

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Saad Dahleb, Blida1

Faculté des sciences

Département de Chimie



Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de Biomolécules
(LCSN-BioM)

Spécialité : Master chimie des produits naturels

Mémoire présenté par

BOUHAYA Nour Elhouda

SARDOU Nihel

THÈSE DE MASTER-LMD

CONTROLE QUALITÉ DU HENNÉ
« LAWSONIA INERMIS »
PAR SPECTROSCOPIE ATR-IRTF

Dr S.SABOUR	MCB	Président	Université Blida 1
Dr S.OUKIL	MCB	Examinatrice	Université Blida 1
Dr K. BOUNAAS	MAB	Co-promotrice	Université Blida 1
Dr N.BOUZIDI	Pr	Promotrice	Université Blida 1

Blida, septembre 2021

REMERCIEMENTS

Avant tout, Nous remercions Dieu Tout Puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser cette étude.

*Nous souhaitons avant tout remercier notre promotrice **Pr. N. Bouzidi** pour le temps qu'elle a consacré à nous apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à notre co-promotrice **Dr. K. Bounaas** et au doctorant **M. Fekhar** pour le soutien, les conseils et les critiques tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Nous remercions vivement le directeur de laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules (LCSN-BioM) **Pr. M. El Hattab** pour sa gentillesse et pour nous avoir donné l'occasion de réaliser notre travail dans son terrain.*

*Nous tenons à remercier le chef de département de chimie **Dr S. Brahimi** ainsi que le personnel des laboratoires pédagogiques.*

*Nous remercions **Pr. Y. Daghbouche, Dr. R. Ziane** et **Dr. S. Sabour** d'avoir accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions.*

Nous adressons nos vifs remerciements aux membres de jury pour avoir accepté de juger ce travail.

DEDICACE

A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.

A mon très cher papa, pour ces encouragements, son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

A ma sœur Soumiya et son mari et sa petite fille Taline.

A ma petite sœur Basma et mes frères Mohamed amine et Zakaria.

A ma grand-mère qui a toujours souhaité et prié pour moi de réussir.

A Mes chères amies : Nouha, Malak, Nadjat, Zineb et ainsi à toute ma famille.

Et pour toute la promotion Master chimie des produits naturels 2020/2021.

Houda

DEDICACE

*Je dédie humblement ce travail au plus précieux des êtres humains sur mon cœur
mes parents sont les personnes qui peut remplacer n'importe qui mais ne peut
être remplacée par personne source de ma joie de vivre et de mon Courage
d'avancer.*

A Toute ma famille

*Mon adorable frère **Abd el Hak** et mes très chères sœurs*

Falla**, son mari et ses garçons **Nadjib** et **Mohammed** et ma petite sœur **Chaima

- *A Mon grand- père et ma grand-mère, que dieu les garde*
- *A Mes très chères amies (**Abir**, **Amina**, **Riyene** et **Hala**)*
 - *A Toute ma promotion 2020-2021*
 - *A ceux qui m'ont aidé de près ou de loin*
 - *A Tous ceux qui m'aiment et tous ceux que j'aime*

Nihel

RESUMÉ

Le Henné (*Lawsonia inermis L*) est un colorant naturel utilisé dans plusieurs civilisations. *Lawsonia inermis L.* est un arbuste de la famille des Lythracées, utilisé premièrement par les égyptiens non seulement comme un agent ayant des propriétés cosmétiques mais également comme un agent efficace ayant des propriétés médicinales intéressantes.

Ce travail concerne une étude analytique par spectroscopie IRTF en mode ATR dans l'objectif de détection des adultérants du colorant naturel « henné ». L'utilisation de ce colorant naturel dans le monde entier a augmenté ces dernières années ainsi que son prix. Ce qui le rend sujet aux adultérations à des fins économiques, par l'ajout d'autres plantes plus abondantes ou des matières moins chères.

Pour évaluer la qualité et l'authenticité des échantillons commerciaux de henné présentes sur le marché algérien des régions de Blida et Hadjout, différentes méthodes d'analyse sont reportées telle que les paramètres physico-chimiques, l'analyse par spectroscopie FTIR-ATR et l'analyse en composantes principales (ACP).

D'après les résultats obtenus des paramètres physico-chimiques, on constate que les différents échantillons du henné vendu ne sont pas de haute qualité.

L'interprétation des spectres nous a permis de classer les échantillons du henné en huit groupes à savoir six groupes du henné naturel et deux groupes du henné blanc (*Gomme guar*). Les résultats ont prouvé la triche du henné par l'ajout du sol, du para-phénylène-diamine (PPD), du marbre et d'autres à l'exception de quelques marques.

L'analyse en composantes principales (ACP) aussi permet de présenter les échantillons en huit familles, ces échantillons sont tous corrélés entre eux sauf l'échantillon HEWb.

Mots clés : Henné, *Lawsonia inermis L*, para-phénylène-diamine (PPD), falsification, contrôle qualité, spectroscopie IRTF-ATR, analyse en composante principale (ACP).

ABSTRACT

Henna (*Lawsonia inermis* L) is a natural dye used in many civilizations. *Lawsonia inermis* L. is a shrub of the Lythraceae family, first used by the Egyptians not only as an agent with cosmetic properties but also as an effective agent with interesting medicinal properties.

This work is part of the study of analysis by FTIR spectroscopy in ATR mode in order to detect adulterants of the natural dye "henna" present on the Algerian market in the region of Blida and Hadjout. The use of this natural dye worldwide has increased in recent years and its price. This makes it subject to adulteration for economic purposes, by adding other plants more abundant or cheaper materials.

To evaluate the quality and authenticity of henna, different methods of analysis are reported such as physicochemical parameters, ATR spectroscopy analysis and Principal component analysis (PCA).

From the results given by the physicochemical parameters, it can be seen that the different samples of henna sold are not of high quality.

Subsequently, the interpretation of the ATR-IRTF spectra allowed us to classify the henna samples into eight groups namely six groups of natural henna and two groups of white henna (guar gum). The results proved the cheating of henna by the addition of soil, para-phenylene-diamine (PPD), marble and other except some marks.

Principal component analysis (PCA) also presents the samples in eight families, these samples are all correlated with each other except the HEWb sample.

Keywords: Henna, *Lawsonia inermis* L, para-phenylene-diamine (PPD), adulteration, quality control, FTIR-ATR spectroscopy, principal component analysis (PCA).

ملخص

الحناء (لوسونيا اينرميس) صبغة طبيعية تستخدم في العديد من الحضارات. لوسونيا اينرميس هي شجيرة من عائلة ليتراسيا، استخدمها المصريون لأول مرة ليس فقط كعامل له خصائص تجميلية ولكن ايضا كعامل فعال بخصائص طبيعية مثيرة للاهتمام.

هذا العمل جزء من دراسة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بنمط ضعف الانعكاس الكلي للكشف عن المواد المغشوشة للصبغة الطبيعية "الحناء" الموجودة في السوق الجزائري في منطقة البلدة وحجوط. ازداد استخدام هذه الصبغة الطبيعية في جميع انحاء العالم في السنوات الاخيرة كما ازداد ايضا سعرها، وهذا يجعلها عرضة للغش لأغراض اقتصادية، وذلك بإضافة نباتات اخرى ومواد أكثر وفرة او أقل سعر.

لتقييم جودة واصالة الحناء، تم اكتشاف اساليب مختلفة للتحليل مثل الخصائص الفيزيوكيميائية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء وتحليل المكون الرئيسي. من خلال النتائج التي قدمتها الخصائص الفيزيوكيميائية، يمكن ملاحظة ان العينات المختلفة من الحناء المباعة ليست ذات جودة عالية.

