REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité :
GENIE DES PROCEDES PHARMACEUTIQUES

Evaluation des propriétés tensioactives des extraits d'une plante locale

Présenté par

RABEHI Nesrine

SOUIDI Rihab Wiam

Proposé et Dirigé par

Dr KHALLADI Razika

Pr CHIRIFI Hakima

Promotion 2021

Remerciements

Notre première gratitude va au tout-puissant ALLAH , le bon créateur, pour nous avoir donné la vie, la bénédicition et la force pour accomplir ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements tout particulièrement à notre encadreur Dr KHALLADI R. d'avoir accepté de nous encadré, nous la remercions pour sa disponibilité et son aide tout le long de ce modeste travail, ses bons conseils, ses immenses contributions, critiques constructives, patience et compréhension ainsi que notre Co-encadreur Pr. CHERIFI H . Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements aux égards de chacun des membres de jury, qui nous ont fait l'honneur par leur présence et pour avoir accepter d'examiner notre modeste travail et d'avoir eu l'amabilité de partager leurs connissances.

Nous remercions aussi le responsable et les membre des laboratoires du HALL Technologique

pour leur gentillesse et leurs soutiens.Nos pensées vont à tous les enseignants qui ont participé à notre formation.

Nous tenons à remercier profondément tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail

Dédicace

Je me dois d'avouer pleinement ma reconnaissance à toutes les

personnes qui m'ont soutenue durant mon parcours, qui ont su me hisser

vers le haut pour atteindre mon objectif. C'est avec amour, respect et

gratitude que je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents papa mechri et mamon fatma qui m'ont toujours encouragé, pour leurs sacrifices, leurs soutiens

et leurs précieux conseils durant toute ma vie. Que Dieu vous bénisse et vous garde en

bonne santé.

A mes chère sœurs rihab , naïma, hayam et djinan qui m'a toujours soutenue. A mes chers frères yasin et smail pour vos encouragements qui m'ont été

d'un grand soutien. Vous vous êtes montrés de bons conseils.

A ma toutes familles Rabehi et khalal et souidi à mon oncle, mes tantes, mes

cousines .

A mon binôme Rihab avec qui j'ai vécu des beaux moments au cours de cette année,

ainsi qu'à sa famille.

A mes chers amis fatima et khadra qui me rendent la vie plus belle,

sans exception.

A toute la promotion 2021

Nesrin

Dédicace

JE dédie ce modeste travail qui n'aurait pu aboutir et voir La lumière sans

l'aide de Dieu le tout puissant a :

Ma très chère et douce mère et mon père qui m'ont toujours Encouragées de

poursuivre mes études malgré les difficultés que j'ai Rencontrées, que Dieu les

gardes en bonne santé.

Merci ma mère, merci mon père

A mes très chères frères: Oussama. Ali.Ilyas.

A ma très chères sœurs: Nesrin.Sarah

A toute ma famille Souidi et Madhoui

A celle qui m'a beaucoup aidé pour la réalisation de ce mémoire :

Ma chère et mon binôme : Nesrin

A tous mes amis

Avec vous je passe des bons moments

A tous mes enseignants de l'école primaire jusqu' à l'université

A toute ma promotion 2021 sans exception.

Rihab

ملخص :

في هذا العمل ، تم استغلال نبات القراص الأرجواني الميت عن طريق استخراج الفاعل بالسطح وأيضًا عن طريق استخراج الزيت العطري. أنتج التقطير المائي زيتًا أساسيًا بنسبة 1.177٪ مع معامل انكسار 1.3343. يُظهر مستخلص الفاعل بالسطح الذي تم الحصول عليه قوى رغوة واستحلاب وإذابة كبيرة. تركيزه الميسلير الحرج يساوي 2.5 جم / لتر ، ويحقق توترًا سطحيًا يساوي 31.5 دينًا / سم. تم إثبات الطبيعة الأيونية للمستخلص. كانت نتيجة اختبار الاستحلاب مشجعة ، مع العلم أن مستخلصنا لم يتم تنقيته بعد. المستحلب المحضر مع هذا الفاعل بالسطح يكون مستقرًا بمرور الوقت ولطرد مركزي. تظهر قطرات موحدة ومتجانسة ذات حجم صغير جدًا.

الكلمات الدالة :

نبات القراص الأرجواني الميت ، الاستخلاص ، السطحي ، الزيت العطري ، المستحلب ، التقطير المائي.

Résumé :

Dans ce travail, le lamier pourpre a été exploité par l'extraction d'une substance tensioactive et aussi par l'extraction d'une huile essentielle. L'hydrodistillation a permet d'avoir un de 1.177% en huile essentielle dont l'indice de réfraction est 1.3343. L'extrait tensioactif obtenu présente des pouvoirs moussant, émulsifiant et solubilisant importants. Sa concentration micellaire critique est égale à 2.5g/l, et il permet d'atteindre une tension de surface égale à 31.5dyn/cm. La nature ionique de l'extrait a été démontrée. Le résultat du test d'émulsification s'est révélé encouragent, sachant que notre extrait n'est pas encore purifié. L'émulsion préparée avec ce tensioactif est stable dans le temps et à la centrifugation. Elle montre des gouttelettes de taille très petite uniforme et homogène.

Mots clès :

Lamier pourpre, Extraction, Tensioactif, Huile essentielle, émulsion, hydrodistillation.

Summary:

In this work, the purple dead nettle was exploited by the extraction of a surfactant and also by the extraction of an essential oil. Hydrodistillation yielded an essential oil of 1.177% with a refractive index of 1.3343. The surfactant extract obtained exhibits significant foaming, emulsifying and solubilizing powers. Its critical micellar concentration is equal to 2.5g / l, and it achieves a surface tension equal to 31.5dyn / cm. The ionic nature of the extract has been demonstrated. The result of the emulsification test was encouraging, knowing that our extract is not yet purified. The emulsion prepared with this surfactant is stable over time and to centrifugation. It shows uniform and homogeneous droplets of very small size.

Keywords :

Purple dead nettle, Extraction, Surfactant, Essential oil, emulsion, hydrodistillation

Liste des Abréviations et symboles

Abréviation	***Signification***
CMC	concentration micellaire critique
HLB	« Hydrophilic-Lipophilic-Balance »
HE	Huile essentiel
H2	hauteur de la mousse après 5min de repo
H1	hauteur de la mousse Just après agitation
nT’	indice de réfraction de référenc
nT	Indice de réfraction mesurée de l’HE à une température T°C
OMS	Organisation mondiale de la santé
pH	Potentiel d'Hydrogène
R	Rendement
TA	Tension actif
T	Température de mesure de l’indice de réfraction de l’HE
T’	température de référence °C
TS	Tension superficielle
UV	Ultraviolet

Unité	Signification
°C	Degré Celsius
µg	Microgramme
µm	Micromètre
µs	Microsiemens
cm	Centimètre
G	Gramme
h	Heurs
m	Mètre
min	Minute
ml	Millilitre
mm	Millimètre

Liste des figures

CHAPITRE I. GENERALITES SUR LE LAMIER POURPRE

Figure.I.1. Image de la partie aérienne du lamier pourpre……. …… ….03

Figure I.2. Image de quelques plantes de lamium [9]……..…...05

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS ET LES HUILES ESSENTIELLES

Figure II. 1: Schéma illustratifs d'un tensioactif…….. …09

Figure II.2 : Adsorption des molécules tensioactives sur l'interface air-eau……11

Figure II.3: La Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif [19]… 11

Figure II.4 : Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015 [23]…..13

Figure II.5 : Formation d'une émulsion **……. …….15**

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Figure III.1 : Plantes utilisées dans cette étude [**9]……. …….22**

Figure III.2 : Matière végétale séchée ……. ……..22

Figure III.3.Extraction des HE par méthode hydrodistilation ……. …23

Figure III.4.étape de séparation de l'huile essentielle……. …..23

Figure III.5.Phase organique récupéré avec chloroforme …….. ……24

Figure III .6 . Réfractomètre OPTECH …….. ……...25

Figure III.*7.* le spectre UV-Visible de l'huile essential HE……. …. ….*26*

Figure III.8. étape de l'extraction par macération du tensioactif…….. …27

Figure III.09. étape de filtration …….. ……. …...27

Figure III.10. Evaporation du solvant par rotavapor……..27

Figure III.11. précipité solide après l'évaporation du solvant …….28

Figure III.12. solution mère ou suspension de TA (l'extrait TA)…….…..28

Figure III. 13.Test de moussage ……. ……29

Figure.III.14. Stabilité de la mousse ……. …….29

Figure .III.15 . Mesure de la Tension superficielle……. ……31

Figure .III.16 .Variation de la Tension superficielle en fonction de la concentration en Tensioactif (T=25C°)……31

Figure .III.17. Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en Tensioactif (T=25C°)°)……..32

Figure III.18. Spectre UV-Visible de l'extrait TA(1.256g /l)……*33*

Figure III.19. Spectre infrarouge de l'extrait solide TA ……34

Figure. III.20. Test d'emulification …….36

Figure. III.21. Emulsion préparées…….....36

Figure.III.22. Observation microscopique d'une émulsion **……37**

Figure. III.23. Image de diffusion du colorant dans l'émulsion……38

Figure. III.24 . Stabilité a la centrifugation ……39

Liste Des Tableaux :

Tableau I.1. Classification de lamier ……	04
Tableau II.1: Différents types de tensioactifs anioniques ……..…	09
Tableau II. 2 : Relation entre la valeur HLB et le solubilité dans l'eau [24]……	12
Tableau II.3: Les fonctions des tensioactifs et leurs applications en cosmétique [8]…….	13
Tableau III.1 .Matériel et produit utilisés	21
Tableau III.2. Caractéristiques organoleptiques de l'HE	24
Tableau III.3.Valeurs de λmax du chloroforme	25
Tableau III .4. Valeurs de λmax de l'HE	26
Tableau III.5. Les bandes les plus intenses dans le spectre Infrarouge de TA	34

Sommaire

Dédicace	
Résumés (arabe, français et anglais).	
Abréviations .	
Liste des figures.	
Liste des tableaux.	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. GENERALITES SUR LE LAMIER POURPRE.	
I.1.Description du Lamier pourpre.	03
I.2.Origine du Lamier.	03
I.3. Nomenclature du Lamier.	04
I.4.Classification botanique.	04
I.5. Variétés ou espèces du lamier.	04
I.6.Composition chimique du lamier.	05
I.7.Usages et utilisations du lamier.	05
I.8Travaux effectués sur l'huile essentielle du Lamium.	06
CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS ET LES HUILES ESSENTIELLES	
II.1 Définition.	***09***
II.2 Classification des tensioactifs.	*09*
II.2.1 Tensioactifs anioniques :	***09***
II.2.2 Tensioactifs cationiques :	***10***
II. 2.3 Tensioactifs amphotères :	***10***
II. 2.4 Tensioactifs non-ioniques :	***10***
II.3 Propriétés des agents tensioactifs :.	***11***
II.3.1 Adsorption aux interfaces	***11***
II.3.2 Auto-agrégation ou micellisation	***11***
II.3.3 Solubilité .	***12***
II.4 Domaines d'application des tensioactifs	***13***
II.4.1 Domaine cosmétique .	***13***
II.4.2 Domaine pharmaceutique	***14***
II.4.3 Autres application industrielles	***14***
II.5. Pouvoirs des tensioactifs dans les formulations pharmaceutiques [12]	***15***
II.5.1. Le pouvoir émulsifiant	***15***
II.5.2. Le pouvoir mouillant	***15***
II.5.3.Le pouvoir dispersant	***15***
II.5.4.Le pouvoir moussant	***15***
II.6.Les tensioactifs naturels d'origine végétale	***16***

