

La microencapsulation

Une technologie de choix pour la formulation d'actifs

La microencapsulation regroupe l'ensemble des technologies permettant de préparer des microparticules individualisées dont la taille varie de 1 μm à 1 mm, généralement sphériques ou ovoïdales, et constituées d'un matériau polymère qui enrobe jusqu'à 90 % d'une matière active : parfum, arôme, pigment ou colorant... La microencapsulation est omniprésente dans tous les domaines de la formulation : cosmétique, détergence, pharmacie, agroalimentaire, textile, peinture, électronique, imprimerie... [1].

Il existe deux types de microparticules qui diffèrent par leur microstructure (figure 1) [2] : la *microcapsule*, particule sphérique de type cœur-membrane – le cœur est constitué de la substance active et la membrane de l'agent encapsulant qui forme l'enveloppe solide ; et la *microsphère*, constituée d'un réseau polymère dans lequel la substance active est dispersée à l'état moléculaire ou particulaire (structure dite de type matriciel).

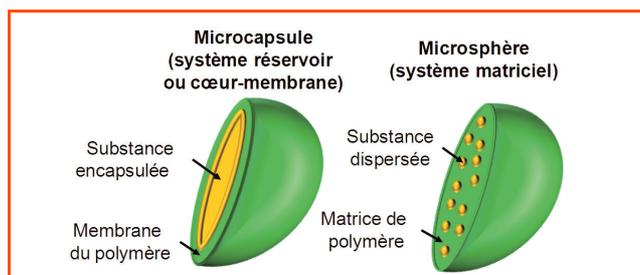


Figure 1 - Représentation schématique d'une microcapsule et d'une microsphère.

Intérêts de la microencapsulation

La microencapsulation confère à l'actif encapsulé des propriétés qu'il ne possède pas lorsqu'il est libre et facilite son utilisation (figure 2). Le premier avantage réside dans la protection et/ou l'augmentation de la stabilité d'actifs sensibles à des agressions du milieu extérieur (oxydation, pH, humidité). Un deuxième apport consiste en la libération contrôlée de l'actif. On trouve ainsi [2] :

- *Les systèmes à libération provoquée* : le contenu de la capsule est libéré après rupture de la paroi sous l'effet d'une contrainte physique, chimique ou biologique. Par exemple,

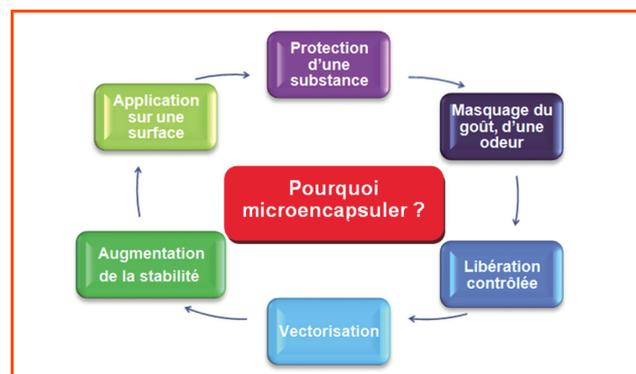


Figure 2 - Intérêts de la microencapsulation.

dans certains chewing-gums, des microcapsules libèrent un arôme en se brisant lors de la mastication. Certains plats cuisinés contiennent des arômes microencapsulés préservés lors du chauffage. Et certains déodorants renferment des microcapsules de parfum sensibles à l'humidité qui se délissent au fur et à mesure de la sudation après avoir été adsorbées sur les pores de la peau.

- *Les systèmes à libération contrôlée et prolongée* : la libération du principe actif peut être contrôlée soit par diffusion passive à travers la paroi, soit par dégradation ou dissolution enzymatique ou chimique lente de la couche polymère qui devient poreuse et permet la diffusion à travers la paroi. Cela permet notamment de délivrer un médicament progressivement, évitant ainsi une prise quotidienne.

- *Les systèmes piégés dits microréacteurs* : les microparticules se présentent sous la forme d'un noyau d'adsorbant à l'intérieur duquel leur contenu (enzymes ou catalyseurs) est piégé. Ce noyau est enrobé par une membrane polymère semi-perméable permettant le transfert du substrat du milieu extérieur vers le cœur du microréacteur et vice versa pour le produit. Ces microréacteurs sont particulièrement utilisés dans les bioprocédés impliquant des transformations enzymatiques.