مكنتنا دراسة الاطياف من تصنيف عينات الحناء الى ثماني مجموعات، اي ست مجموعات من الحناء الطبيعي و مجموعتين من الحناء البيضاء (صمغ الغوار). واثبتت النتائج ان غش الحناء يكون بإضافة التربة، بارافينيلين ديامين، الرخام وغيرها، باستثناء بعض المنتوجات.

يسمح تحليل المكون الرئيسي ايضا بتقسيم العينات الى ثماني مجموعات، وكل هذه العينات مرتبطة ببعضها البعض.

باستثناء HEWb

الكلمات المفتاحية: الحناء، لوسونيا اينرميس، بارافينيلين ديامين، مراقبة الجودة، الغش، التحليل الطيفي، و تحليل المكون الرئيسي.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction

Chapitre I : Introduction générale

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LE HENNÉ.....	3
I.1.1.Historique et origine	3
I.1.2.Noms communs	4
I.1.3.Classification botanique	4
I.1.4.Répartition géographique.....	5
I.1.5.Distribution et production	6
I.1.6.Culture	6
I.1.7.Partie utilisée de la plante	7
I.1.8.Types de Henné.....	7
I.1.9.Préparation de la poudre de henné.....	9
I.1.10.Préparation de la pâte de henné.....	9
I.1.11.Application	9
a) .Utilisation du henné à des fins médicinales.....	9
b) Utilisation du henné en cosmétique.....	10
c) Utilisation économique.....	10
I.1.12.Activités pharmacologiques	10
a) Activité antioxydante	10
b) Activités anti-inflammatoire, anti-arthritique, analgésique et antipyrétique.....	10
c) Activité anticancéreuse.....	11
d) Activité antiulcéreuse	11
e) Activité antimicrobienne	11

f) Activité anti-fécondation.....	11
g) Activité hépatoprotectrice	11
h) Activité antiparasitaire	11
i) Activité antidiabétique	11
j) Activité inhibitrice des enzymes	11
k) Activité thrombolytique	11
l) Activité anticataleptique	12
I.1.13.Toxicité	12
I.2.SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION ET L'ANALYSE DE HENNÉ	13
I.2.1.Méthodes d'extraction de henné	13
I.2.2.Méthodes d'analyse	14
I.2.2.1.Analyse microscopique	14
I.2.2.2.Analyse électrochimique	15
I.2.2.3.Analyses organoleptiques et physico-chimiques.....	15
I.2.2.4.Analyses chromatographiques	15
I.2.2.5.Analyses spectroscopiques	16
I.2.2.6. Analyse en Composantes Principales (ACP).....	20
I.2.3.Composition chimique.....	20
I.2.4.Fraude et authentification du Henné	23

Chapitre II : Partie expérimentale -Résultats et discussions

II.1.ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE	25
II.1.1.Echantillonnage	25
II.1.2. Adultération.....	28
II.1.3.Préparation d'extraits éthanoliques.....	29
II.1.4. Préparation d'extraits aqueux	30
II.1.5.Matériels et Méthodes.....	32

a) Mesure du pH	32
b) Mesure de l'indice de réfraction	32
c) Teneur en cendre	33
d) Analyse par chromatographie sur couche mince (CCM)	34
II.1.6.Résultats et discussions	34
a) Mesure du pH	34
b) Mesure de l'indice de réfraction	36
c) Mesure des cendres.....	37
d) Chromatographie sur couche mince.....	38
II.2. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE IRTF.....	39
II.2.1 Etude des spectres de Henné.....	40
A- Henné (<i>Lawsonia.inermis</i>).....	41
B- Gomme guar	47
II.2.2.Identification des Adultérants	50
a) Henné naturel (<i>Lawsonia inermis</i>)	50
b) Henné blanc (Gomme guar)	59
II.3.Analyse en Composantes Principales (ACP)	63
II.4.Comparaison des résultats des paramètres physico-chimiques avec l'analyse par IRTF-ATR.....	65

Conclusion

Références

Annexes

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

FIGURE I.1 : LES REGIONS DE HENNE [7]	4
FIGURE I.2 : PLANTE DE HENNE [12].....	5
FIGURE I.3 : FEUILLES SECHEES DE <i>LAWSONIA</i> [15].....	7
FIGURE I.4 : <i>LAWSONIA INERMIS</i> [16]	7
FIGURE I.5 : <i>CASSIA AURICULATA</i> [18]	7
FIGURE I.6 : <i>ISATIS TINCTORIA</i> [19].....	8
FIGURE I.7 : A)-GOMME GUAR [21].B)-STRUCTURE[22].	8
FIGURE I.8 : <i>CYAMOPSIS TETRAGONOLOBA</i> [24]	8
FIGURE I.9 : COULEURS DE LA POUDRE DE HENNE [26].....	9
FIGURE I.10 : PATE DE HENNE [28]	9
FIGURE I.11 : DIFFERENTES METHODES D'EXTRACTION DE HENNE	13
FIGURE I.12 : COMPOSITION DES FEUILLES DE <i>L.INERMIS</i>	21

CHAPITRE II

FIGURE II.1 : <i>LAWSONIA. INERMIS</i> A) FEUILLE, B) POUDRE	25
FIGURE II.2 : GOMME GUAR	26
FIGURE II.3 : ECHANTILLONS COMMERCIAUX DE HENNE.....	26
FIGURE II.4 : PROTOCOLE DE PREPARATION D'EXTRAITS ETHANOLIQUES DE HENNE....	30
FIGURE II.5 : EXTRAITS ETHANOLIQUES DES ECHANTILLONS COMMERCIAUX DE HENNE	30
FIGURE II.6 : PROTOCOLE DE PREPARATION DES EXTRAITS AQUEUX DE HENNE.....	30
FIGURE II.7 : EXTRAITS AQUEUX DES ECHANTILLONS COMMERCIAUX DE HENNE	31
FIGURE II.8 : PROTOCOLE POUR LA DETERMINATION DU PH [67].....	32
FIGURE II.9 : MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION [68]	33
FIGURE II.10 : PROTOCOLE DE DETERMINATION DE LA TENEUR EN CENDRE DU HENNE	33
FIGURE II.11 : PROTOCOLE D'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE(CCM) [45]	34
FIGURE II.12 : VARIATION DU PH EN FONCTION DES ECHANTILLONS.....	35
FIGURE II.13 : VARIATION DU PH EN FONCTION DES ECHANTILLONS.....	35
FIGURE II.14 : REPRESENTATION DES CENDRES EN FONCTION DES ECHANTILLONS	37
FIGURE II.15 : A) CCM APRES REVELATION AVEC UV, B) CCM APRES REVELATION AVEC L'IODE	38
FIGURE II.16 : 1- SPECTROPHOTOMETRE MIR-TF, 2-MODULE ATR	39
FIGURE II.17 : SPECTRES ATR DES DIX-SEPT ECHANTILLONS COMMERCIAUX ET LES DEUX REFERENCES.....	40
FIGURE II.18 : SPECTRE ATR DE LA REFERENCE HFP	41
FIGURE II.19 : SPECTRES ATR-IRTF DU 1 ^{ER} GROUPE (HEFP, HAPP, HSP, HRP, HNL, HBYP,	

