Senses*, 1(2), pp. 235–237. <https://doi.org/10.1093/chemse/1.2.235>.

Moucharafieh, N., Friberg, S.E. and Larsen, D.W. (1979) 'Effects of Solubilized Hydrocarbons on the Structure and the Dislocation Pattern in a Lamellar Liquid Crystal', *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 53, pp. 189–205.

Müller-Goymann, C.C. (2004) 'Physicochemical characterization of colloidal drug delivery systems such as reverse micelles, vesicles, liquid crystals and nanoparticles for topical administration', *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 58(2), pp. 343–356. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2004.03.028>.

Murphrey, M.B., Miao, J.H. and Zito, P.M. (2021) 'Histology, Stratum Corneum', in *StatPearls*. StatPearls Publishing. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK513299/> (Accessed: 1 September 2021).

Nagata, Y. (2003) 'Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method', *Odor measurement review*, pp. 118–127.

Neta, N.S., Teixeira, J.A. and Rodrigues, L.R. (2015) 'Sugar Ester Surfactants: Enzymatic Synthesis and Applications in Food Industry', *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(5), pp. 595–610. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.667461>.

Nickel, D. *et al.* (1992) 'Interfacial properties of surfactant mixtures with alkyl polyglycosides', in C. Helm, M. Lösche, and H. Möhwald (eds) *Trends in Colloid and Interface Science VI*. Darmstadt: Steinkopff (Progress in Colloid & Polymer Science), pp. 249–252. <https://doi.org/10.1007/BFb0116322>.

O'Neill, T.E. and Kinsella, J.E. (1987) 'Binding of alkanone flavors to beta-lactoglobulin: effects of conformational and chemical modification', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35(5), pp. 770–774.

Ontiveros, J.F. *et al.* (2015) 'Dramatic influence of fragrance alcohols and phenols on the phase inversion temperature of the Brij30/n-octane/water system', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 478, pp. 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.051>.

Pallas, N.R. and Pethica, B.A. (1983) 'The surface tension of water', *Colloids and Surfaces*, (6), pp. 221–227.

Pangborn, R.M. and Szczesniak, A.S. (1974) 'Effect of hydrocolloids and viscosity on flavor and odor intensities of aromatic flavor compounds', *Journal of Texture Studies*, 4(4), pp. 467–482. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1974.tb00857.x>.

Pantelic, I. (2014) *Alkyl Polyglucosides: From natural-origin surfactants to prospective delivery systems*. Elsevier Science. <http://univ.scholarvox.com.ezproxy.normandie-univ.fr/book/88825773> (Accessed: 8 February 2021).

Paravisini, L. and Guichard, E. (2016) 'Interactions between aroma compounds and food matrix', in E. Guichard *et al.* (eds) *Flavour: From food to perception*. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd (Chapter 9), pp. 208–234. <https://doi.org/10.1002/9781118929384.ch9>.

Pensé-Lhéritier, A.-M. (2008) 'L'analyse sensorielle et l'univers cosmétique', *L'actualité chimique*, (323–324), pp. 81–83.

Platz, G. *et al.* (1994) 'Phase behaviour of alkyl polyglucosides in combination with fatty alcohols and alkyl sulphates', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 88(1), pp. 113–122. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)80091-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)80091-X).

Princen, H.M. (1983) 'Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions', *Journal of Colloid and Interface Science*, 91(1), p. 16.

Rabe, S., Krings, U. and Berger, R.G. (2003) 'Initial dynamic flavour release from sodium chloride solutions', *European Food Research and Technology*, 218(1), pp. 32–39.

Rak, D. and Sedlák, M. (2019) 'On the Mesoscale Solubility in Liquid Solutions and Mixtures', *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(6), pp. 1365–1374. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10638>.

Rao, J. and McClements, D.J. (2011) 'Food-grade microemulsions, nanoemulsions and emulsions: Fabrication from sucrose monopalmitate & lemon oil', *Food Hydrocolloids*, 25(6), pp. 1413–1423. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.004>.

Ravera, F. *et al.* (2021) 'Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties', *Advances in Colloid and Interface Science*, 288, p. 102344. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102344>.

Relkin, P., Fabre, M. and Guichard, E. (2004) 'Effect of Fat Nature and Aroma Compound Hydrophobicity on Flavor Release from Complex Food Emulsions', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(20), pp. 6257–6263. <https://doi.org/10.1021/jf049477a>.