Enfin, la microencapsulation est également utilisée pour des applications sur diverses surfaces. Le papier-copie sans carbone, ou NCR (« non carbon required ») – mis au point en 1953 par Lowell Schleicher et Barry Green pour NCR Corporation [3] –, est la première application de la microencapsulation et constitue une alternative au papier carbone traditionnel. La pression du stylo sur le papier permet de casser la microcapsule et de libérer l'encre tout en évitant les taches. On trouve des microcapsules de parfum dans des poudres détergentes qui se retrouvent emprisonnées dans les fibres du textile lors du lavage en machine. Les contraintes induites par la manipulation du linge sec brisent les capsules et libèrent le parfum. Cette technologie est aussi utilisée pour la microencapsulation de pigments thermochromes [4] qui changent de couleur sous contrainte thermique. Ce changement peut être irréversible (rupture de la chaîne du froid) ou réversible (température optimale de consommation d'un produit). La microencapsulation de parfums est également présente dans les technologies du « scratch and sniff » (microcapsules appliquées sur un support quelconque qui éclatent en grattant avec l'ongle) ou de « fragrance burst » (microcapsules incorporées entre deux feuilles de papier collées qui libèrent le parfum après séparation).

Les procédés

Différents procédés permettent de préparer des microcapsules ou microsphères pouvant emprisonner une matière active (figure 3) [1-2]. Ils sont choisis en fonction de critères tels que le coût de production, la nature de l'actif et les propriétés recherchées pour la microparticule. Lors de l'encapsulation, il est impossible de piéger la totalité de l'actif ; une quantité de matière active reste donc libre dans la solution de

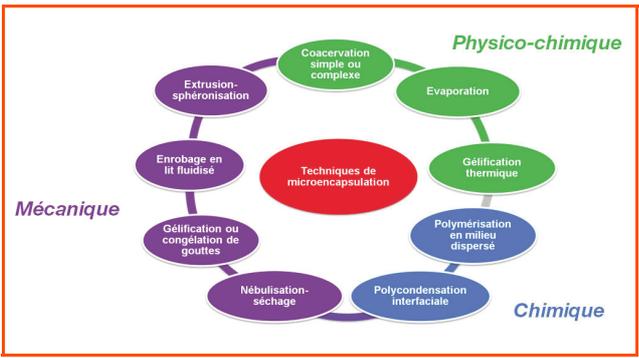


Figure 3 - Les trois grands types de procédés industriels de microencapsulation.

microcapsules. Les procédés peuvent être choisis en fonction de l'efficacité, du taux et du rendement d'encapsulation [5].

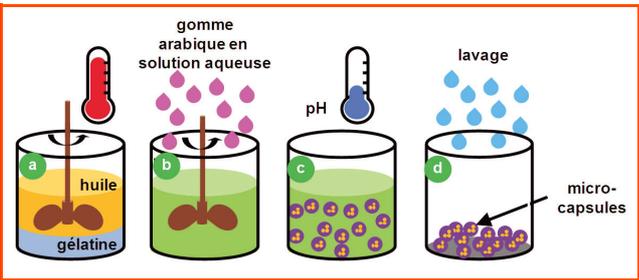


Figure 4 - Procédé de coacervation complexe de la gélatine et de la gomme arabique (neutralisation des charges entre les deux polymères) : a) dispersion de la gélatine dans l'huile, b) préparation de l'émulsion eau/huile, c) ajustement du pH et de la température, et d) isolation et lavage des microcapsules.

Formulation et propriétés physico-chimiques

Les matériaux d'encapsulation peuvent être des lipides, des cires minérales (glycérides, cires d'abeille, de carnauba ou de candelilla...) ou des polymères d'origine naturelle (gélatine, alginate de sodium, amidon...), hémisynthétique (dérivés de la cellulose...) ou synthétique (copolymères (méth)acryliques, polyoléfines, copolymères (acrylo)vinyliques, polycaprolactone...). Ils sont choisis selon l'application et ne doivent en aucun cas interagir avec l'actif. Porosité, épaisseur, diamètre, cristallinité et résistance mécanique des microparticules sont directement liés aux propriétés de la membrane. Plus le taux de cristallinité d'un polymère est élevé, plus la membrane qui en découle est imperméable. En revanche, la réticulation même faible d'un polymère initialement cristallin a globalement tendance à augmenter la perméabilité car elle empêche la formation de phases cristallines. L'épaisseur et la porosité de la membrane sont des caractéristiques déterminantes, de même que le caractère réticulé ou cristallin du polymère. Une membrane peu épaisse ou très poreuse est perméable. Pour une même épaisseur de membrane, les petites capsules seront moins poreuses que les grosses. Par ailleurs, les polymères de faible masse molaire augmentent la perméabilité et la porosité alors que ceux de forte masse molaire donnent une membrane plus épaisse et