HMP ET HBEP) AVEC LA REFERENCE HFP.....	42
FIGURE II.20 : SPECTRES ATR-IRTF DU 2 ^{EME} GROUPE (HANP ET HCP).....	43
FIGURE II.21 : SPECTRES ATR-IRTF DU 3 ^{EME} GROUPE (HNP ET HETP).....	44
FIGURE II.22 : SPECTRE ATR-IRTF DU 4 ^{EME} GROUPE (HRNP).....	45
FIGURE II.23 : SPECTRE ATR-IRTF DU 5 ^{EME} GROUPE (HRMP).....	45
FIGURE II.24 : SPECTRE ATR-IRTF DU 6 ^{EME} GROUPE (HBRP).....	46
FIGURE II.25 : SPECTRE ATR-IRTF DU LA REFERENCE GGR.....	47
FIGURE II.26 : SPECTRE ATR-IRTF DU 1 ^{ER} GROUPE (HWH).....	48
FIGURE II.27 : SPECTRE ATR-IRTF DU 2 ^{EME} GROUPE (HEWB).....	49
FIGURE II.28 : SPECTRE DU RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 1 ^{ER} GROUPE AVEC LA REFERENCE HFP.....	50
FIGURE II.29 : COMPARAISON DU RESULTAT DE SOUSTRACTION DU 2 ^{EME} GROUPE ET DE LA REFERENCE HFP AVEC LE SPECTRE DU SABLE.....	51
FIGURE II.30 : COMPARAISON LE RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 2 ^{EME} GROUPE ET LA REFERENCE HFP AVEC LE SPECTRE DU SOL.....	52
FIGURE II.31 : COMPARAISON DU RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 3 ^{EME} GROUPE ET DE LA REFERENCE AVEC LE SPECTRE DE L'ACIDE OLEIQUE.....	53
FIGURE II.32 : COMPARAISON DU RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 3 ^{EME} GROUPE ET DE LA REFERENCE HFP AVEC LE SPECTRE DU SOL.....	54
FIGURE II.33 : COMPARAISON DU RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 4 ^{EME} GROUPE AVEC LE SPECTRE DU PPD.....	55
FIGURE II.34 : COMPARAISON DU RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 5 ^{EME} GROUPE AVEC LE SPECTRE DU PPD.....	57
FIGURE II.35 : SPECTRE ATR DU RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 6 ^{EME} GROUPE (HBRP) ET DE LA REFERENCE.....	58
FIGURE II.36 : COMPARAISON DU RESULTAT DE SOUSTRACTION DU SPECTRE DU 1 ^{ER} GROUPE ET LA REFERENCE GGR AVEC CELUI DU MARBRE.....	59
FIGURE II.37 : COMPARAISON DU SPECTRE DE RESULTAT DE LA SOUSTRACTION DU 1 ^{ER} GROUPE ET LA REFERENCE GGR AVEC LE SPECTRE DU LA CRAIE.....	60
FIGURE II.38 : COMPARAISON DE LA SOUSTRACTION DU 2 ^{EME} GROUPE ET LA REFERENCE GGR AVEC LE SPECTRE DU LA CRAIE.....	61
FIGURE II.39 : COMPARAISON DE LA SOUSTRACTION DU 2 ^{EME} GROUPE ET LA REFERENCE GGR AVEC LE SPECTRE DU LA CHAUX.....	62
FIGURE II.40 : MATRICE DE CORRELATION DES ECHANTILLONS.....	63
FIGURE II.41 : MATRICE DE CORRELATION DES ECHANTILLONS AVEC LES ADULTERANTS	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIGURE II.42 : NUAGE DES POINTS REPRESENTENT LES ECHANTILLONS.....	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

TABLEAU I.1 : NOMS COMMUNS DE LA PLANTE DE HENNE DANS DIFFERENTES LANGUES [3].....	4
TABLEAU I.2 : CLASSIFICATION BOTANIQUE DE <i>LAWSONIA INERMIS</i>	5
TABLEAU I.3 : CLASSIFICATION BOTANIQUE DU <i>CYAMOPSIS TETRAGONOLOBA</i> [23].	8
TABLEAU I.4 : CARACTERES MICROSCOPIQUES DE HENNE ET D'AUTRES PLANTS	14
TABLEAU I.5 : DIFFERENTS METHODES D'ANALYSES SPECTROSCOPIQUES AVEC LEURS CONDITIONS ET LEURS CARACTERISTIQUES.	16
TABLEAU I.6 : COMPOSES PRINCIPAUX DE HENNE.	22
TABLEAU I.7 : DETECTION DE L'ADULTERATION.	23

CHAPITRE II

TABLEAU II.1 : CODE DES REFERENCES	26
TABLEAU II.2 : LISTES DES ECHANTILLONS AVEC QUELQUES CARACTERISTIQUES DECLARES SUR LES EMBALLAGES.	27
TABLEAU II.3 : CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES DES ECHANTILLONS COMMERCIAUX DU HENNE.	28
TABLEAU II.4 : ADULTERANTS ETUDIES.....	29
TABLEAU II.5 : CARACTERISTIQUES DES EXTRAITS ETHANOLIQUES ET AQUEUX.....	31
TABLEAU II.6 : INDICE DE REFRACTION D'EXTRAIT ETHANOLIQUE ET AQUEUX DES ECHANTILLONS DE HENNE.	36
TABLEAU II.7 : RAPPORTS FRONTAUX DE LA REFERENCE HFP ET LES DEUX ECHANTILLONS HMP ET HSP.....	38
TABLEAU II.8 : BANDES CARACTERISTIQUES DE HENNE REFERENCE HFP.....	41
TABLEAU II.9 : BANDES CARACTERISTIQUES DE LA REFERENCE GOMME GUAR.....	47

LISTE DES ABREVIATIONS

An : Année (Year)

PPD : Paraphénylène diamine (Paraphenylene diamine)

USD : Unscheduled synthesis DNA (Synthèse non programmée de l'ADN)

ADN : Acide désoxyribonucléique (Deoxyribonucleic acid)

CV : Cyclique voltampérométrie (Cyclic voltammetry)

LSV : Linear sweep voltammetry (Voltampérométrie linéaire sweep)

CCM : Chromatographie sur couche mince (Thin layer chromatography)

CLHP : High-performance liquid chromatography (Chromatographie liquide haute performance)

UV-VIS : Ultraviolet-visible

nm : Nanomètre (Nanometer)

HPTLC: High performance thin-layer chromatography (Chromatographie sur couche mince haute performance).

GC-MS : Gas chromatography-mass spectrometry (Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse)

m/z : masse/charge (Mass/Load)

FTIR : Fourier transform infrared (Infrarouge à transformée de Fourier)

SAA : Spectroscopie d'adsorption atomique (Atomic adsorption spectroscopy)

RMN : Résonance magnétique nucléaire (Nuclear magnetic resonance)

IUCPA : Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)

ppm : Partie par million (Part per million)

DMSO : Diméthylsulfoxyde (Dimethylsulfoxide)

HPLC : High-pressure liquid chromatography (Chromatographie liquide à haute pression)

NIR: Proche infrarouge (Near infrared)

MIR: Moyen infrarouge (Medium infrared)

ATR : Réflexion Totale Atténuée (Total attenuated reflection)