LES HUILES ESSENTIELLES	
II.7.Les huiles essentielles.	**16**
II.7 .1.Définition des huiles essentielles	16
II.7.2.Méthodes d'extraction des huiles essentielles	17
II.8 Les méthodes conventionnelles d'extraction	17
II.8.1. Entrainement à la vapeur d'eau	17
II.8.2. Hydrodistillation simple	18
II. 8.3. Distillation à vapeur saturée	18
II.9. Les méthodes innovantes d'extraction	18
II.9.1. Extraction par les gaz supercritiques	18
II.9.2. Extraction assistée par micro-ondes	19
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE	
III.1. Démarche expérimentale …	21
III.2. Matériels et produits utilisés	21
III.3. Matériel végétal.	22
III.3.1. Préparation de la matière végétale.	22
III.4.Extraction par hydrodistilation d'une huile essentiel.	22
III.4.1.Protocol d'extraction de l' HE.	22
III.4.2. Calcul du rendement d'extraction de HE.	24
III.5.Caractérisation des extraits HE.	24
III. 5.1.Caractéristique organoleptique .	24
III.5.2. Indice de réfraction .	24
III.5.3.Analyse par UV-visible de l'huile essentiel.	25
III.6. Extraction d'un substance tension active .	26
III.6.1 . Protocol expérimentale.	26
III.6.2. Rendement d'extraction du tensioactif.	28
III.7.Caractérisation du extrait TA.	29
III.7.1. Test de moussage.	29
III.7.2.Stabilité de la mousse.	29
III .7.3. Tension superficielle.	30
III.7.3.1. Principe et méthode .	30
III.7.3.2. Résultats.	31
III.7.4. Conductivité électrique .	32
III.7.5. Mesure de pH .	33
III.8.Analyse spectroscopiques.	33
III. 8.1.Spectrométrie UV-visible.	33
III.8.2. Spectrométrie Infrarouge	33
III.9.Formulation d'émulsion.	35
III.9.1. Test d'émulsification.	35
III .9.2.Examen macroscopique.	35
III .9.3 **.** Examen microscopique.	36

III.9.4.Détermination du type de l'émulsion E /H ou H /E	37
III.9.5. Stabilité a la centrifugation	38
Conclusion générale.	41
Références bibliographiques	

Introduction Générale

Introduction générale

Des plantes ayant des propriétés médicamenteuses peuvent avoir également des usages alimentaires ou condimentaires ou encore servir à la préparation de boisson hygiénique [1]. Selon les données de l'OMS, dans le monde 14 à 28 % des plantes sont répertoriées comme ayant un usage médicinal [2].

Des enquêtes réalisées au début du XXIe siècle révèlent que 3 à 5 % des patients des pays occidentaux, 80 % des populations rurales des pays en développement et 85 % des populations au sud du Sahara utilisent les plantes médicinales comme principal traitement [3].

Ces dernières années, la recherche de biomolécules actives extraites des plantes est un thème qui suscite un intérêt croissant des grandes firmes de l'industrie chimique. En effet, les laboratoires cosmétiques et pharmaceutiques proposent continuellement de nouvelles molécules ayant des activités physico chimiques ou biologiques, et les incorporent dans l'élaboration de nouveaux composés actifs dotés du logo « Bio » ou « naturel ».

Les biomolécules actives issues des plantes appartiennent majoritairement aux métabolites secondaires tels que les saponines qui sont des tensioactifs naturels, les huiles essentiels et les polyphénols.

Les tensioactifs synthétiques sont fortement utilisés dans de nombreuses industries (détergents, cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaire,..). Ils sont majoritairement issus de la pétrochimie (75-80%). Ces molécules sont très utilisées pour stabiliser les formulations d'émulsions et solubiliser les molécules hydrophobes ou hydrophiles dans un milieu aqueux ou organique respectivement.

Ce travail de master s'inscrit dans le but de répondre aux exigences de la chimie verte : utilisation de produits naturels biodégradables et diminuer la consommation de produits nuisibles à l'environnement, et la substitution des matières premières fossiles par des sources renouvelables parmi lesquelles figurent prioritairement les plantes.

Dans cette étude, le *lamier pourpre*, une plante sauvage très abondante dans la wilaya de Médéa est utilisée pour l'extraction d'un tensioactif naturel et aussi l'extraction de l'huile essentielle. Plusieurs études étrangères ont exploitées la composition de l'huile essentielle de cette plante, cependant nous n'avons rien trouvé sur l'extraction des tensioactifs.

Le présent manuscrit est organisé en trois chapitres :

- Dans le premier, l'Ortie rouge ou Lamier pourpre (*Lamium purpureum*) est présenté avec les différentes variétés de l'ortie ainsi que ses propriétés et usages.
- Dans le deuxième, des notions générales sur les tensioactifs, les huiles essentielles et la formulation des émulsions sont données avec les caractéristiques et les propriétés de chaque famille.

- Le troisième chapitre regroupe l'essentiel du travail expérimental réalisé en présentant le matériel et les méthodes d'extraction et d'analyse réalisées ainsi que les résultats obtenus.
- A la fin une conclusion générale clôture ce manuscrit adjointe à des perspectives.

Chapitre I

Généralités sur le lamier pourpre

I.1.Description du Lamier pourpre:

Le lamier pourpre ou ortie rouge (Lamium purpureum var. purpureum) est une variété de plantes de la famille des Lamiaceae très commune en Europe, et considérée comme une mauvaise herbe. Elle est annuelle. La plante développe une tige traçante enracinée, qui se développe au fur et à mesure de de la saison. De cette tige partent des tiges dressées (dépassant rarement 20 cm de haut) qui fleurissent sur leur partie supérieure. Les feuilles sont dentelées et velues. On peut noter une ressemblance avec l'ortie. Cependant, elle n'est jamais urticante. Verte en bas de la tige, elle prend une couleur pourpre très prononcée dans la partie supérieure de la plante, mettant en valeur les fleurs.



I.1.Image de la partie aérienne du lamier pourpre

Les graines de lamier pourpre se sèment de préférence au printemps ou en automne. Les graines préféreront des températures comprises entre 17 et 20C°. Vous pouvez les semer en extérieur ou sous abri correctement ventilé. Elles lèveront entre 30 et 60 jours plus tard, selon les conditions [5].

Le Lamier pourpre est facile à reconnaître. Tout d'abord, lorsque vous cassez une tige et en regardez la section, celle-ci est carrée. Ensuite, cette plante est aromatique. Ce qui signifie que si on froisse son feuillage, il se dégage une odeur poivrée. Vous pouvez la retrouver au milieu de votre potager fleurissant au mois de mars. Elle possède des fleurs roses à violettes, de formes étranges. Les fleurs sont verticillées sur les parties supérieures des tiges.[6,7]

I.2.Origine du Lamier:

Au sein de la famille des Lamiacées, le genre Lamium est herbacé et possède des annuelles, comprenant environ 40 espèces trouvées dans les régions tempérées et subtropicales d'Afrique, d'Asie et européens surtout Europe à l'ouest de l'Asie. [8]

I.3. Nomenclature du Lamier:

Le Nom scientifique est: Lamium purpureum [8]. Mais, ils existe des noms vernaculaires du lamium pourpre, parmi eux on cite.[9]

- **En Arabe :** sikiyn mayit al'arjiwanii سكين ميت الأرجواني
- **En Français :** Ortie rouge, lamier pourpre
- **En anglais :** purple dead knife , purple dead nettle

I.4.Classification botanique:

La classification de cette plante est décrite dans le tableau suivant.

Tableau I.1 : Classification du Lamier [9]

Règne	*Plantae*
Sous-règne	*Tracheobionta*
Division	*Magnoliophyta*
Classe	*Magnoliopsida*
Sous-classe	*Asteridae*
Ordre	*Lamiales*
Famille	*Lamiaceae*
Genre	*Lamium*
Espèce	*Lamium purpureum*

I.5. Variétés ou espèces du lamier :

Les lamiers rassemblent 40 à 50 espèces, dont la fameuse ortie blanche, Lamium album, ou fausse ortie, et certaines sont cultivées en tant que plantes ornementales dans les jardins [9].



(a) lamier jaune



(b) lamier blanc



(c) lamier amplexicaule



(d)lamier pourpre



(e) lamier maculé

Figure I.2.Image de quelques variétés de lamium [9]

I.6.Composition chimique du lamier

La première de toutes les « mauvaises herbes » si bonne pour la santé est, sans conteste, l'ortie qui « nettoie, assainit et dissout », aussi bien par voies interne qu'externe, et de toutes les manières possibles, sous forme d'infusion ou de décoction, d'extrait fluide, de suc, de sirop, etc...

L'ortie rouge (lamier) contient près de 40% de protéines en poids sec et recèle une immense richesse en : fibres, chlorophylle, bêtacarotène et en vitamines du groupe B, et notamment la B2, la B5 et la B9. Certaines études montrant l'isolement de composés phénoliques et terpénoïdes sont rapportées. Cette plante a également une forte teneur en minéraux, tels que : fer, zinc, silice, magnésium, calcium, potassium, et manganèse. [4]

I.7.Usages et utilisations du lamier

- En tant que tonique général, elle stimule le métabolisme, revitalise l'organisme, remonte le moral et donne de l'énergie.

- Elle soutient activement les traitements naturels cas de : fatigue chronique, convalescence, grossesse, allaitement, et troubles métaboliques comme l'hypoglycémie ou le diabète.

C'est également un tonique du système urinaire, qui s'indique aussi bien dans les calculs rénaux, la cystite chronique, l'incontinence, et même les néphrites.