Rosevear, F.B. (1954) 'The microscopy of the liquid crystalline neat and middle phases of soaps and synthetic detergents', *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 31(12), pp. 628–639. <https://doi.org/10.1007/BF02545595>.

Roudnitzky, N. *et al.* (2002) 'Influence of fat nature on flavour release', *Proceedings 10th Weurman Flavour Research Symposium, Beaune*, pp. 136–139.

Rowe, D.J. (ed.) (2005) *Chemistry and technology of flavors and fragrances*. Oxford: Blackwell.

van Ruth, S.M. *et al.* (2002) 'Influence of composition and structure of oil-in-water emulsions on retention of aroma compounds', *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(9), pp. 1028–1035. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1137>.

von Rybinski, W. (1996) 'Alkyl glycosides and polyglycosides', *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, pp. 587–597.

von Rybinski, W. and Hill, K. (1998) 'Alkyl Polyglycosides—Properties and Applications of a new Class of Surfactants', *Angewandte Chemie International Edition*, 37(10), pp. 1328–1345. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980605\)37:10<1328::AID-ANIE1328>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980605)37:10<1328::AID-ANIE1328>3.0.CO;2-9).

Saint-Eve, A. *et al.* (2006) 'Flavored Yogurt Complex Viscosity Influences Real-Time Aroma Release in the Mouth and Sensory Properties', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), pp. 7794–7803. <https://doi.org/10.1021/jf060849k>.

Saint-Eve, A., Paçi Kora, E. and Martin, N. (2004) 'Impact of the olfactory quality and chemical complexity of the flavouring agent on the texture of low fat stirred yogurts assessed by three different sensory methodologies', *Food Quality and Preference*, 15(7–8), pp. 655–668. <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2003.09.002>.

Saiyasombati, Penpan and Kasting, G.B. (2003) 'Disposition of benzyl alcohol after topical application to human skin in vitro', *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92(10), pp. 2128–2139. <https://doi.org/10.1002/jps.10467>.

Saiyasombati, P. and Kasting, G.B. (2003) 'Two-stage kinetic analysis of fragrance evaporation and absorption from skin', *International Journal of Cosmetic Science*, 25(5), pp. 235–243. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2003.00193.x>.

Salka, B. (1997) 'Choosing Emollients', 112, pp. 101–106.

Salvador, D. *et al.* (1994) 'Flavour release of diacetyl from water, sunflower oil and emulsions in model systems', *Food Quality and Preference*, 5(1–2), pp. 103–107. [https://doi.org/10.1016/0950-3293\(94\)90014-0](https://doi.org/10.1016/0950-3293(94)90014-0).

Savary, G. *et al.* (2006) 'Mixture of aroma compounds: Determination of partition coefficients in complex semi-solid matrices', *Food Research International*, 39(3), pp. 372–379. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.09.002>.

Savary, G. *et al.* (2010) 'Relationship between the emulsifying properties of Acacia gums and the retention and diffusion of aroma compounds', *Food Hydrocolloids*, 24(2–3), pp. 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.003>.

Savary, G. *et al.* (2019) 'Instrumental and sensory methodologies to characterize the residual film of topical products applied to skin', *Skin Research and Technology*, 25(4), pp. 415–423. <https://doi.org/10.1111/srt.12667>.

Savic, S. *et al.* (2005) 'Colloidal microstructure of binary systems and model creams stabilized with an alkylpolyglucoside non-ionic emulsifier', *Colloid and Polymer Science*, 283(4), pp. 439–451. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1174-4>.

Savic, S. *et al.* (2006) 'Vehicles based on a sugar surfactant: Colloidal structure and its impact on in vitro/in vivo hydrocortisone permeation', *International Journal of Pharmaceutics*, 320(1–2), pp. 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.04.019>.

Savic, S. *et al.* (2009) 'Natural surfactant-based topical vehicles for two model drugs: Influence of different lipophilic excipients on in vitro/in vivo skin performance', *International Journal of Pharmaceutics*, p. 11.

Savic, S. *et al.* (2011) 'An alkyl polyglucoside-mixed emulsifier as stabilizer of emulsion systems: The influence of colloidal structure on emulsions skin hydration potential', *Journal of Colloid and Interface Science*, 358(1), pp. 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.049>.

Schwartz, N.O. (1975) 'Adaptation of the sensory texture profile method to skin care products', *Journal of Texture Studies*, 6(1), pp. 33–42. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1975.tb01116.x>.