R_f : Rapport frontal

P : Pression

V : Vitesse

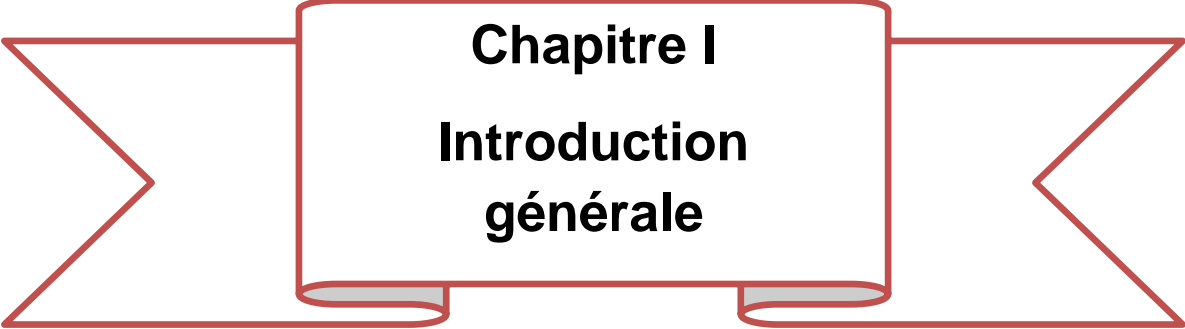
E : Ethanolique (Ethanollic)

A : Aqueux (Aqueous)

ACP : Analyse en composantes principales (Principal component analysis)

KBr : Bromure de potassium (Potassium bromide)

PSEC : Photosonoelectrochemical (Photosonoelectrochimique)



Chapitre I
Introduction
générale

INTRODUCTION

Les colorants naturels sont toujours connus comme des colorants et des pigments qui sont obtenus à partir des animaux ou des végétaux. Vu que ces colorants sont en harmonie avec la nature, ils protègent la santé et l'environnement [1]. Depuis plus de 5000 ans, les feuilles de la plante de henné (*Lawsonia. inermis*) ont été connues comme étant des colorants, utilisés dans plusieurs civilisations. Les égyptiens sont les premiers qui ont utilisé la plante de henné qui était connue non seulement comme un agent ayant des propriétés cosmétiques mais également présentant des vertus médicinales [2].

Elle est cultivée commercialement en Afghanistan, Bangladesh, Egypte et Inde. La production de henné obéit à des conditions environnementales et climatiques qui diffèrent d'un pays à un autre [3]. Le henné est une parure importante pour les femmes indiennes, notamment lors des mariages. Ces dernières années, en ajoutant d'autres plantes plus riches ou des matériaux moins chers, cela fait de ce colorant une cible de fraude économique.

L'authenticité des produits est un problème majeur dans le monde entier. Selon la littérature, les méthodes les plus couramment utilisées dans le domaine de l'identification de l'adultération sont basées sur des analyses physico-chimiques telles que la mesure du pH et la teneur des cendres ainsi que des techniques chromatographique comme la CCM. Les données issues des analyses spectroscopiques, par exemple la résonance magnétique nucléaire (RMN), le proche infrarouge (NIR) ou le moyen infrarouge MIR sont aussi exploitées par diverses méthodes. Parmi lesquelles on cite l'analyse en composantes principales (ACP) qui fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielles [4].

L'objectif principal de ce travail est de proposer une méthode simple, rapide utilisant la spectroscopie IRTF-ATR pour détecter les additifs ajoutés dans le henné poudre.

Ce mémoire comporte deux chapitres. Le premier concerne le henné son histoire, sa culture, sa description, son application, ses activités biologiques et les différentes méthodes d'extraction et d'analyse. Le second chapitre concerne l'analyse du henné. Différents paramètres physico-chimiques et tests

organoleptiques ont été réalisés. Une méthode d'analyse par spectroscopie IRTF-ATR non destructive, facile, rapide, directe a été développée afin de détecter la fraude dans des échantillons commerciaux de henné. L'analyse des données multivariées (ACP) a été exploitée pour le traitement des données issues de l'analyse IRTF-ATR. A la fin une conclusion a résumé les différents résultats obtenus.

I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LE HENNÉ

I.1.1.Historique et origine

Le mot henné qui désigne « devenir reine », est une preuve que la plante a une valeur d'élégance chez les civilisations qui l'utilisent. Dans l'Antiquité, le henné était utilisé comme médicament à la fois en interne et en externe pour la jaunisse, la lèpre, la variole et les affections cutanées. On dit que les anciens égyptiens avaient utilisé l'huile extraite des fleurs pour garder leurs membres souples. Dans le papyrus Ebers, Le henné était appelé "Kupros Cyperus". Les feuilles broyées en poudre ont été utilisées en Orient pendant des siècles pour teindre les cheveux, les ongles et la peau. Selon certains rouleaux de papyrus, l'origine de henné est l'Égypte ancienne, qui était utilisé pour teindre les ongles et les cheveux des momies [5]. Les utilisations du henné ont duré des siècles, comme la plupart des plantes médicinales, à travers les différentes civilisations. C'est pourquoi nous devrions partager cette histoire entre l'Europe et Les pays orientaux. En Europe, le henné était généralement lié aux mouvements esthétiques et les arts en général, en particulier lors de l'orientalisme anglais au XIXe siècle, en commençant par la mode de teindre les cheveux, contre les traditions culturelles anglaises qui considéraient les cheveux roux comme peu attrayants afin de dénigrer les irlandais. Au Moyen-Orient, les hommes musulmans ont des coutumes particulières pour la teinture de leur barbe, alors que les femmes sont encouragées pour colorer leurs ongles et leurs doigts en rouge pour afficher la féminité [6]. Les applications hebdomadaires peuvent faire apparaître des maladies causées par les champignons telles que les onychomycoses [7]. Le henné a également été utilisé traditionnellement dans d'autres régions du monde (figure I.1) comme la Corne de l'Afrique, l'Afrique du Nord [8] aussi l'Asie du Sud et le Proche-Orient l'Iran, l'Inde occidentale et la Chine depuis des siècles [9].

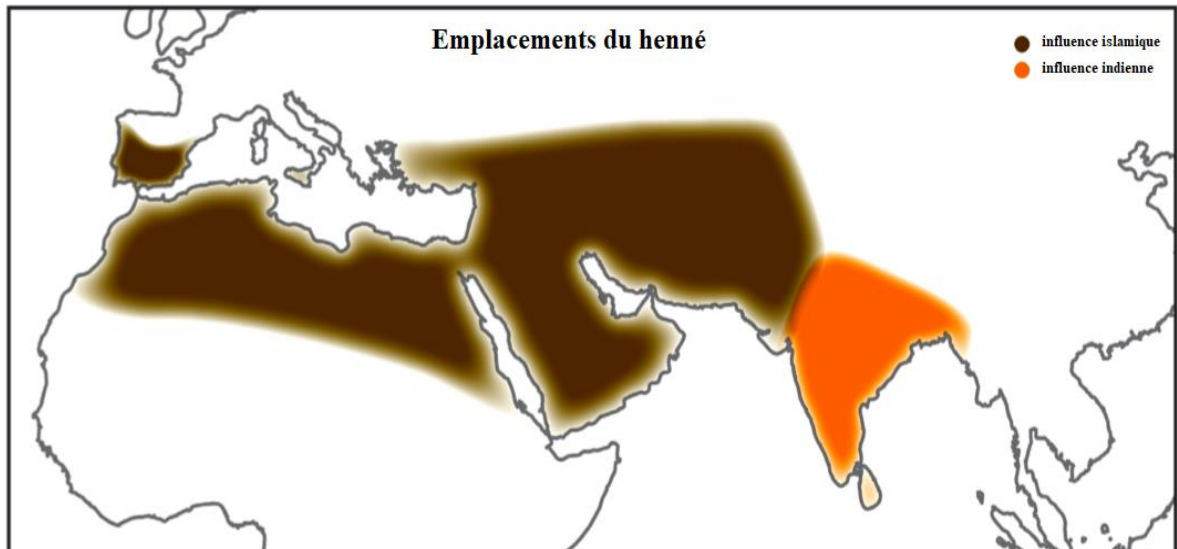


Figure I.1 : Les régions de Henné [7]

I.1.2.Noms communs

Le tableau I.1 représente les différentes nominations du henné dans le monde.