- En favorisant l'excrétion d'acide urique, elle facilite la guérison de la goutte, de l'eczéma, des éruptions cutanées ou des calculs.
- Parce qu'elle est alcalinisante en plus d'être drainante, l'ortie est d'une grande aide pour éliminer : l'eczéma infantile ou nerveux, l'acné, les éruptions cutanées, le psoriasis. et les ulcères suintants et dermatoses.
- En outre, elle revitalise les ongles et les cheveux.
- L'ortie rouge a aussi un effet marqué sur le système digestif et apporte une assistance dans les cas de perte d'endurance ou de poids.
- Une autre grande application traditionnelle de l'ortie est la protection pulmonaire où elle concourt à traiter la bronchite, l'asthme bronchique ou allergique et le rhume des foins.
- Les jeunes pousses feuillées et les têtes fleuries du Lamier pourpre peuvent être consommées crues ou cuites (beignets, omelettes). Ajoutées aux salades, leur saveur peu prononcée (goût de champignon) est agréable mais moins que celle de l'ortie. Les feuilles forment un bon légume à cuire, utilisé notamment en soupe. [6]

I.8. Travaux effectués sur l'huile essentielle du Lamium

Considérant que l'importance thérapeutique des espèces de Lamiacées repose principalement sur leurs huiles essentielles, les plantes de genre Lamium de la sous-famille des Lamioideae possède un petit nombre d'huiles essentielles. Les rendements des huiles essentielles extraites de ses fleurs fraîches sont entre 0,01 et 0,31 %. De nombreux auteurs ont étudié la composition aromatique des espèces de Lamium. Cependant, les composants volatils de seulement certaines espèces ont été bien étudiés jusqu'à présent, sur les 25 espèces de Lamium qui sont acceptés. Diverses études ont démontré que les activités biologiques et chimiques des huiles essentielles des Lamiacées, non seulement variées au sein de l'espèce et de ses variétés mais même en fonction des différentes régions agro-climatiques et géographiques. De telles variations dans la composition des huiles essentielles peuvent être essentiellement liées à la génétique ainsi qu'aux facteurs environnementaux qui définissent également les expressions génétiques et influencent ainsi la composition chimique des

huiles. Une étude d'Alipieva et al. menée sur les huiles essentielles de quatre espèces de Lamium de Bulgarie (à savoir, L. album, L. purpureum, L. garganicum et L. maculatum fleurs) collectés de neuf populations naturelles ont été analysées en utilisant la GC-MS. Les profils de tous les échantillons ont montré une variation quantitative et qualitative de la composition de l'huile des plantes obtenues à partir de différents endroits. Par exemple, l'hexahydrofarnésyle de l'acétone a été observée chez L. maculatum (au mont Losen : 1,9 % tandis qu'à Ljaskovetz : 1,2 %). et pour le L. purpureum (chez Vlado Trichkov : 1 %) et L. album (chez Vlado Trichkov : 0,2 %). De plus, l'étude de Flamini et al a montré que la composition des huiles essentielles varie, dans différents organes de Lamier. [10]

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs et les huiles essentielle

II.1.Définition :

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ce sont des molécules amphiphiles (Figure1.1) présentant deux parties, l'une lipophile et apolaire qui attire les matières grasses et l'autre hydrophile et polaire miscible dans l'eau [11].

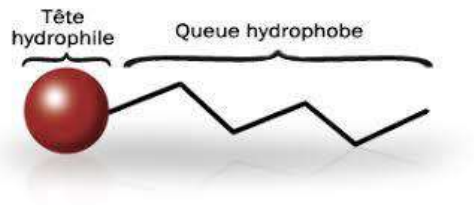


Figure II.1 : Schéma illustratif d'un tensioactif

II.2 Classification des tensioactifs :

La partie hydrophile d'un tensioactif peut porter une charge négative ou positive ou à la fois positive et négative, ou aucune charge. De ce fait, une classification simple des agents de surface basée sur la nature du groupe hydrophile est couramment utilisée. Quatre classes de tensioactifs peuvent être distinguées, à savoir : anionique, cationique, amphotère et non-ionique [12].

II.2.1 Tensioactifs anioniques :

La partie hydrophile est chargée négativement. Et les groupements hydrophiles les plus couramment utilisés sont les carboxylates, les sulfates, les sulfonates et les phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux agents de surface anioniques selon le type de tête hydrophile (tableau II.1).

Tableau II.1: Différents types de tensioactifs anioniques [12]

Groupes hydrophiles	Formules générale
Carboxylates	$C_nH_{2n+1}COO^-Na^+$
Sulfates	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$
Sulfonates	$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$
Phosphates	$C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-Na^+$

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaires sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées [12]

II.2.2 Tensioactifs cationiques :

Ce sont des tensioactifs qui libèrent une charge positive en solution aqueuse. Les plus courants sont les composés d'ammoniums quaternaires les amines grasses à longue chaîne et les imidazolines. Ils sont généralement stables aux variations de pH et ont la capacité de tuer les micro-organismes ou au moins de retarder leur croissance. Ils sont compatibles avec les sels inorganiques alcalins et les non-ioniques et sont utilisés avec eux dans les agents de nettoyage pour détergents destinés au lavage de la vaisselle. Ils sont également utilisés en tant que revitalisants pour les cheveux, car ils s'adsorbent sur ces derniers en leur conférant douceur et propriétés antistatiques [13].

II.2.3 Tensioactifs amphotères :

Ce sont des tensioactifs qui ont à la fois un groupe fonctionnel anionique et un autre cationique, ils présentent une charge variable du positif au zwitterionique en passant par le négatif en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent. Grâce à leurs capacité à supporter des charges positives et négatives ils ont généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques.

Les tensioactifs amphotères sont utilisés dans des formulations contenant des tensioactifs anioniques ou non ioniques pour modifier la solubilité, la taille des micelles, la stabilité des mousses et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et émulsions [14].

II.2.4 Tensioactifs non-ioniques :

Les tensioactifs non-ioniques comportent une partie hydrophile non chargée, les groupements hydrophiles les plus courants sont le groupement hydroxyle (ROH), le groupement éther (R-OR') et ester (R-CO-O-R'). Les propriétés de solubilisation dans l'eau d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe éther sont faibles comparées aux sulfates ou sulfonates [15].

II.3 Propriétés des agents tensioactifs :

Le comportement des tensioactifs est déterminant pour la formulation de produits liquides et solides et pour leurs modes d'action [16]

II.3.1 Adsorption aux interfaces :

Les tensioactifs possèdent la capacité de diminuer la tension superficielle. En effet, lorsque l'on introduit des tensioactifs dans une solution, ils se dirigent spontanément à la surface de celle-ci (Figure II.2). Les molécules d'eau se retrouvent donc en contact avec les parties hydrophiles des molécules de tensioactifs et les molécules composant l'air sont quant à elles en contact avec les parties lipophiles des tensioactifs. Les forces exercées sur les molécules de tensioactifs à la surface sont alors beaucoup moins importantes, ce qui a pour effet de diminuer la tension superficielle. [17]

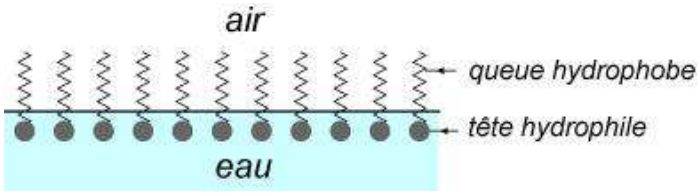


Figure II.2 : Adsorption des molécules tensioactives sur l'interface air-eau

II.3.2 Auto-agrégation ou micellisation :

Lorsque l'interface est saturée et qu'une certaine concentration est atteinte (Figure II.3), les tensioactifs en solution forment des agrégats ou des amas moléculaires auto-assemblés appelés micelles. La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration où les tensioactifs commencent à former des micelles, les groupements hydrophiles sont en contact avec l'eau et les chaines hydrophobes forment le cœur des micelles.[18].

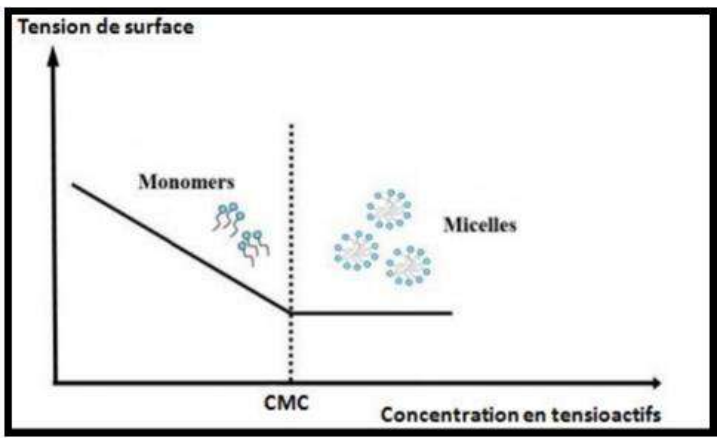


Figure II.3: La Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif [19]

La micellisation engendre un phénomène appelé solubilisation qui se produit dans une solution thermodynamiquement stable où les substances hydrophobes se dissolvent dans les groupements lipophiles à l'intérieur des micelles. Le potentiel de solubilisation d'un tensioactif varie en fonction de plusieurs facteurs tels que la structure des micelles, l'ajout de sels inorganiques et la température [18].

II.3.3 Solubilité :

La solubilité d'un tensioactif dépend principalement de l'équilibre entre ses parties hydrophile et lipophile qualifié par Griffin (Griffin, 1949) de « Hydrophilic-Lipophilic-Balance » (HLB) ; lorsque la partie hydrophobe devient plus grande ou la partie hydrophile devient plus petite ou moins polaire, la solubilité du tensioactif dans l'eau diminue tandis que sa solubilité dans l'huile augmente (**Tableau II.2)**. Inversement, diminuer la longueur de la chaine ou augmenter la taille ou la polarité du groupe polaire augmente la solubilité du tensioactif dans l'eau.[20]

Tableau II.2 : Relation entre la valeur HLB et la solubilité dans l'eau **[24].**

HLB	Solubilité dans l'eau	Propriétés
< 1	Insolubles (ou solubles dans l'huile)	Produits non tensioactifs
2-3	Insolubles (ou solubles dans l'huile)	Antimousants
4-6	Grossièrement dispersibles	Emulsifiants eau dans l'huile
7-9	Dispersion laiteuse	Mouillants
10-12	Dispersion translucide	Emulsifiants huile dans eau
13-15	Solubles	Détergents
15-20	Solubles	Solubilisants

La plupart des tensioactifs sont pratiquement insolubles dans l'eau à une température voisine de 0°C, la solubilité augmente généralement avec la température et devient significative au-dessus d'une température spécifique appelée température ou point de Krafft, où la solubilité du tensioactifs devient égale à sa concentration micellaire critique [15]. La solubilité de certains tensioactifs non ioniques en particulier ceux contenant des groupes oxyéthylène est considérablement réduite à haute température. Pour une concentration donnée en tensioactifs non ioniques il existe une température à laquelle la solution devient trouble, elle est appelée la température ou point de trouble [20].