- Schwarzenbach, R. and Bertschi, L. (2001) 'Models to assess perfume diffusion from skin', *International Journal of Cosmetic Science*, 23(2), pp. 85–98. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2001.00067.x>.
- Secouard, S., Malhiac, C. and Grisel, M. (2006) 'The effect of solution surface tension on aroma compound release from aqueous xanthan solutions', *Flavour and Fragrance Journal*, 21(1), pp. 8–12. <https://doi.org/10.1002/ffj.1695>.
- Seuvre, A.M., Díaz, M.A.E. and Voilley, A. (2000) 'Influence of the Food Matrix Structure on the Retention of Aroma Compounds', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), pp. 4296–4300. <https://doi.org/10.1021/jf990825w>.
- Sherman, P. (1971) 'Consistency profiling, and the evaluation of pharmaceutical products', *Rheologica Acta*, 10(1), pp. 121–126. <https://doi.org/10.1007/BF01972488>.
- Siddig, M.A. *et al.* (2006) 'Rheological behaviours of the hexagonal and lamellar phases of glucopone (APG) surfactant', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 276(1–3), pp. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.004>.
- Soboleva, O.A. *et al.* (2019) 'Aroma Molecules as Dynamic Volatile Surfactants: Functionality beyond the Scent', *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(43), pp. 40988–40995. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15596>.
- Soboleva, O.A. *et al.* (2022) 'Volatile Aroma Surfactants: The Evaluation of the Adsorption–Evaporation Behavior under Dynamic and Equilibrium Conditions', *Langmuir*, 38(9), pp. 2793–2803. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02871>.
- Soboleva, O.A. and Tsarkova, L.A. (2020) 'Surface Properties of Aqueous Solutions of Mixtures of Sodium Dodecyl Sulphate and Linalool under Equilibrium and Dynamic Conditions', *Colloid Journal*, 82(4), pp. 437–447. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20040146>.
- Szczesniak, A.S. (1963) 'Classification of Textural Characteristics', *Journal of Food Science*, 28(4), pp. 385–389. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1963.tb00215.x>.
- Szczesniak, A.S. (2002) 'Texture is a sensory property', *Food Qual Prefer*, 13, pp. 215–225.
- Szczesniak, N.S. (1975) 'General foods texture profile revisited-ten years perspective', *Journal of Texture Studies*, 6(1), pp. 5–17. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1975.tb01114.x>.
- Tadros, T.F. (2006) 'Correlating the Structure and Rheology of Liquid Crystalline Phases in Emulsions', *Cosmetics and Toiletries*, 121(5).
- Tadros, T.F. (2009) 'Emulsion Science and Technology: A General Introduction', in T.F. Tadros (ed.) *Emulsion Science and Technology*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1–56. <https://doi.org/10.1002/9783527626564.ch1>.
- Tadros, Th.F. (1994) 'Fundamental principles of emulsion rheology and their applications', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, pp. 39–55. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02709-N](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02709-N).
- Tchakalova, V. *et al.* (2008a) 'Solubilization and interfacial curvature in microemulsions: I. Interfacial expansion and co-extraction of oil', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 331(1–2), pp. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.061>.
- Tchakalova, V. *et al.* (2008b) 'Solubilization and interfacial curvature in microemulsions II. Surfactant efficiency and PIT', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 331(1–2), pp. 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.060>.
- Tchakalova, V. and Fieber, W. (2012) 'Classification of Fragrances and Fragrance Mixtures Based on Interfacial Solubilization', *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(2), pp. 167–177. <https://doi.org/10.1007/s11743-011-1295-y>.

Teixeira, M.A. *et al.* (2009) 'The diffusion of perfume mixtures and the odor performance', *Chemical Engineering Science*, 64(11), pp. 2570–2589. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.064>.

Terescenco, D. (2018) *Evaluation et compréhension de la structure de l'émulsifiant et son impact sur les propriétés physiques, physico-chimiques et sensorielles d'émulsions cosmétiques*. Le Havre Normandie.

Terescenco, D., Savary, G., *et al.* (2018) 'Influence of the emollient on emulsions containing lamellar liquid crystals: from molecular organization towards applicative properties', *International Journal of Cosmetic Science*, 40(6), pp. 565–574. <https://doi.org/10.1111/ics.12498>.

Terescenco, D., Picard, C., *et al.* (2018) 'Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 536, pp. 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.017>.