moins perméable. Les groupements fonctionnels du polymère servent alors de barrières aux endroits où la membrane est plus fine. La résistance mécanique permet d'éviter la libération inopinée de l'actif et augmente avec l'épaisseur de la membrane. Elle peut également être améliorée par l'emploi d'un agent réticulant [2]. Il est aussi possible d'influer sur le profil de libération de la matière active en fonction de l'effet souhaité. Pour cela, l'utilisation de microsphères pourra être préférée aux microcapsules, ou encore des effets de type « explosion », « retardateur » ou « stationnaire » pourront être recherchés [1-2, 6-7].

La libération de l'actif microencapsulé dépend des conditions extérieures, des caractéristiques intrinsèques de la membrane polymère et de l'actif (voir tableau).

Caractéristiques externes	Caractéristiques intrinsèques de la membrane polymère	Caractéristiques intrinsèques de la phase interne
<ul style="list-style-type: none"> • Température • Humidité • Milieu extérieur (pH, enzyme) 	<ul style="list-style-type: none"> • Taille et épaisseur • Porosité • Structure chimique • Cristallinité • Propriétés mécaniques 	<ul style="list-style-type: none"> • Pression de vapeur • $T_{éb}$, T_f • Paramètres de solubilité

Les différents facteurs influençant la libération de la matière active [1].

Cette technologie est aujourd'hui souvent remise en cause par son coût relativement élevé, mais surtout car elle utilise de grandes quantités de solvants associés à certains procédés et d'agents réticulants plus ou moins toxiques. Dans un souci de développement durable, les recherches s'orientent désormais vers l'utilisation de solvants aqueux ou de fluides supercritiques et de polymères naturels.

Pour finir, quelques exemples parmi tant d'autres qui utilisent cette technologie : le carré Hermès « les flacons » est le premier tissu commercialisé contenant des microcapsules (plus d'un million) avec le parfum Calèche. L'adoucissant Cajoline® Caresse fleurie est à base de microparticules de type mélanine-formaldéhyde libérant le parfum par action mécanique. Le déodorant Rexona® ActivReserve® est composé de microcapsules à base de gélatine qui libèrent les parfums suite à des réactions entre la membrane et la sueur...

Pour en savoir plus

- [1] Richard J., Benoît J.-P., *Microencapsulation*, Techniques de l'Ingénieur, Traité génie des procédés, J 2 210, 2000.
- [2] Giraud S., *Microencapsulation d'un diisocyanate et d'un phosphate d'ammonium - Application : élaboration d'un système polyuréthane monocomposant à propriété retardatrice de flamme pour l'enduction textile*, Thèse, Université Lille 1, 2002, p. 233.
- [3] White M.A., The chemistry behind carbonless copy paper, *J. Chem. Ed.*, 1998, 75, p. 1119.
- [4] Euracli, société française spécialiste de la microencapsulation (www.euracli.fr/en/innovation.php).
- [5] Sansukcharearnpon A., Wanichwecharungruang S., Leepipatpaiboon N., Kercharoen T., Arayachukeat S., High loading fragrance encapsulation based on a polymer-blend: Preparation and release behavior, *Int. J. Pharm.*, 2010, 391, p. 267.
- [6] Vandamme T., Poncelet D., Subra-Paternault P., *Microencapsulation : des sciences aux technologies*, Lavoisier Tec & Doc, 2007.
- [7] Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S., Flavour encapsulation and controlled release, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2006, 41, p. 1.

Cette fiche a été préparée par **Bastien Hamounic** et **Florent Pinot**, étudiants en Master M2 Chimie et ingénierie de la formulation de Lille, encadrés par Jean-Marie Aubry, Loïc Leclercq et Véronique Rataj (auteur correspondant, veronique.rataj@univ-lille1.fr), Université Lille 1, bât. C6, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon, Véronique Nardello-Rataj et Michel Qarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).