II.4 Domaines d'application des tensioactifs :

Les tensioactifs jouent un rôle important dans des domaines divers (pétrochimie, alimentaire, métallurgie, pharmacie, médecine, cosmétiques, l'industrie minière, …) leurs propriétés leurs confèrent diverses fonctions (tableau II.3) selon le type d'interfaces.[21]

Tableau II.3 : Les fonctions des tensioactifs et leurs applications en cosmétique [8]

Interface	***Fonction***	***Application en cosmétique***
Eau/Air	Moussant	Shampoings, nettoyant pour le visage, savon
Eau/huile	Emulsifiant	Lotion, crèmes
Solide /Air	Humidifiant	Tonifiant pour la peau Lotion de beauté
Solide/huile	Propriétés antiseptiques	Après shampoings

II.4.1 Domaine cosmétique :

Les tensioactifs utilisés dans les formulations cosmétiques ne doivent pas être irritants, ni sensibilisants et ne produisent pas d'allergies, l'utilisation de tensioactifs polymères et d'autres matériaux d'origine naturelle ont été introduits ces dernières années car ils minimisent les risques médicaux et ils sont plus surs pour les formulations. Les tensioactifs synthétiques anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques sont également utilisés (Figure II.4). Ces derniers ont un faible potentiel de sensibilisation de la peau, d'où, ils sont les émulsifiants les plus largement utilisés dans les cosmétiques, [22]

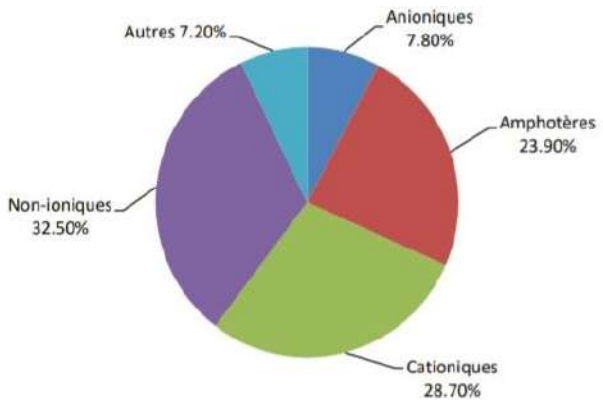


Figure II.4: Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015 [23]

En cosmétique les tensioactifs sont classés selon leurs fonctions c'est-à-dire détergent, humidifiant, émulsionnant, solubilisant, moussants, ces pouvoirs sont directement en relation avec le HLB des molécules (voir Tableau II.3) [24].

II.4.2 Domaine pharmaceutique :

Le nombre total de tensioactifs disponibles dans le monde est vraiment vaste mais le nombre utilisé dans le domaine pharmaceutique est très faible.

Les tensioactifs non-ioniques sont les plus largement utilisés pour les émulsions et les suspensions pharmaceutiques en raison de leur capacité à solubiliser des substances peu solubles et de leur faible toxicité, cependant ils peuvent diminuer l'activité antimicrobienne de certains conservateurs. Les principaux groupes utilisés sont les dérivés des polyols et les polyoxyéthylène. Les tensioactifs anioniques sont reconnus comme de puissants irritants pour la peau tant dis que les tensioactifs cationiques présentent une irritation pour la peau plus faible mais avec une plus grande cytotoxicité.[25]

Les principales classes de tensioactifs anioniques utilisés dans ce domaine sont ceux contenant des groupements hydrophiles carboxylates, sulfates et sulfonates. Les stéarates sont sans doute les émulsifiants les plus largement utilisés dans les émulsions huile dans l'eau, le monostéarate d'aluminium est utilisé comme émulsifiant dans les crèmes et dans les suspensions injectables huileuses.

Les tensioactifs cationiques sont très importants dans le domaine pharmaceutique en raison de leurs propriétés bactéricides ils sont utilisés sur la peau notamment pour le nettoyage des plaies et des brulures et ils peuvent être utilisés comme agents conservateurs. Les principaux tensioactifs cationiques utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires [25].

II.4.3 Autres applications industrielles :

Les tensioactifs peuvent être utilisés avantageusement dans la production et la transformation d'aliments, de produits agrochimiques, dans l'industrie pétrolière où ils sont utilisés à divers stades comme la récupération assistée qui consiste à utiliser une microémulsion pour améliorer le taux de récupération dans les gisements ou encore comme le traitement des eaux d'injection par des inhibiteurs de corrosion. On les retrouve aussi dans les industries du plastique favorisant la polymérisation et permettant la mise en émulsion ou en suspension de divers constituants des peintures tels que les solvants, résines, pigments. On les trouve également dans un large éventail de systèmes biologiques et d'applications

médicales, de techniques de dépollution des sols et d'autres applications liées à l'environnement, à la santé et à la sécurité [24].

II.5. Pouvoirs des tensioactifs dans les formulations pharmaceutiques [12]

En pratique, on trouve les tensioactifs dans les nettoyants ménagers, les lessives et les cosmétiques. En pharmacie galénique, ils sont employés comme émulsionnants, agents de suspension, solubilisant, mouillants, moussants ou détergents.

II.5.1. Le pouvoir émulsifiant

La préparation et la stabilisation d'émulsions requiert la présence d'un ou plusieurs composés tensioactifs. Les émulsions sont des systèmes dispersés de stabilité limitée ou thermodynamiquement instables formés de deux liquides non miscibles, l'un étant dispersé sous forme de globules de l'ordre du micron dans l'autre grâce à la présence de tensioactifs (figure II.5). Les émulsions sont des préparations généralement liquides, destinées à être administrées telles quelles ou à être utilisées comme excipient.

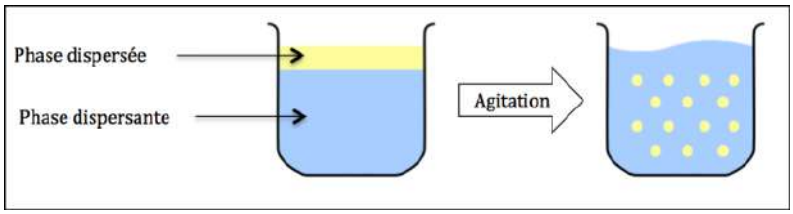


Figure II.5 : Formation d'une émulsion.

II.5.2. Le pouvoir mouillant :

L'action mouillage se définit par la faculté d'étalement du liquide sur un substrat donné et par son pouvoir de pénétration dans les pores. Celle-ci est très importante dans les formes galéniques solides, dans lesquelles l'adsorption du tensioactif sur la surface des particules hydrophobes facilitera leur mobilité et augmentera la vitesse de désagrégation et libérera de ce fait les principes actifs.

II.5.3.Le pouvoir dispersant

Cette propriété est utilisée généralement pour préparer des suspensions.

II.5.4.Le pouvoir moussant

La formation de mousse est liée à la réduction de la tension superficielle et à la formation d'une pellicule de tensioactifs adsorbés à la surface des bulles de gaz dispersé. Cette activité est généralement associée à l'action nettoyante des savons et shampoings.

II.6.Les tensioactifs naturels d'origine végétale

Ils sont des molécules provenant directement de sources naturelles. Ils peuvent être d'origine animale, végétale ou bactérienne et sont obtenus par un procédé d'extraction, de précipitation ou de distillation qui n'introduisent pas de pollution.

Les tensioactifs d'origine végétale ont connu une forte croissance ces dernières années. Ils représentent aujourd'hui 25 à 30% des tensioactifs utilisés. On cite la lécithine extraite du soja et les saponines, ces dernières ont montré une excellente capacité de solubilisation vis-à-vis du cholestérol.

Autre tensioactifs considérés comme étant naturels, ceux issus de l'oléochimie dont les alcools gras qui représente 80 % de la production, les amines grasses et les acides gras. Parmi les tensioactifs issus des acides gras; les esters de glycérol et poly-glycérols résultant de la réaction entre une molécule de glycérol ou poly-glycérol et une molécule d'acide gras. Les poly-glycérols proviennent de la condensation du glycérol sur lui-même en milieu acide. Ces esters sont des bases importantes pour la formulation de crèmes en cosmétique et en pharmacie, en effet, elles s'émulsionnent avec grande facilité.

Dans cette étude l'extraction d'une substance tensioactive est réalisée sur le lamier pourpre. De plus, pour mieux investiguer les biomolécules active ou bien les métabolites secondaires présents dans cette plante, on s'est proposé d'essayer d'extraire l'huile essentielle de la partie aérienne.

II.7.LES HUILES ESSENTIELLES

II.7.1.Définition des huiles essentielles:

Selon la Commission de la Pharmacopée Européenne (01-2008 : 2098) : une huile essentielle est un « produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage. L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition» [27, 28].

Le terme « huile » s'explique par la propriété que présentent ses composés de se solubiliser dans les graisses et par leur caractère hydrophobe. Le terme « essentielle » fait référence au parfum, à l'odeur plus ou moins forte dégagée par la plante et au fait qu'elles soient

inflammables [29]. Plusieurs termes sont utilisés dans la pratique courante des différents procédés d'extraction des huiles essentielle, parmi eux on cite :

1) Concrète: extrait à odeur caractéristique, obtenu à partir d'une matière première fraîche d'origine végétale, par extraction au moyen d'un solvant non aqueux suivie d'une élimination de ce solvant par un procédé physique.

2) Résinoïdes : extrait à odeur caractéristique, obtenu à partir de matière première sèche d'origine végétale, par extraction à l'aide d'un solvant non aqueux, suivie de l'élimination de ce solvant par un procédé physique.

3) Pommade florale : corps gras parfumé obtenu à partir de fleurs soit par « enfleurage à froid » soit par « enfleurage à chaud ».

4) Absolue: produit ayant une odeur caractéristique, obtenu à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou d'un résinoïde par l'extraction à l'éthanol à température ambiante. La solution éthanolique obtenue est généralement refroidie et filtrée dans le but de supprimer les cires ; l'éthanol est ensuite éliminé par distillation.

5) Eau florale : obtenue lors de la distillation des plantes par condensation de la vapeur d'eau chargée d'huile essentielle, et séparation des deux phases obtenues en HE et eau florale moins concentrée en composés odorants.

6) Hydrolat : résulte de la macération d'une plante dans l'eau. [30]

II.7.2.Méthodes d'extraction des huiles essentielles:

Plusieurs méthodes sont connues pour extraire les essences aromatiques des végétaux. Les principales méthodes d'extraction sont basées sur l'entraînement à la vapeur d'eau, la solubilité et la volatilité. Chacune d'elles donne une image différente de la composition de l'huile essentielle du produit.

Le choix de la méthode la mieux adaptée à l'extraction de l'huile essentielle d'un végétal se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire et de l'usage de l'extrait [31].

II.8 Les méthodes conventionnelles d'extraction:

II.8.1. Entrainement à la vapeur d'eau:

Il existe trois méthodes de distillation qui repose sur le principe d'entraînement des constituants volatils du matériel végétal par la vapeur d'eau : l'hydrodistillation, la distillation à la vapeur saturée et l'hydrodiffusion.

La différence entre ces trois modes réside dans le degré de contact entre l'eau liquide et le matériel végétal [32].

II.8.2. Hydrodistillation simple:

L'extraction par hydrodistillation est traditionnellement la plus couramment utilisée (environ 80% des cas) car elle est la plus économique [20]. Elle consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter (intact ou éventuellement broyé) dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité.