Terescenco, Daria, Savary, G., *et al.* (2018) 'The alkyl polyglucoside/fatty alcohol ratio effect on the formation of liquid crystal phases in binary systems', *Journal of Molecular Liquids*, 253, pp. 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.149>.

Tokuoka, Y. *et al.* (1992) 'Solubilization of synthetic perfumes by nonionic surfactants', *Journal of Colloid and Interface Science*, 152(2), pp. 402–409. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90042-K](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90042-K).

Tokuoka, Y. *et al.* (1995) 'Solubilization of Some Synthetic Perfumes by Anionic-Nonionic Mixed Surfactant Systems. 1', 11(3), pp. 725–729.

Tokuoka, Y. and Abe, M. (1996) 'Solubilization of Binary Perfumes by Sodium Dodecyl Sulfate Aqueous Solutions', 45(7), pp. 635–640.

Tokuoka, Y., Uchiyama, H. and Abe, M. (1993) 'Phase diagrams of surfactant/water/synthetic perfume ternary systems', 272, pp. 317–323.

Tournier, C. (2006) *Interactions Texture – Flaveur : mécanismes physico-chimiques ou mécanismes cognitifs ? Application à un gel laitier onctueux*. Université de Bourgogne.

Tournier, C., Sulmont-Rossé, C. and Guichard, E. (2007) 'Flavour perception: aroma, taste and texture interactions', 1, pp. 246–257.

Tsai, T. *et al.* (2017) 'Two olfactory receptors-OR2A4/7 and OR51B5-differentially affect epidermal proliferation and differentiation', *Experimental Dermatology*, 26(1), pp. 58–65. <https://doi.org/10.1111/exd.13132>.

Tsarkova, L.A. and Gurkov, T.D. (2022) 'Volatile surfactants: Characterization and areas of application', *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 60, p. 101592. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101592>.


Tsukatani, T. (2003) 'Detection Thresholds for Phenyl Ethyl Alcohol Using Serial Dilutions in Different Solvents', *Chemical Senses*, 28(1), pp. 25–32. <https://doi.org/10.1093/chemse/28.1.25>.

Vaughan (1993) 'Solubility Parameters for Characterizing New Raw Materials', 108, pp. 57–62.

Vaughan, C.D. (1985) 'Using solubility parameters in cosmetics formulation', 108, pp. 319–333.

Vega-Vásquez, P., Mosier, N.S. and Irudayaraj, J. (2020) 'Nanoscale Drug Delivery Systems: From Medicine to Agriculture', *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, p. 79. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00079>.

Vona, S.A., Friberg, S.E. and Brin, A.-J. (1998) 'Location of fragrance molecules within lamellar liquid crystals', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137(1–3), pp. 79–89. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00152-0).



Vuilleumier, C., Flament, I. and Sauvegrain, P. (1995) 'Headspace analysis study of evaporation rate of perfume ingredients applied onto skin', *International Journal of Cosmetic Science*, 17(2), pp. 61–76. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1995.tb00110.x>.

Wang, F.C. and Marangoni, A.G. (2016) 'Advances in the application of food emulsifier α -gel phases: Saturated monoglycerides, polyglycerol fatty acid esters, and their derivatives', *Journal of Colloid and Interface Science*, 483, pp. 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.012>.

Wang, Z. and Zhou, W. (2009a) 'Lamellar Liquid Crystals of Brij 97 Aqueous Solutions Containing Different Additives', *Journal of Solution Chemistry*, 38(6), pp. 659–668. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9399-y>.

Wang, Z. and Zhou, W. (2009b) 'Lamellar Liquid Crystals of Brij 97 Aqueous Solutions Containing Different Additives', *Journal of Solution Chemistry*, 38(6), pp. 659–668. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9399-y>.

Wlodzimierz Sulek, M. and Bak, A. (2010) 'The Effect of Liquid Crystalline Structures on Antiseizure Properties of Aqueous Solutions of Ethoxylated Alcohols', *International Journal of Molecular Sciences*, 11(1), pp. 189–205. <https://doi.org/10.3390/ijms11010189>.

Yang, J. *et al.* (1996) 'The phase behaviour of polyoxyethylene 10 stearyl ether/geraniol/olive oil/H₂O system and preliminary evaluation of fragrance evaporation', *International Journal of Cosmetic Science*, 18(2), pp. 43–56. <https://doi.org/10.1111/j.1467-2494.1996.tb00134.x>.