Tableau I.1 : Noms communs de la plante de henné dans différentes langues [3].


Langage (s)	Noms (s)
Anglais	Henna
Inde	Mehendi, Mehndi, Hinna
Français	Henné
Turkie	Kenaag
Arabe	(El Hanna) الحنة –(Elhinna) الحناء

I.1.3.Classification botanique

Lawsonia. Inermis est la plante la plus connue de la famille des Lythracées. Cette famille est connue pour sa possession d'un potentiel colorant important [3].

- Le tableau I.2 montre la classification de *L.inermis* [10, 11]

Tableau I.2 : Classification botanique de *Lawsonia Inermis*

<p>Règne : Plantae</p> <p>Embranchement :</p> <p>Phanérogames</p> <p>Division : Magnoliophyta</p> <p>Classe : Magnoliopsida</p> <p>Ordre : Myrtales</p> <p>Famille : Lythraceae</p> <p>Genre : <i>Lawsonia</i></p> <p>Espèce : <i>L. inermis</i>.</p>	 <p>Figure I.2 : Plante de Henné [12]</p>
---	--

I.1.4.Répartition géographique

Lawsonia. Inermis est un grand arbuste multibranché, de 1.8 à 7.6 m de haut avec une tige carré glabre et des branches opposées. Le henné est un nom anglais qui vient de l'arabe hinna verte. *Lawsonia* est une teinture rouge orangé présent dans les feuilles de henné, et les pétioles des jeunes feuilles plus petites contiennent sa plus forte concentration. L'inflorescence est généralement pyramidale, nombreuses et grandes, avec une panicule terminale pouvant atteindre 25 cm de long. Sont feuilles, minuscules, caducées, linéaires et mesurent 0.4 à 0.7 mm de long. Le calice est un tube de 1 à 1.7 mm de long et triangulaire. Le fruit a un tube de 2 à 3.5 mm de long pédicelle. Les pétales mesurent 1.5 à 4 mm de long, généralement blanchâtres mais parfois de couleur rougeâtre. Les étamines sont au nombre de huit et sont insérées par paires sur le bord du tube du calice. L'ovaire est supérieur, Les graines ont une longueur de 2.3 mm et un angle de 4 degrés [8].

- **Feuilles**

Elles sont simples, sous-sectiles et elliptiques, et poussent l'une en face de l'autre sur la tige, sont odoriférantes de saveurs non caractéristiques, un peu astringentes étamées [8]

- **Fleurs**

Elles sont odoriférantes de couleur blanche ou rose pâle [9], Le pétiole est 1,5 à 3,5 cm de long et 0,5 à 1,3 cm de large [8].

- **fruits**

Ils se présentent, sous forme d'une capsule globulaire de 4 à 8 mm de diamètre, vert violacé [8].

I.1.5.Distribution et production

Pour la culture, le henné pousse dans des conditions environnementales et climatiques différentes. On le trouve dans les pays qui ont un climat chaud et une longue sécheresse. En tant que petite plante du désert, le henné peut aussi pousser sous la forme d'une plante d'intérieur ou d'extérieur, il peut être cultivé si la température ne descend jamais en dessous de 11°C. L'Inde est le plus grand producteur de henné. La plante peut tolérer une chaleur extrême, une longue sécheresse et un faible niveau d'air humide ainsi que des sols pauvres, pierreux et sablonneux. L'exportation totale de henné est de plus de 10 000 t/an. Le Pakistan, l'Iran, le Soudan, l'Inde et l'Égypte sont les principaux exportateurs, tandis que les principaux importateurs sont le Moyen-Orient et l'Afrique du Nord, l'Europe occidentale et l'Amérique du Nord. L'exportation totale d'herbe de henné du Soudan est d'environ (1000 t/an). L'Arabie Saoudite est le plus grand importateur (3000 t/an), suivie par les États-Unis (1000 t/an), la France (250 t/an) et la Grande-Bretagne (100 t/an) [8].

I.1.6.Culture

Bien que le henné soit un arbre qui peut atteindre six mètres et vivre cinquante ans, il est souvent taillé à moins d'un mètre de haut et les précieuses feuilles sont récoltées. Le henné est planté en haies pour protéger le jardin familial des vents, du désert et de l'érosion du sol. Grâce à sa longévité et à ses racines tenaces [7]. Elle est cultivée commercialement en Afghanistan, Bangladesh, Egypte, Iran, Libye, Maroc, Pakistan, Arabie Saoudite, Somalie, Soudan, Turquie, Tunisie, Yémen et en Inde. Le henné produit une teneur maximale en colorant en été lorsque la température varie entre 35°- 45°C. Pour la germination, les graines

de *L. inermis* ont besoin d'une température du sol entre 25°C-30°C [3,13]. La plante ne grandit pas lorsque les températures minimales sont inférieures à 11°C. La molécule responsable des propriétés colorantes de la plante, la Lawsone est produite à son haut niveau là où la température est entre 35°C et 45°C. Ses feuilles sont récoltées au cours de la saison du printemps [9]. Comme le henné ne nécessite pas d'équipement ou de main-d'œuvre spécialisés, et qu'il est cultivé à proximité des petits exploitants, il est principalement cultivé par les femmes de la famille [7].

I.1.7.Partie utilisée de la plante

La partie utilisée de la plante est les feuilles séchées de (*Lawsonia inermis*). Les feuilles du henné contiennent de la Lawsone, une substance donnant des teintes rouges, jaunes et orangées, qui est utilisé en teinture textile et corporelle (coloration des cheveux, ou de la peau) [14].



Figure I.3 : Feuilles séchées de *Lawsonia* [15]

I.1.8.Types de Henné

a) Henné naturel

Le henné naturel développe une couleur cuivrée qui peut tirer sur le rouge [6].



Figure I.4 : *Lawsonia Inermis* [16]

b) Henné neutre

Issue de la feuille de *Cassia auriculata*, le henné "neutre" apporte force, brillance et volume aux cheveux sans les colorer. Utilisé pour préparer des masques capillaires, il est aussi connu pour assainir les cuirs chevelus gras ou à pellicules [17].



Figure I.5 : *Cassia auriculata* [18]

c) Henné noir

Le "henné noir" à d'origine d'*Isatis tinctoria* peut contenir le produit synthétique p-phénylène-diamine (PPD). Le PPD est capable de colorer rapidement la peau en noir, mais il peut provoquer des cicatrices permanentes et des réactions allergiques graves telles que des cloques, des démangeaisons intenses et une sensibilité chimique permanente [6].



Figure I.6 : *Isatis tinctoria* [19]

Henné blanc

En réalité, le « henné blanc » n'a que le nom de henné. La mixture du henné blanc est composée d'une fibre végétale que l'on appelle Gomme guar. Elle est extraite de la graine de la légumineuse *Cyamopsis tetragonoloba* et de carbonate de calcium qui est le composé majeur des calcaires comme la craie et parfois le marbre. Ils ne sont pas dangereux pour la peau. Ce mélange dure jusqu'à 2 jours sur les mains et 5 à 6 jours sur le corps [20].