II. 8.3. Distillation à vapeur saturée:

L'entrainement à la vapeur d'eau pure est le procédé qui donne les meilleures garanties de qualité. Dans ce procédé, le végétal n'est pas en contact avec l'eau : la vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées [26]. La vapeur fait éclater les cellules à essence. Les molécules aromatiques sont captées par la vapeur qui se charge de molécules volatiles. A la sortie de la cuve, la vapeur s'est combinée aux HE. La condensation et le refroidissement s'effectuent dans un serpentin. A la sortie du serpentin, un essencier recueille la vapeur refroidie et revenue à l'état d'eau et l'HE. La différence de densité entre les deux liquides facilite la séparation de cette dernière qui, à quelque exception près, est plus légère que l'eau [34].

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile issue de l'hydro diffusion, qui consiste à pulser de la vapeur d'eau à très faible pression à travers la masse végétale, du haut vers le bas [35]. La condensation du mélange de vapeur contenant l'huile se produit sous la grille retenant la matière végétale. L'avantage de cette méthode est d'être plus rapide donc moins dommageable pour les composés volatils. De plus, l'hydro diffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur.[36].

II.9. Les méthodes innovantes d'extraction:

II.9.1. Extraction par les gaz supercritiques:

Les fluides supercritiques peuvent être définis comme toute substance se trouvant dans des conditions de température et de pression supérieures à sa température critique et sa pression

critique. Ils possèdent certaines propriétés physico-chimiques typiques des gaz, et d'autres proches de celles des liquides.

Les propriétés du dioxyde de carbone en font le fluide le plus utilisé car remplissent toutes les conditions nécessaires à une utilisation en extraction en phase supercritique. Le CO_2 est inerte, non toxique et accessible à un prix raisonnable pour un degré de pureté élevé. De plus, il est gazeux à température ambiante, ce qui facilite la récupération de l'extrait final en ne laissant aucun résidu toxique [37].

Le dioxyde de carbone est liquéfié par refroidissement et comprimé à la pression d'extraction choisie. Il est ensuite injecté dans l'extracteur contenant le matériel végétal, puis le liquide se détend pour se convertir à l'état gazeux pour être conduit vers un séparateur où il sera séparé en extrait et en solvant.

II.9.2. Extraction assistée par micro-ondes:

Cette méthode consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant organique. Les parties du végétal les plus riches en eau, comme les vacuoles, absorbent les ondes puis les convertissent en chaleur, engendrant une augmentation rapide et soudaine de la température au sein de ces structures. Ces dernières éclatent sous la pression régnant dans l'extracteur, libérant ainsi les molécules olfactives. Puis les vapeurs d'eau entrainent l'HE. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation de façon continue du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, et le retour de l'excès d'eau à l'intérieur du ballon afin de maintenir le taux d'humidité propre au matériel végétal.

Pour les plantes aromatiques, après seulement 30 minutes d'extraction, les rendements en huiles essentielles obtenus sont identiques à ceux obtenus après 6 heures d'hydrodistillation [38].

Chapitre III :

Partie Expérimentale

III.1. Démarche expérimentale

Cette étude a pour objectif l'extraction d'une substance présentant des propriétés tensioactives à partir d'une plante sauvage abondamment présente dans la wilaya de Médéa. Il s'agit de la plante nommée lamier pourpre. Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire Chimie2 du Hall Technologique de l'Université de Médéa.

De plus, et en vue d'exploiter au mieux les bienfaits du lamier, on s'est proposé d'essayer d'extraire l'huile essentielle de la partie aérienne de cette plante. Mais malheureusement vu la volatilité de cette huile et la petite quantité extraite, il a été difficile de l'examiner par plusieurs méthodes d'analyses.

La partie expérimentale est structurée comme suit :

- Extraction des huiles essentielles et caractérisation
- Extraction des tensions actives et caractérisation
- essai de formulation d'une émulsion simple et caractérisation

III.2. Matériels et produits utilisés

Le matériel et les produits utilisés au cours de ce travail, sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Matériels et produits utilisés

Matériels et appareils	Produits
Agitateur et barreau magnétique	Méthanol SIGMA ALDRICH
spectrophotomètre UV-vis Cintra 303 Shimadzu-1240.	chloroforme FLUKA purté :>99% GC (chloroforme+ éthanol)
pH- mètre (Selecta P)	Liquide paraffine densité à 25°C : 0.845÷0.905
Conductimètre (Selecta P)	Eau distillé
Tensiomètre Du Nouy	Bleu de méthylène1g /l colorant
Vortex	
Rotavapour	
Ampoule à décanter	
Infrarouge BRUKER (THONSOR II)	
Réfractomètre	
Etuve	
Microscope micros AUSTRIA	
Centrifugeuse EBA20	

III.3. Matériel végétal :

Notre étude expérimentale porte sur l'utilisation d'une espèce végétale à savoir : le lamium pourpre (Figure III.1).




Figure III.1 : Plantes utilisées dans cette étude

III.3.1. Préparation de la matière végétale

45g de de la partie aérienne du lamium ont été pesées et séchées à l'air libre, ensuite conservées dans des sacs en plastiques dans un endroit sec jusqu'à utilisation. Les parties des plantes conservées ont été lavées avec l'eau de robinet ensuite l'eau distillée. Le matériau végétal lavé est étuvé à 40 °C jusqu'à ce que son poids soit constant (Figure III.2).

Il est à noter que cette étape de séchage, nous a permis d'évaluer le taux d'humidité de la matière végétale utilisée.



Figure III.2 : Matière végétale séchée

III.4.Extraction par hydrodistilation d'une huile essentiel :

III.4.1 Protocol d'extraction de l'HE

L'extraction des composés de lamier à partir des trois parties est une extraction de type solide-liquide qui repose sur le principe de solubilité des métabolites secondaires dans les solvants d'extraction. Le choix du solvant dépend de la nature des composés à extraire et de leur solubilité dans le solvant choisi [39].

Le protocole expérimental de l'extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation est le suivant:

- Une masse de matière végétale est introduite dans un erlenmeyer m_0=45g
- Un volume du solvant d'extraction qui émerge totalement la plante (eau distillé) est ajouté ;
- L'ensemble est placé dans un bain marie à une température bien déterminée
- L'extrait est met dans une ampoule à décanter, puis on ajoute 240ml de chloroforme (voire la figure III.4).
- En fin, On récupère l'extrait dans une fiole jaugée [voire la figure III. 5]

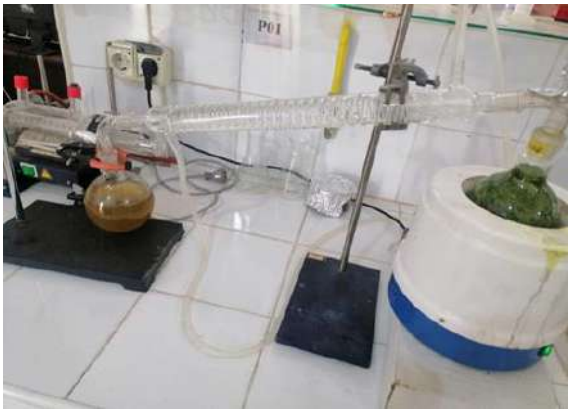


Figure III.3.Extraction des HE par hydrodistilation.



Figure III.4. Etape de séparation de l'huile essentielle



Figure III.5. Phase organique récupéré avec chloroforme

III.4.2.Calcul du rendement d'extraction de HE :

le rendement d'extractionde l'HE est calculé par la formule suivante.

$$R = \frac{m(\text{ fiole} + \text{solide}) - m(\text{fiole vide})}{45g} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (III.1)$$

La masse (fiole+solide)=83.59g

La masse(fiole vide) =83.06g

La masse de huile essentiel extraite =0.53g

Le **rendement d'extraction de HE est égale à : 1.177%**

III.5. Caractérisation de l'HE :

III.5.1. Caractéristiques organoleptiques :

Les caractéristiques organoleptiques de l'huile qui ont été observées sont : l'odeur, la couleur et l'Aspect de l'HE. Les principaux résultats sont illustrés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Caractéristiques organoleptiques de l'HE.

Couleur	***Jaune***	
Odeur	***Fort***	------
Aspect	***Fluide***	--------

III. 5.2. Indice de Réfraction :

Un réfractomètre OPTECH a été utilisé pour mesurer l'indice de réfraction de l'huile essentielle extraite, à une température T indiquée par le thermomètre de l'appareil.

Le réfractomètre a été préalablement étalonné à l'aide d'une solution tampon. L'indice de Réfraction a été mesuré selon le mode suivant (figure III.6)

- Placer une goutte d'HE lamium pourpre sur le prisme du réfractomètre,
- Effectuer le réglage nécessaire grâce à la micro-visse ; puis lire le résultat. L'indice de réfraction diminue lorsque la température augmente.

Lorsque la mesure est réalisée à une température T (°C),

La formule suivante est utilisée pour le calcul de la valeur de cet indice (nT') à la température de référence 25°C :

$$n_{T'} = n_T + 0.00045.(T - T') \qquad \textbf{III.2}$$

$n_{T'}$: indice de réfraction de référence, nT'=1.33495.

T': température de référence qui est de 25°C

n_T : indice de réfraction mesurée à une température 24°C, n_T=1.3345

T : température de mesure de l'indice de réfraction de l'HE 24°c ;



Figure III.6. Réfractomètre OPTECH

Le faible indice de réfraction de l'huile essentielle (1,3343) indique sa faible réfraction de la lumière, ce qui pourrait favoriser leur utilisation dans les produits cosmétiques.

III.5.3.Analyse par UV-visible de l'huile essentielle :

- **Détections de la longueur d'onde maximale (λmax) du chloroforme** (solvant utilisé comme blanc). Le tableau **III.**3 présente les pics trouvés dans le spectre UV de ce solvant.

Tableau lll.3. Valeurs de λmax **du chloroforme**

$\lambda(nm)$	656 nm	437nm	318nm
Abs	0.005	0.028	4

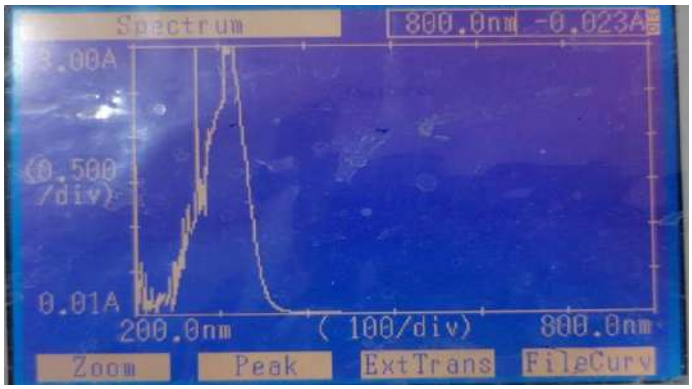


Figure III.07.LE Spectre UV-Visible de l'HE.