Zhang *et al.* (2000) 'Phase diagram and emulsion stability of surfactant-fragrance systems', *International Journal of Cosmetic Science*, 22(2), pp. 105–119. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2000.00007.x>.

Zhang, Friberg, and Aikens (2000) 'Change of amphiphilic association structures during evaporation from emulsions in surfactant-fragrance-water systems', *International Journal of Cosmetic Science*, 22(3), pp. 181–199. <https://doi.org/10.1046/j.1467-2494.2000.00046.x>.

Zheng, M. *et al.* (2011) 'Study on the microstructure and rheological property of fish oil lyotropic liquid crystal', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 385(1–3), pp. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.040>.

Comprendre le comportement de molécules parfumantes au sein d'émulsions cosmétiques pour contrôler les formules de demain

Le parfum est un ingrédient essentiel en cosmétique, qui influence la décision d'achat des produits et la perception de leur performance et de leurs propriétés sensorielles. Il est généralement composé de plusieurs dizaines de molécules parfumantes (MP), qui se répartissent entre les différentes phases des émulsions dans lesquelles le parfum est ajouté, pouvant entraîner une altération de la stabilité ainsi que des propriétés physicochimiques et applicatives des systèmes. En dépit de l'intérêt que présente l'étude du comportement des MP en émulsion en vue de l'optimisation des formulations cosmétiques, il existe peu de recherches appliquées à des émulsions stabilisées par des phases liquides cristallines, qui sont pourtant très répandues dans les produits de soin de la peau.

Ce projet de thèse vise donc à pallier ce manque d'information. L'objectif est d'étudier les interactions parfum – matrice, afin d'appréhender l'effet des MP sur les propriétés d'émulsions cosmétiques lamellaires. Pour cela, des solutions de MP dans l'eau et dans les phases grasses ont préalablement été étudiées afin d'appréhender leur comportement en émulsion. Puis, quinze émulsions lamellaires huile-dans-eau (H/E) de composition variable (pourcentage et nature des MP et des phases grasses introduites) ont été formulées, selon un protocole maîtrisé. La microstructure, ainsi que les profils rhéologique, sensoriel et de texture des émulsions ont ensuite été caractérisés dans le but d'étudier l'effet des MP sur ces propriétés.

Les résultats de ces travaux ont mis en évidence l'importance du comportement de phase des MP sur leurs interactions avec les autres ingrédients de la matrice, qui gouvernent leur localisation dans le système émulsionné et leur impact sur les propriétés physico-chimiques. Les MP ont eu un impact significatif sur la microstructure, les propriétés viscoélastiques, la texture, la consistance et la difficulté d'étalement des émulsions sur la peau.

Mots clés : parfum – émulsions cosmétiques – propriétés interfaciales – microstructure – rhéologie – texture – propriétés sensorielles

Understanding the behaviour of fragrance molecules in cosmetic emulsions to control tomorrow's formulas

Fragrance is an essential ingredient in cosmetics, influencing the purchase decision and the perception of products' performance and sensory properties. It is generally a mix of dozens of individual fragrance molecules (FM), which are distributed between the different phases of the emulsions to which the fragrance is added, potentially altering the stability as well as the physicochemical and applicative properties of the systems. Despite the interest in studying the behaviour of FM in emulsions to optimise cosmetic formulations, there is currently little research on emulsions stabilized by liquid crystalline phases, although their use is very common in skincare products.

This thesis therefore aims to remedy this lack of information. The objective is to study fragrance-matrix interactions, in order to understand the effect of FM on the properties of cosmetic emulsions. To this end, solutions of FM in water and oil phases were studied in order to understand their behaviour in emulsion. Then, fifteen oil-in-water (O/W) lamellar emulsions of varying composition (percentage and nature of FM and oil phases introduced) were formulated, according to a controlled protocol. The microstructure, as well as the rheological, sensory and textural profiles of emulsions, were then characterised to study the effect of FM on these properties.

The results of this work highlighted the importance of the phase behaviour of FM on their interactions with the other ingredients of the matrix, which govern their location in the emulsified system and their impact on the physicochemical properties. FM had a significant impact on the microstructure, viscoelastic properties, texture, consistency and spreading difficulty of emulsions on the skin.

Keywords : fragrance – cosmetic emulsions – interfacial properties – microstructure – rheology – texture – sensory