La gomme Guar est un épaississant obtenu par broyage des graines de *Cyamopsis tetragonoloba* (figure 8), légumineuse originaire d'Inde et du Pakistan.

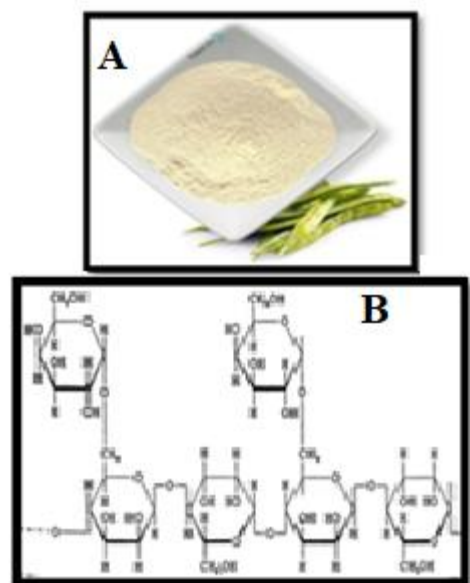


Figure I.7 : A)-Gomme Guar [21].
B)-Structure[22].

Tableau I.3 : Classification botanique du *Cyamopsis tetragonoloba* [23].


Règne	Plantae	
Sous-règne	Tracheobionta	
Division	Magnoliophyta	
Classe	Magnoliopsida	
Sous-classe	Rosidae	
Ordre	Fabaies	
Famille	Fabaceae	
Genre	<i>Cyamopsis</i>	

Figure I.8 : *Cyamopsis tetragonoloba* [24]

I.1.9.Préparation de la poudre de henné

Les feuilles fraîches de henné séchées à température ambiante, puis réduites en poudre à l'aide d'un mixeur électrique, la poudre de henné obtenue est soigneusement emballée dans un récipient hermétique et stockée à température ambiante [25].



Figure I.9 : Couleurs de la poudre de Henné [26]

I.1.10.Préparation de la pâte de henné

La recette de la pâte de henné est un processus qu'il faut respecter pour obtenir une pâte de henné lisse, crémeuse et foncée pour avoir un tatouage au henné qui durera de 7 à 10 jours. La poudre de henné est placée dans un bol en verre ou en acier inoxydable. L'eau chaude est ajoutée lentement à la poudre de henné. On mélangeant jusqu'à ce qu'il ait la consistance d'un yaourt épais. La pâte de henné peut être recouverte et laisser reposer pendant 3 à 4 heures. La pâte préparée est mixée à l'aide d'un mini-mixeur et filtrée pour enlever les grumeaux. Elle peut être mise au congélateur afin de la conserver encore plus longtemps. Pour se faire, il ne doit pas y avoir d'air dans la poche ou dans les cônes pour ne pas former de cristaux d'eau car le henné n'aime pas l'eau [27].



Figure I.10 : Pate de henné [28]

I.1.11.Application

a) .Utilisation du henné à des fins médicinales

En tant que plante médicinale, le henné est utile pour une variété de maladies allant des troubles de la peau à la lèpre. Les racines de la plante de henné ont été

utilisées pour traiter le grisonnement prématuré des cheveux ainsi que pour soigner l'aménorrhée, les maladies de la peau, la lèpre et la dysménorrhée. Les feuilles de henné sont utilisées efficacement dans les cas de jaunisse, de chute de cheveux, d'hémorragies, la leucoderme, la dysenterie, la sensation de brûlure, les ulcères, les plaies, l'anémie, la gale, la diarrhée, la bronchite, la toux, et pour l'hématologie, et diurétiques. L'huile de fleur de henné a été appliquée pour soigner les douleurs musculaires, l'amnésie, la fièvre, la sensation de brûlure, la cardiopathie et l'insomnie, tandis que ses graines sont utilisées pour la constipation, la folie, la gastropathie, l'élimination des odeurs et les fièvres intermittentes. [8].

b) Utilisation du henné en cosmétique

L'utilisation commerciale du henné est principalement dans l'industrie cosmétique pour la peinture corporelle et la coloration des cheveux [29, 30].

c) Utilisation économique

Les graines, les feuilles, la racine, les fleurs et l'écorce de henné peuvent être utilisé pour soulager plusieurs maladies. L'huile est utilisée dans l'industrie du parfum [31].

I.1.12. Activités pharmacologiques

Un large éventail d'activités biologiques a été attribué au henné [7].

a) Activité antioxydante

Les propriétés antioxydants d'une variété de composés purs tels que la lawsone ont démontré le rôle des composants phénoliques [8,32].

b) Activités anti-inflammatoire, anti-arthritique, analgésique et antipyrétique

Les composés phénoliques, présents dans les extraits polaires, ont été associés aux propriétés anti-inflammatoires du henné [7].

c) Activité anticancéreuse

L'extrait aqueux de feuilles de la plante de henné a été utilisé à une dose de 10 mg/kg pour diminuer efficacement le nombre de cellules cancéreuses [8].

d) Activité antiulcéreuse

Les extraits éthanoliques, chloroformique et aqueux de *L. inermis* ont été comparés à un contrôle positif de ranitidine pour déterminer l'activité antiulcéreuse [8].

e) Activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne de l'extrait de henné ainsi que de ses composés actifs et efficaces contre une variété de pathogènes humains [8,33].

f) Activité anti-fécondation

L'exposition d'organismes à des extraits de henné peut affecter leur capacité à se propager et provoquer des avortements spontanés et une baisse de la fertilité [8].

g) Activité hépatoprotectrice

Les effets hépatoprotecteurs des extraits de henné sont associés aux extraits polaires et donc très probablement à la présence des composés phénoliques [7].

h) Activité antiparasitaire

L'extrait aqueux de feuilles s'est révélé avoir une activité anthelminthique contre les individus adultes [7].

i) Activité antidiabétique

Les extraits polaires des feuilles ont été étudiés par plusieurs chercheurs pour établir leurs activités antidiabétiques [7].

j) Activité inhibitrice des enzymes

Un extrait éthanolique de la plante a provoqué l'inhibition de la glycation des protéines et réduit les dommages protéiques induits par un générateur de radicaux libres [7].

k) Activité thrombolytique

Un extrait aqueux de feuilles a montré une excellente activité thrombolytique [7].

I) Activité anticataleptique

Un succès significatif a été obtenu en traitant la catalepsie induite par l'halopéridoline chez les souris à partir d'un extrait aqueux de henné [8].

I.1.13.Toxicité

Le henné est considéré comme dangereux pour les enfants, en particulier pour les nourrissons. Des doses extrêmement importantes et une utilisation prolongée du henné peuvent présenter un risque pour la santé en raison de la présence de composés potentiellement cancérigènes. Pour cette raison, Il est recommandé une utilisation limitée du henné, et il est conseillé de ne pas prendre de grandes quantités d'huile grasse de henné par voie interne. *L. inermis* s'est également révélé non génotoxique dans le test UDS (synthèse non programmée de l'ADN) in vivo jusqu'à une dose maximale de 2000 mg/kg de poids corporel. Les animaux traités avec 1000 ou 2000 mg/kg de poids corporel de henné. [7,8].

I.2.SYNTÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION ET L'ANALYSE DE HENNÉ

I.2.1.Méthodes d'extraction de henné

Jusqu'à présent, des extraits colorés naturels ont été isolés des feuilles de henné par de nombreuses méthodes telles que l'infusion, par solvant, par soxhlet et par ultrason [34].