- **Détection de λmax de l'huile essentielle (mélange HE+ chloroforme)**

La Figure III.07 montre le spectre UV-Visible de l'HE extraite. Elle indique la présence de plusieurs pics qui sont regroupés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 Valeurs des λmax **de l'HE**

λ max (nm)	728 nm	655nm	581nm	435nm	311nm
Abs	0.060	0.058	0.059	0.087	4

- Selon le tableau **III.3** les pics caractéristiques du chloroforme sont : 656nm ; 437nm et 318nm.
- En comparant les tableaux III.3 et **III.4,** les pics caractéristiques de l'**HE** sont observés à 728 nm et 581nm.

Ill.6. Extraction d'une substance tensioactive :

Ill.6.1. Protocole expérimental :

Le protocole expérimental de l'extraction du tensioactif (TA) est résumé comme suit :

- Une masse pesée de Lamium est introduite dans un bicher ;
- Un volume du solvant d'extraction (méthanol) est ajouté et le bécher est recouvert de papier aluminium;
- L'ensemble est placé sur un agitateur magnétique pendant 6h (figure **III.08).**
- A la fin de l'extraction, le mélange est filtré à l'aide d'un papier filtre de type Whitman, et le filtrat obtenu est séché par évaporation du solvant dans le Rotavapeur [voir figure III.09 et III.10].



Figure III.08. Etape de l'extraction par macération du tensioactif



Figure III. 09. Etape de filtration.



Figure III.10. Evaporation du solvant par Rotavapor

- On a attendu jusqu'à la disparition du liquide pour l'obtention de l'extrait solide [voir la figure III. 11. il faut peser le ballon avant utilisation et à la fin de l'évaporationn pour calculer le rendement de l'extraction.

- Le précipité dans le ballon est rincé par l'eau distillée 10ml×10fois (100ml d'eau au total) pour récupérer la totalité de l'extrait TA dans une erlenmeyer 250ml (figure III.12).



Figure III.11.*Précipité solide après évaporation du solvant*



III .12.Solution mère ou suspension de TA (l'extrait TA)

Ill.6.1. Rendement d'extraction du tensioactif :

Le rendement d'extraction du TA est calculé par la formule suivante.

$$R = \frac{\text{masse(ballon + solide)} - \text{masse(ballon vide)}}{20\text{g}} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(III. 2)}$$

La masse (ballon+solide)= 272.09g

La masse du ballon vide = 268.7g

La masse de l'extrait solide de TA =3.39g

Le rendement d'extraction du tensioactif est égale à : 17%

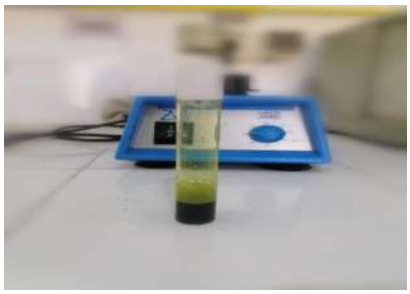
III.7.Caractérisation de l'extrait TA :

III.7.1. Test de moussage

La présence d'agent tensioactif ou solutions mère dans les extraits obtenus a été détectée par la méthode de moussage (figure III.13):

- Mettre 4 ml de l'extrait dans un tube à essai
- Agiter avec vortex pendant 3 min
- mesurer la hauteur de la mousse formée (H1) par une règle.

La figure III.15 illustre Le résultat du test de moussage. On remarque la formation d'une mousse de hauteur qui équivaut presque la hauteur de la suspension du TA.



III.*13. Test de moussage*

III.7.2.Stabilité de la mousse :

L'échantillon précédent est soumet aux étapes suivantes (figure III.14) :

- Laisser au repos 5 min
- Ensuite, mesurer la hauteur de la mousse (H2) par une règle.



III. 14. Stabilité de la mousse

Cette mesure de la hauteur de la mousse formée nous indique la stabilité de la mousse dans le temps. La stabilité de la mousse est évaluée par le calcul du rapport (H2/H1).

Les résultats obtenus sont :

H1 : hauteur de la mousse juste après agitation est : 3.2cm

H2 : hauteur mousse après 5min de repos est : 2.4cm

Ex1 : hauteur de l'extrait juste après agitation est : 1.8cm

Ex2 : hauteur de l'extrait après 5min de repos est : 2cm

Donc le facteur de stabilité est 0.75. Cette valeur indique une stabilité remarquable, car la disparition des bulles d'air formé dans le mélange se fait lentement et le volume de la mousse reste presque constant. ainsi, ce test montre la présence d'une substance tensioactive qui possède un pouvoir moussant remarquable.

III.7.3. Tension superficielle :

Afin d'évaluer le pouvoir tensioactif de la substance extraite, nous avons essayé de la comparer avec un tensioactif anionique largement étudié, c'est les SDS (sulfate dodecyl de Sodium).

III.7.3.1. Principe et méthode :

La tension de surface (TS) est un paramètre physicochimique important qui caractérise les composés tensioactifs. Dans le but de voir dans quel sens agit la variation de la concentration en TA sur les propriétés superficielles de l'extraits obtenu, nous avons mesuré la tension superficielle de différente concentrations formées par la dillution de la solution mère TA.

Les mesures de tensions de surfaces ont été réalisées grâce à un tensiomètre CSC de type Du Nouy (Du Nouy 70545) en utilisant la technique d'arrachement de l'anneau et en opérant à la température ambiante (23°C) (voir figure III.15).

Ce système consiste en un anneau en platine mince, suspendu horizontalement au bras d'une balance tarée. Il s'agit d'immerger l'anneau dans la solution à étudier, puis de le remonter jusqu'à la position limite où l'anneau est uniquement retenu par les molécules présentes à la surface de la solution. La lecture de la valeur de la tension superficielle se fait au moment de l'arrachement de l'anneau de la surface de solution. Les valeurs sont affichées sur un disque gradué en dynes/cm ce qui correspond à des mN/m.[43].



III. 15. Mesure de la Tension superficielle

III.7.3.2. Résultats :

Les valeurs de la tension superficielle de différentes concentrations du SDS et de l'extrait obtenu sont mesurées deux fois, et la valeur moyenne est tracée et illustrée sur la figure III.16. Les concentrations volumiques (ml extrait pur/ml solution) des différentes solutions préparées sont obtenues par dilution avec l'eau distillée selon la proportion suivante, ensuite convertie en gramme d'extrait/litre solution (g/L):

Volume d'extrait + Volume d'eau =20ml.

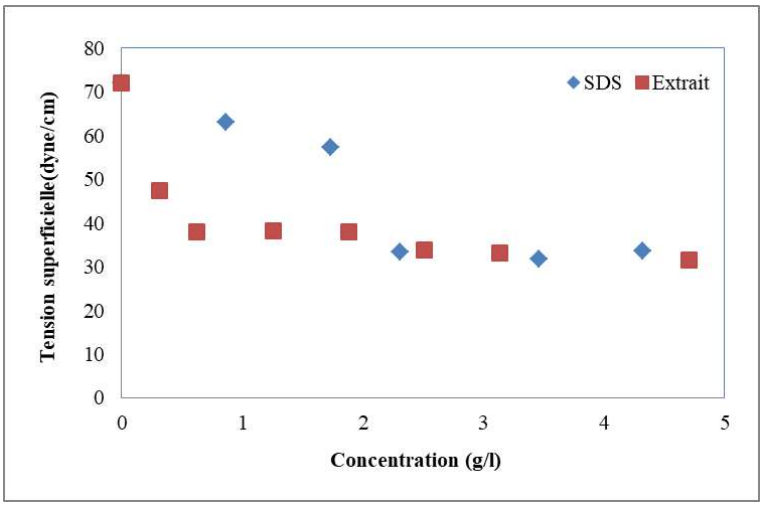


Figure III.16. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif (T=25C°)

Les résultats des tensions superficielles montrent que tous les échantillons testés mènent à une diminution de la tension superficielle par rapport à celle de l'eau (eau distillée : 72dyn/cm) avec une valeur de concentration micellaire critique égale à 2.5g/l, et avoisinant celle du SDS (2.3g/l). La tension de surface la plus basse obtenue avec notre extrait

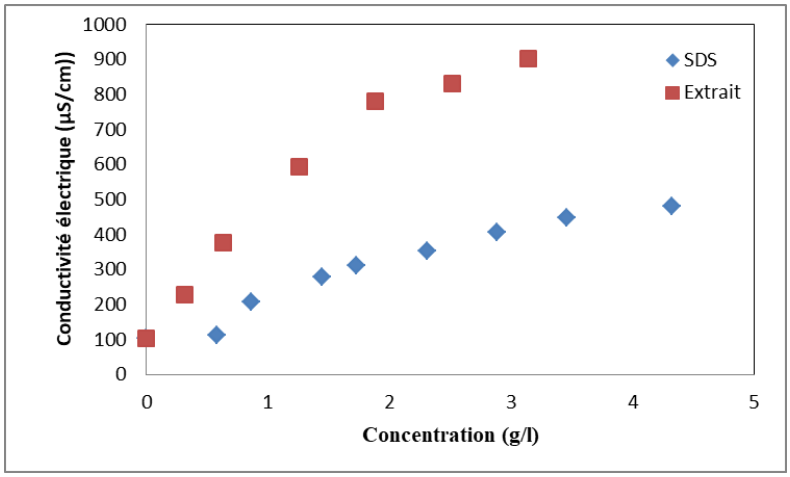
(31.5dyn/cm) est très proche de celle du SDS (31.7dyn/cm) sous une température ambiante de 25°C.

L'évolution des deux courbes montre trois zones différentes : dans la 1ère zone, la TS diminue fortement avec la concentration, ensuite dans la deuxième zone, la diminution est assez faible, puis la TS est presque constante.

Ainsi, l'extrait obtenu possède un pouvoir interfacial important en diminuant la tension de surface de l'eau.

III.7.4.Conductivité électrique

Les valeurs de la conductivité électrique des différentes solutions de SDS et de l'extrait obtenu sont présentées sur la figure III.17. Deux mesures sont effectuées pour chaque solution préparée, et la valeur moyenne est tracée en fonction de la concentration (g/l).



III.17. Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en tensioactif (T=25C°)

Les valeurs de conductivité électrique obtenues reflètent la présence de charge électrique dans la substance extraite, et par la suite sa nature ionique. En effet, cette dernière augmente ensuite se stabilise à une valeur assez importante. Cette allure est observée pour les deux types de solutions, pour le SDS et l'extrait TA. L'augmentation de la conductivité est très importante dans le cas de l'extrait TA par rapport à l'SDS, ce qui montre la présence d'entité plus chargées que celles présentes dans le sulfate dodecyl de sodium.

III.7.5. Mesure de pH

Les résultats relatifs aux mesures des pH de l'extrait TA à température ambiante (25C°) sont presque les mêmes, elles oscillent autour de 5.56. Cette valeur montre un pH neutre des différentes solutions, ce qui indique que les entités constitutives de notre TA sont neutres.

III.8. Analyses spectroscopiques :

III.8.1.Spectrométrie UV-Visible :

Les spectres d'absorption en UV-visible de plusieurs solutions d'extrait TA ont été obtenus par un balayage spectral entre 300 et 900nm. La figure III.20 montre le résultat obtenu pour une solution de concentration 1.256g/l de TA solide.

La figure III.18 montre un pic dans spécifique de notre extrait entre 650 et 700nm. eci, est expliquée par la présence des chlorophylles qui absorbent la lumière de la région qui s'étend de 650 et 700nm. En effet notre extrait est de couleur verte qui s'intensifié lorsque la concentration augmente.

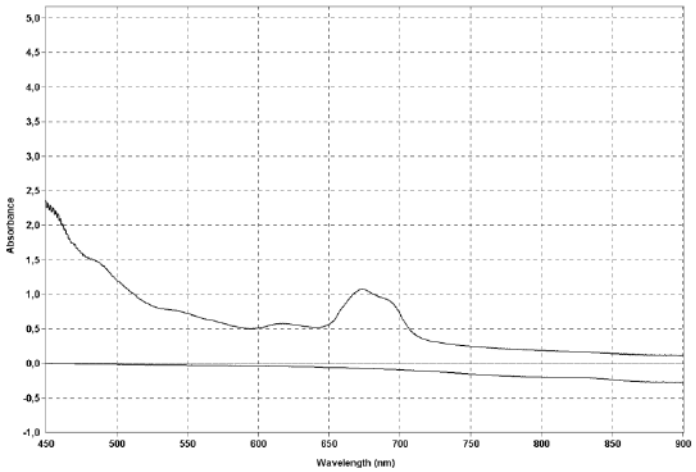


Figure III.18. Spectre UV-Visible de l'extrait TA (1.256g/l)

III.8.2.Spectrométrie Infrarouge :

L'analyse par spectroscopie-infrarouge a été effectuée sur un échantillon solide de l'extrait TA après volatilisation du solvant à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1}). Le résultat obtenu est présenté sur la figure III.21.

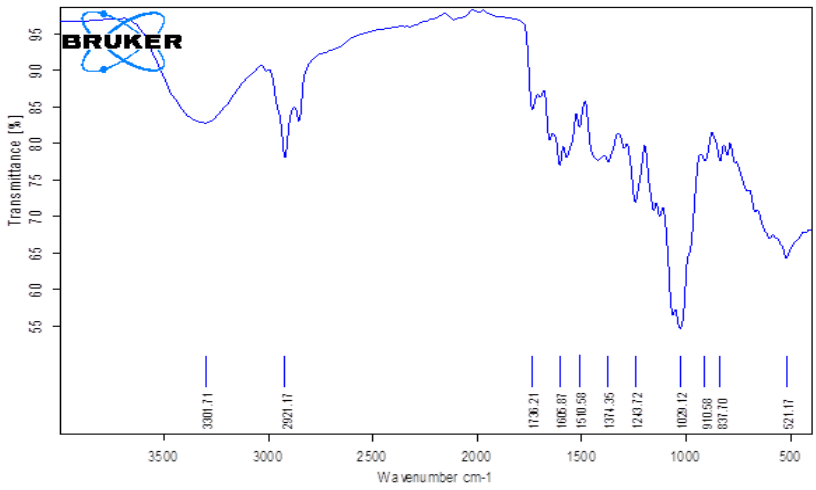


Figure III.19. Spectre infrarouge de l'extrait solide TA

Les bandes les plus intenses représentées sur la figure III.19 sont reportées dans le tableau III.**5**

Tableau III.5. Les bandes les plus intenses dans le spectre Infrarouge de TA.

Position de bande (cm-1	**Liaison attribuées**
3301.71	Vibrations (N-H)
2921.17	Vibration (-C-H)
1736.21	Vibration(C=O)
1605.87	Vibration (C=C) et (**N-H)**
1510.58	Vibration(C=C) aromatique
1374.35	Vibration (C-C)
1243.72	Vibration (C-C)
1029.12	Vibration (C-C)
910.58	Vibration (C-C)
837.70	Vibration (C-C)
521.17	Vibration (C-C) ; Vibration (C-l)

La nature des fonctions chimiques probablement présentent dans l'extrait TAsont : la double liaison C=C et C=O ainsi que La fonction amine N-H. La présence de ces fonctions chimiques peut interpréter la valeur neutre du pH.

III.9. Formulation d'émulsion :

III.9.1. Test d'émulsification :

- Mettre 3 ml de l'extrait concentré + 3ml paraffine liquide dans un tube à essai
- Agiter avec vortex pendant 2min a 2000rpm
- conserve l'émulsion fermée à 25C⁰ pendant 24h
- Mesurer la hauteur H_e de l'émulsion formée par une règle
- Calculer le facteur E24=H_e /hauteur de liquide total

Hauteur de liquide total=3.3cm

Hauteur d'émulsion H_e = 2.8 cm

Hauteur d'émulsion H_e après 24h = 1.8 cm

La valeur du facteur E24 **après 24h est 0.545.**



Figure. III.20.Test d'émulsification

Cet essai de stabilité de l'émulsion fait montrer le pouvoir solubilisant de notre extrait sur l'huile de paraffine, utilisée comme phase lipophile. selon la figure III.20, la phase supérieure est parfaitement émulsionnée est stable. En inspectant les proportions utilisées, nous constatons que la quantité d'huile doit être plus importante pour augmenter le volume émulsionné.

De ce fait, d'autres émulsions ont été préparées.

III.9.2.Examen macroscopique :

Observer si les émulsions sont homogènes, et si elles contiennent des formes micellaires (gouttelettes et dispersion d'une phase dans une autre phase). Les résultats sont :

- L'aspect : présence de deux phases distinctes. une phase aqueuse verte en bas et une phase émulsion en haut.

III.9.3. Examen microscopique

Malheureusement, l'échantillon préparé précédemment a été perdu et nous étions obligés de préparer d'autres émulsions, afin de réaliser l'examen microscopique.

Les nouvelles émulsions (figure III.21) sont préparées comme suit :

- Mettre 1 ml de l'extrait TA+3ml paraffine liquide dans un tube à essai (noté a)
- Mettre 1.25 ml de l'extrait TA+3ml paraffine liquide dans un tube à essai (noté b)
- Mettre 1.5ml de l'extrait TA+3ml paraffine liquide dans un tube à essai (noté c)
- Mettre 5ml de l'extrait TA (4.71g/l) +20ml paraffine liquide dans un tube à essai (noté d)

    - Agiter avec vortex pendant 2min a 2000rpm
    - conserver l'émulsion fermée a 25C° pendant 1h.

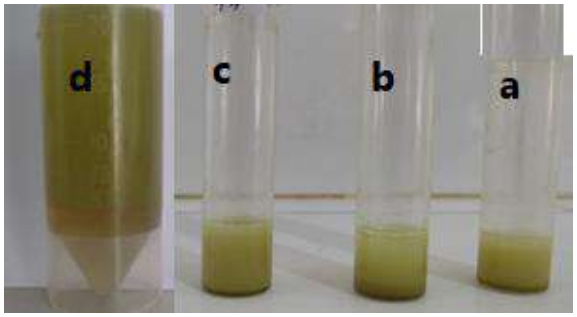


Figure. III.21. Emulsions préparées

❖ **Observation macroscopique** :

Un aspect laiteux est observé dans les trois échantillons a, b et c avec une fine interface située au milieu qui sépare deux phases, une aqueuse en bas et l'autre organique en haut. Cependant, dans l'essai (d), une phase émulsionnée importante est en haut et une phase organique en bas est constatée.

❖ **Observation microscopique** :

Les quatre échantillons ont été examinés comme suivant : Déposer sur une lame une petite goutte d'émulsion prélevée dans l'émulsion homogène (si nécessaire agiter légèrement, par simple retournement, le flacon) recouvrir d'une lamelle et observer au microscope optique et prendre une image (figure III.22).

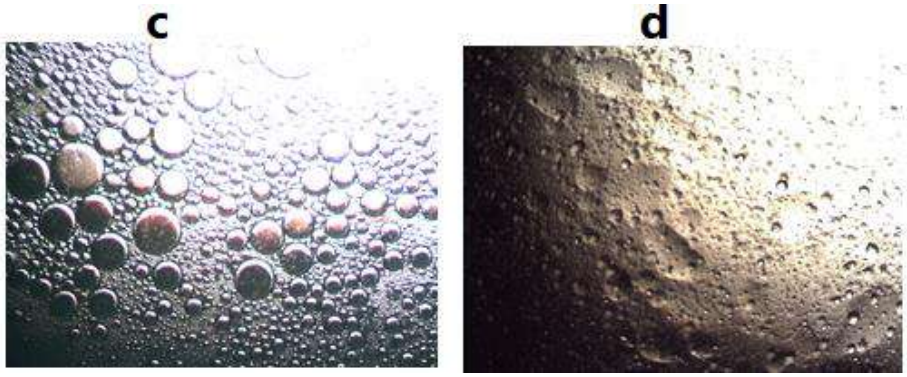


Figure III.22. Observation microscopique d'une émulsion

On remarque :

- dans la formulation **c** de grosses gouttelettes de diamètres variables, montrant une instabilité de l'émulsion qui subit une coalescence progressivement.
- dans la formulation **d** de fines gouttelettes de tailles très petites, montrant une parfaite homogénéité et stabilité de cette émulsion.

III.9.4.Détermination du type de l'émulsion E/H ou H/E

On utilise deux méthodes pour la détermination du type de l'émulsion réussite (d).

❖ **Test de la viabilité à l'eau** : une émulsion huile dans eau (H/E) se dilue facilement dans l'eau, car la phase continue est l'eau.

Résultat : lors du lavage du matériel, on constate la persistance d'une couche huileuse sur les parois interne de la verrerie.

❖ **Test de coloration** : sur une lame de verre déposer une goutte d'émulsion, préalablement agitée, puis ajouter à la surface de l'émulsion une petite goutte de colorant hydrosoluble (Bleu de méthylène) :

- Si le colorant diffuse dans l'émulsion, c'est-à-dire que les bords de la goutte de colorant ne sont pas nets, c'est que la phase continue de l'émulsion est de même nature que la solubilité du colorant.
- Si le colorant ne diffuse pas dans l'émulsion, c'est-à-dire que la coloration est hétérogène, c'est que la phase continue de l'émulsion n'est pas de même nature que la solubilité du colorant choisi.

Résultat : les images de transfert du colorant dans l'émulsion sont présentées dans la figure III.23.