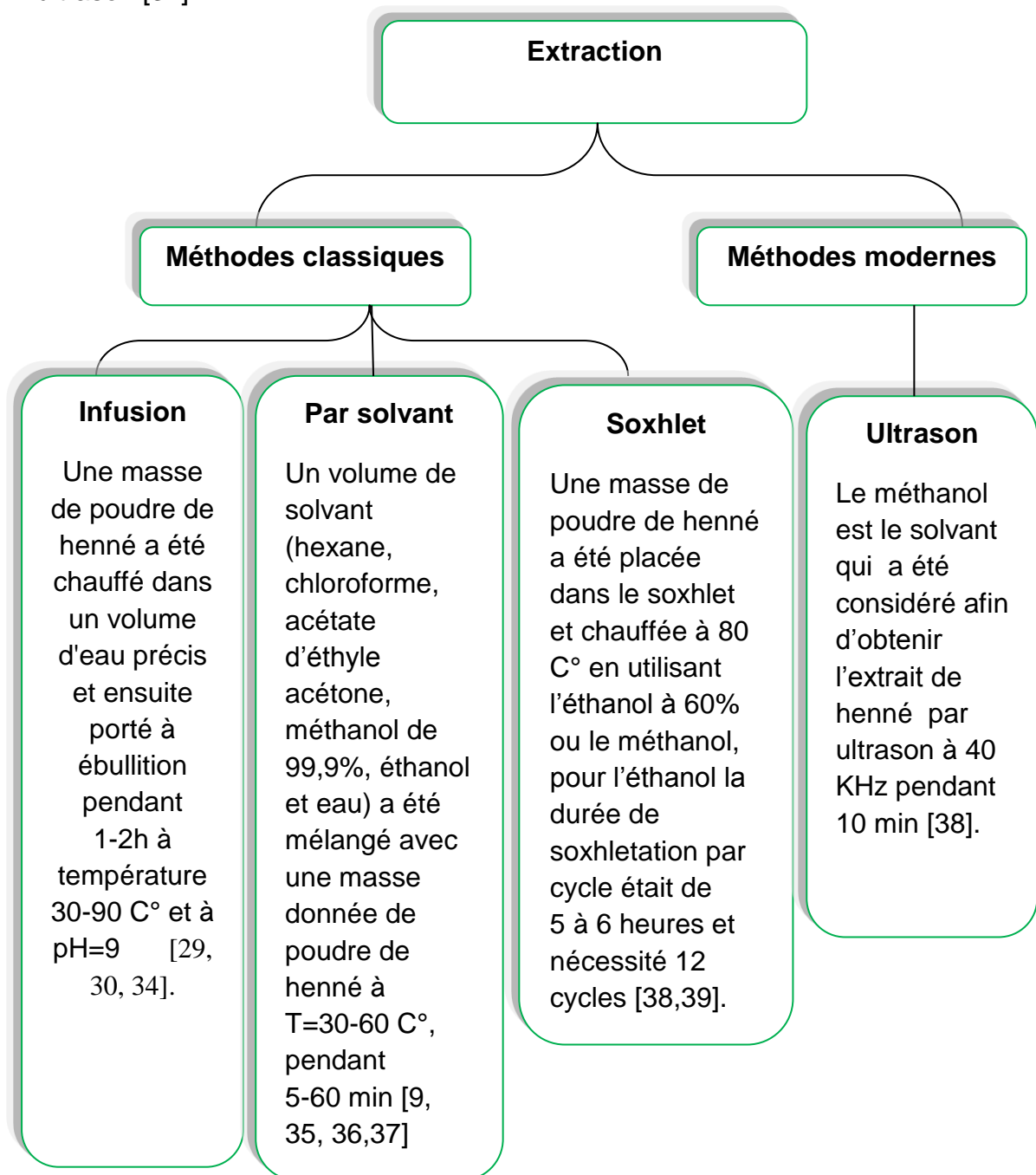


Figure I.11 : Différentes Méthodes d'extraction de Henné

➤ **Méthode Moderne**

Extraction par Ultrason

L'extraction par ultrason est l'élimination et la récupération d'analytes organiques d'une matrice solide perméable au moyen d'un solvant qui est excité par l'énergie sonore à des fréquences supérieures à celles audibles par l'oreille humaine. L'énergie peut être introduite dans l'échantillon au moyen d'une sonde ultrasonique qui est insérée dans l'échantillon ou dans un bain ultrasonique dans lequel l'échantillon et le solvant sont immergés. L'énergie ultrasonore peut être suffisamment forte pour perturber et pulvériser la matrice, augmentant ainsi la rétractibilité de l'analyte [40,41].

I.2.2.Méthodes d'analyse

Le Henné est analysé par différentes méthodes microscopique, électrochimique, chromatographique, organoleptique, physico-chimique et spectroscopiques.

I.2.2.1.Analyse microscopique

L'analyse microscopique, fait appel aux éléments histologiques des feuilles. Les feuilles de la plupart des espèces courantes d'arbres poussant dans les régions de culture fournissent une matière à fraudes facilement utilisable par leur abondance, il est bien évident que la fraude ne peut porter que sur la poudre, les morphologies de ces feuilles étant très différentes de celles du henné [42].

Les caractères des différentes espèces utilisées dans ce travail sont reportés dans le tableau I.4 [42,43].

Tableau I.4 : Caractères microscopiques de henné et d'autres plantes.

Espèce	Caractère
Henné, <i>Lawsonia inermis</i>	La cuticule de l'épiderme inférieur est striée
Grenadier, <i>Punica granatum</i>	Épiderme supérieur à cellules à peine ondulées
Figuier, <i>Ficus carica</i> L., Moracées	Poils tecteurs unicellulaires, légèrement recourbés en crochets ou courts, trapus, à base élargie.
Olivier, <i>Olea europaea</i> L., Oléacées	Fibres en paquets Sclérites rares Petits prismes

I.2.2.2. Analyse électrochimique

Une étude a porté sur le mécanisme de transfert d'électrons dans *Lawsonia inermis*, lawsone et PPD. En utilisant la station de travail électrochimique Zahner-pp 211. Les analyses électrochimique, cyclique voltampérométrie (CV) et voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) ont été considérées. Les expériences électrochimiques ont été réalisées en utilisant un assemblage de trois électrodes avec une électrode Ag/AgCl comme électrode de référence, un fil de Pt comme contre-électrode et un carbone vitreux comme électrode de travail. Les concentrations de henné, de lawsone et de PPD étaient de 0.1 % et 0.5 %, car ce sont les concentrations utilisées dans les teintures artificielles. Le potentiel était de -1 à +1 V, à des vitesses de balayage de 25.50 et 100 mv/s [35].

I.2.2.3. Analyses organoleptiques et physico-chimiques

En ce qui concerne les caractères organoleptiques, on notera que la couleur doit être la plus verte possible, indiquant ainsi un bon séchage et par conséquent une meilleure qualité. L'odeur normale est agréable et rappelle le foin ou ressemble à celle de certains thés. La saveur est mucilagineuse et légèrement astringente. Dans la bouche, on peut déjà détecter la présence de sable, présence confirmée par les moyens physiques par mise en suspension et décantation.

L'analyse chimique fait appel au dosage des différents constituants tel que la lawsone présente à raison de 0,5 à 2 % dans la poudre de henné naturel.

- Mesure de pH.
- La teneur en cendre [42].