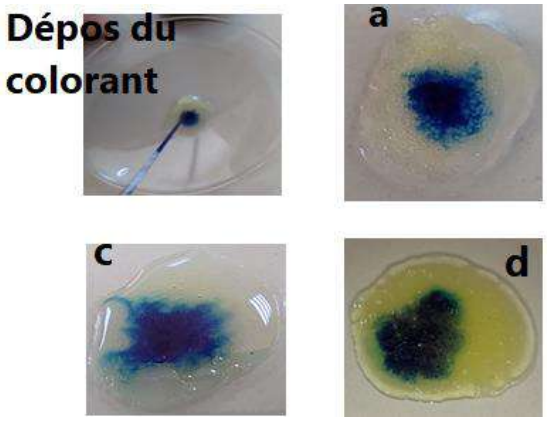


Figure III.23. Images de diffusion du colorant dans l'émulsion

Selon les quatre figures, on constate que l'émulsion formée est de type E/H, car la phase continue est huileuse et encercle le colorant hydrosoluble et l'empêche de se diffuser vers le contour externe de la goutte d'émulsion. Aussi, nous observons les gouttelettes de tailles différentes dispersées dans une autre phase immiscible. Et l'hétérogénéité de la coloration fait preuve du type huileux de la phase continue.

III.9.5. Stabilité à la centrifugation

- Introduire 5 ml de chaque émulsion dans un tube à centrifuger.
- Equilibrer les pots à centrifuger 2 à 2.
- Centrifuger pendant 5 minutes à 3000 tours /min.
- Observer l'aspect des émulsions, et noter les instabilités éventuelles (figure III.24):
    - crémage = remontée des globules de la phase dispersée vers la surface : Phénomène réversible
    - sédimentation = précipitation des globules vers le fond du tube : Phénomène réversible
    - séparation de phases (stade plus avancé) : Phénomène réversible
    - coalescence = fusion des globules = rupture de l'émulsion : Phénomène irréversible.
    - La réversibilité des phénomènes observés est appréciée en retournant brutalement l'émulsion 3 fois. Le phénomène est considéré comme réversible si l'émulsion reprend alors un aspect uniforme.

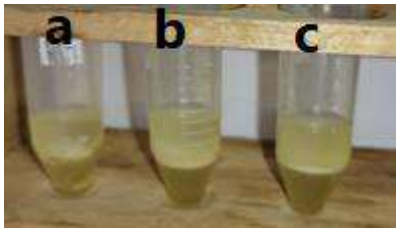


Figure. III.24. Stabilité à la centrifugation

Nous remarquons :

- que l'émulsion a est instable, elle a subit une sédimentation
- que l'émulsion b et c sont plus stable que a, elle ont repris leurs aspect initial.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation des ressources naturelles qui existent en Algérie et plus précisément dans la wilaya de Médéa. Dans ce contexte, le lamier pourpre est la plante choisie, et sa partie aérienne a été exploitée dans l'objectif d'extraire un tensioactif et aussi une huile essentielle.

Les propriétés tensioactives de l'extrait ont été évaluées par la mesure de la tension superficielle, teste de moussage et stabilité de la mousse, L'émulsification et stabilité de l'émulsion. L'huile essentielle a été caractérisée par spectroscopie UV et la mesure de l'indice de réfraction.

Les résultats obtenus au cours de cette étude sont résumés comme suit :

Caractérisation de l'huile essentielle:

- L'extraction par hydrodistillation a donné un rendement en HE égale à 1.177%
- l'indice de réfraction de l'huile essentielle est très petit (1.3343)

Caractérisation du tensioactif :

- Présence de forte teneur en substance tensioactives dans le lamuim (mousse importante et stable, émulsification réussite et stable)
- Les résultats des tensions superficielles montrent que l'extrait obtenu mène à une diminution remarquable de la tension superficielle par rapport à celle de l'eau (eau distillée : 72dyn/cm) avec une valeur de concentration micellaire critique égale à 2.5g/l, et avoisinant celle du SDS (2.3g/l). La tension de surface la plus basse obtenue avec notre extrait est 31.5dyn/cm, qui est très proche de celle du SDS (31.7dyn/cm) sous une température ambiante de 25°C.
- La conductivité électrique montre la nature ionique de l'extrait TA.
- Un pH neutre pour différentes concentration en extrait TA

Formulation d'émulsion

- Le test d'émulsification s'est révélé encouragent, sachant que notre extrait n'est pas purifié

- Les examens macroscopique et microscopique ont montrés que l'émulsion la plus stable présente des gouttelettes de taille très petite uniforme et stable à la centrifugation.
- Le sens de l'émulsion réussite préparée est E/H. Il a été confirmé par le teste de lavabilité à l'eau, et de coloration par le bleu de méthylène.

Comme perspective, on espère pouvoir purifier l'extrait obtenu afin de mieux exploiter ces propriétés biologiques.

Références bibliographiques

Références **bibliographiques**:

[1]. **Grûnwald J., Jancke Ch.,** Guide de la phytothérapie, Editions Marabout 2004,416 pages.

[2] **Debuigne G., Couplan F.**, Petit Larousse des plantes médicinales

Editions Larousse, 2009,383 pages.

[3]Les plantes médicinales, Institut européen des substances végétales, mars 2015.

[4**] De Beffa M. T**, Fleurs sauvages, Novara, De Agostini Institut géographique, 2002, p. 110.

[5]**Sandro P.**, Flore de l'Italie. Volume seconde, Bologne, Edition Agricole, 1982, p. 458.

[6] **François C, Eva S.**, Guide des plantes sauvages comestibles et toxiques, Delachaux et Niestlé, 1994, p. 138

[8] **_Rachel Frély**, Les vertus et secrets de l'ortie, Larousse, 2012, p. 20

[9] https://www.carapass-tortue.fr/produit/graines-de-lamier-pourpre-lamium-purpureum/

[**10**] **Salehi, B.; Armstrong, L.; Rescigno, A.; Yeskaliyeva, B.; Seitimova, G.; Beyatli, A.; Sharmeen, J.; Mahomoodally, M.F.; Sharopov, F.; Durazzo, A.; Lucarini, M.; Santini, A.; Abenavoli, L.; Capasso, R.; Sharifi-Rad, J.** Lamium Plants—A Comprehensive Review on Health Benefits and Biological Activities. Molecules, 2019, 24, 1913. https://doi.org/10.3390/molecules24101913

[11].**Talbi. z** « Extraction de pollution organique et metallique par tensioactifs biodegradables et liquides ioniques », thèse de doctorat, université d'oran - mohamed-boudiaf, (2017).

[12] **Tadros.F** « Applied Surfactants, Principles and Applications », Wiley-VCH, (2005).

[13].**Rosen.M** « Surfactans and InterfacialPhenomena », Third Edition, Wiley- Interscience, (2004).

[14]**Farn.R.J** « Chemistry and Technology of Surfactants », Wiley-Blackwell, (2006).

[15].**Porter.M.R** « Handbook of Surfactants », Springer US, (1991).

[16].**LARPENT.C** « Tensioactifs », Techniques de l'ingénieur, Traité Constantes physico-Chimiques, (1995).

[17].**Myers.D** « Surfaces, Interfaces And Colloids. Principles and Applications », Wiley-VCH (1999).

[18]**Nakama Kishi Kasei.Y** and Co., «Surfactant », Cosmetic science and technology, (2017) Pages 231-244

[19]**Bengtsson.T** « Boosting Potato Defence Against LateBlight », Doctoral ThesisSwedish University of Agricultural Sciences Alnarp (2013).

[20]**.Broze.G** « Handbook of Détergents, Part A – Properties », Surfactant Science Series (1999).

[21].**Schramm.L, Stasiuk.N and Marangoni.D** « Surfactants and their applications »,Annual Reports Section C (Physical Chemistry) 99 : August (2003), pages 3-48.

[22].**Rieger.M.Rhein.L.D** « Surfactants in Cosmetics » (Surfactant Science), 2$ndEdition$,CRC Press, (1997).

[23]. **Acmite Market Intelligence, Market Report**, « Global Surfactant Market » 4th Edition, April (2016).

[24]**.Koumbi Mounanga.T,** « Tensioactifs antioxydants originaux pour la formulation De produits de préservation du bois », thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, (2008).

[25].**Nielloud.F, Marti-Mestres.G** « Pharmaceutical émulsions and suspensions » Marcel Dekker, (2000).

[26-**Grunwald J. Janick C.** guide de la phytothérapie. 2éme édition. Italie : marabout ; 2006.

[27].**Schulz.P.C, Rodríguez.J.L, Minardi.R.M, Sierra.M.B, Morini.M.A** « Are the mixtures of Homologues surfactants ideal ? » Journal of Colloid and Interface Science 303, (2006) pages 264–271.

[28].**Kume.G, Gallotti.M, Nunes.G** « Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures », Journal of Surfactant and Detergents,(2008), pages 1-11

[29] **Brunton J.** Pharmacognosie photochimie plantes médicinales 3ème édition. Paris MA bible des huiles essentielles, Danièle Festy, éditions Leduc.s, 2017.

[30]- **Breda M.L.,** Les huiles essentielles chémotypées, Dominique Baudoux, édition JMO

[31] **Dorosso Sonate J**. Composition chimique des huiles essentielles extraites de plantes Aromatiques de la zone soudanienne du Burkina Faso : valorisation. Université Ouagadougou.2002.

[32] **Kaloustian J, Hadji-Minaglo F**. La connaissance des huiles essentielles : qualitologieetAromathérapie. Paris. Edition Springer. 2012

[33] **Ouis N**. Etude chimique et biologique des huiles essentielles de coriandre, de fenouil et de Persil [thèse Doctorat]. Université d'Oran, 2015.

[34] **Fekih N**. Propriétés chimiques et biologiques des huiles essentielles de trois espèces du Genre Pinus poussant en Algérie [thèse].Tlemcen : Université Abou BekrBelkaid. 2015.

[35] Wikipidia. Encyclopédie en ligne. www.wikipidia.fr , Juillet 2021.

[36] **Bousmaha-Marroki L, Atik-Bekkara F**, **Toumi F, Casanova J**. Chemical Composition and Antibacterial Activity of the Essential Oil of Thymus ciliatus (Desf.) *Benth.Ssp. Eu-ciliatus, Maire* from Algeria. Journal of Essential Oil Research, 2007. DOI :10.1080/10412905.2007.9699960.

[37]- **Couplan F.** Les belles vénéneuses. Equilibres Aujourd'hui : France ; 1990.

[38]_ **Couplan F.**, Eva Styner, Guide des plantes sauvages comestibles et toxiques, Delachaux et Niestlé, 1994, p. 138

[39] **NanokoIto, Tamotsu Nihei, Rie Kakuda, Yasunori Yaoita, Masao Kikuchi**, « Five new phenylethanoid glycosides from the whole plants of Lamium purpureum », Chemical & pharmaceutical bulletin, vol. 54, no 12,*.(DOI 10.1248/cpb.54.1705) 1708–1705p. ,2006*

[40] **Giacomo N.**, Enciclopedia Botanica Motta, Federico Motta Editore, 1960, p. 617

[41] Rosamonde R., Britain's wild flowers. A treasury of traditions, superstitions, remedies and literature, Pavilion Books, 2017, p. 82

[43] **Conseil de l'Europe**, Pharmacopée européenne, 7e éd., 2011, 1433

[44] **Taleb Toudert K**. Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes Aromatiques provenant de la région de la Kabylie évaluation de leurs effet sur la broche du niébé. Université MMTO, Tizi Ouzou, 2015.