I.2.2.4. Analyses chromatographiques

La bibliographie révèle deux travaux sur le henné utilisant la chromatographie sur couche mince (CCM). Dans le premier, l'éluant étant un mélange de Chloroforme/Acétate d'éthyle/Acide formique (3/6/1), la révélation a été réalisée sous lumière UV à 283 nm [44]. Dans le second, le mélange toluène/acétate d'éthyle (9/1) a été considéré comme phase mobile [45]. Un seul travail a été réalisé par HPTLC selon les conditions suivantes : un débit de 10-100 μ /s, un volume d'injection de 6 μ l, une largeur de bande de 6 mm et une distance du fond de 15 mm [6,46].

I.2.2.5. Analyses spectroscopiques

Dans l'éthanol, Les échantillons ont été analysés par différents méthodes d'analyses telles qu'UV-Vis, FTIR, 1 H NMR, GC-MS, et SAA (tableau I.5).

Tableau I.5 : Différents Méthodes d'analyses spectroscopiques avec leurs conditions et leurs caractéristiques.

Analyte	Type d'analyse	Technique d'analyse	Conditions opératoires	Caractéristique		Référence / Année
				Avant	Après	
Lawsonia inermis	Quantitative	UV-Vis	Le spectrophotomètre UV SPECORD-210 à température ambiante dans la gamme de longueur d'onde de 190-1100 nm dans l'éthanol	Pic à 412nm (lumière bleue) était dû à la chlorophylle-B ,665nm (lumière rouge) était dû à la chlorophylle A	L'intensité du pic d'absorbance pour les concentrations plus élevées a diminué en raison de la dégradation du colorant après les études PSEC.	[35] / 2018

	Structurale Qualitative	GC-MS	Gaz He (99,99 %), P= 76 kpa avec V =20 cm/s, température de l'injecteur =25 °C, température du détecteur est 31° C avec rapport de division, 1:25.	Les ions observés à m/z 167 et 150 correspondent à la perte de isobutane (CH ₂ C(CH ₃) ₂) par un réarrangement de type McLafferty et à l'élimination du radical libre (CH ₃) ₂ CHCH ₂ O, La perte des groupes butyle donne également l'ion à m/z 57 lors de l'utilisation, les ions observés à m/z 108 et 94 sont formés par la perte des groupes CH ₃ et OCH ₂ de l'ion moléculaire.	[36, 37] / 2008 2009
	Quantitative	FTIR	En utilisant pastille de KBr. L'absorption du rayonnement électromagnétique se situe dans la gamme de nombres d'onde de 400-4000cm ⁻¹ .	3419(O-H) 2928,2852(Ar C-H) 2361,2339(OH acide) 1633(C=O) 1449(Ar C=C) 1383,1316(C-H) 1194,1102(C-O) 780,658(Ar CH ₂)	[35, 47,48] / 2018 2016 2019

	Quantitative	SAA	Pureté 99 % d'acide nitrique mise en réaction avec l'échantillon de henné en poudre à 350 °C pendant 1 heure.	Les concentrations de plomb dans la pâte de henné disponible dans le commerce se situent entre $5,5 \pm 0,2 \text{ mg. Kg}^{-1}$ et $18,0 \pm 0,2 \text{ mg. Kg}^{-1}$, ce qui est assez élevé	[37,49] / 2009 2019
	Quantitative	RMN 1H	Le solvant est le DMSO Spectromètre RMN 500 MHz	Deux pics ont été observés à 2,5 et 3,4 ppm au solvant DMSO. Dans l'analyse RMN 1H, les pics des groupes aromatiques et O-H ont été observés à une faible intensité en raison de la faible solubilité de Lawsonia inermis dans le DMSO.	/
					[35] / 2018

Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique basée sur les vibrations des atomes d'une molécule. Un spectre infrarouge est généralement obtenu en faisant passer un rayonnement infrarouge à travers un échantillon et en déterminant quelle fraction du rayonnement incident est absorbé (une énergie particulière). L'énergie à laquelle apparaît un pic dans un spectre d'absorption correspond à la fréquence de vibration d'une partie d'une molécule de l'échantillon.

La spectroscopie infrarouge a été largement utilisée pour des analyses qualitatives et quantitatives dans divers domaines tels que les industries alimentaires et pharmaceutiques [50].

- **Analyse quantitative**

Le principe de l'analyse quantitative pour toutes les méthodes de mesure optiques et spectroscopiques est fondamentalement le même. Ces méthodes consistent à mesurer l'énergie dérivée des méthodes de mesure liées à des formes physiques ou chimiques, le plus souvent la concentration de la substance à analyser. L'absorbance est utilisée en raison de sa dépendance linéaire à la concentration donnée par la loi de Beer-Lambert L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration et à la longueur du trajet de l'échantillon [51,52].

- **Analyse qualitative**

À des fins d'identification qualitative, le spectre est présenté sous forme de transmittance ou absorbance en fonction du nombre d'onde. Les groupes fonctionnels ont leurs vibrations fondamentales caractéristiques qui donnent lieu à une absorption dans une certaine gamme de fréquences du spectre, Chaque bande du spectre peut être attribuée au mode d'étirement ou de flexion d'une liaison. Cette méthode est applicable aux molécules organiques, inorganiques, aux polymères pour la confirmation de la structure moléculaire par comparaison de la totalité du spectre avec celui d'un composé connu [52,53].

I.2.2.6. Analyse en Composantes Principales (ACP)

Lorsqu'on étudie simultanément un nombre important de variables quantitatives, les individus étudiés ne sont plus représentés dans un espace de dimension plus importante. L'objectif de l'analyse en composantes principales (ACP) est de revenir à un espace de dimension réduite en déformant le moins possible la réalité. Il s'agit donc d'obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales. C'est la matrice des variances-covariances (ou celle des corrélations) qui va permettre de réaliser ce résumé pertinent, parce qu'on analyse essentiellement la dispersion des données considérées [54].

I.2.3.Composition chimique

Composition chimique globale

Le henné contient une faible quantité de graisses présentes dans les graines et a une faible valeur calorique. L'huile isolée des graines de henné est appelée huile grasse et elle est composée d'acide arachidique, d'acide stéarique et d'acide oléique. Outre l'huile grasse, les plantes contiennent également de la résine, des glycosides, des stéroïdes, des saponines, des tanins, des acides aminés, des lipides et des dérivés de mannitol. De petites quantités d'acide tannique et d'acide gallique sont également présentes dans les feuilles. Il est également bien connu comme une bonne source de multivitaminés, de minéraux et d'autres oligo-éléments. Dans les feuilles, la teneur en Mg est inférieure à 0,2%, tandis que Cu, Zn et Fe sont présents en plus grande quantité. De petites quantités de vitamine C, de glucides, de protéines, de gommes, de minéraux et de glycosides sont également présentes dans les feuilles. Les graines de henné sont riches en glucides, fibres, protéines et phytostérols. Le henné est également apprécié pour ses flavonoïdes et ses propriétés anti-inflammatoires. L'huile essentielle parfumée est principalement composée de terpénoïdes, de xanthones, de phénols et d'aldéhyde. L'importance de chacun de ces constituants chimiques varie selon le type d'espèce et selon le mode de culture. Par exemple, l'ionone est en grande partie responsable de l'odeur piquante extraite des fleurs, la lawsone produit une fragrance douce et moyennement corsée, et l'arôme du tanin est semblable à celui du cuir et du chêne avec une fragrance amère. Les autres composés aromatiques sont le citronellol, le limonène, le linalol, l'eugénol et l' α -terpinéol [8,55].

La figure I.12 montre les résultats obtenus [42], suite à une analyse immédiate des feuilles de henné.

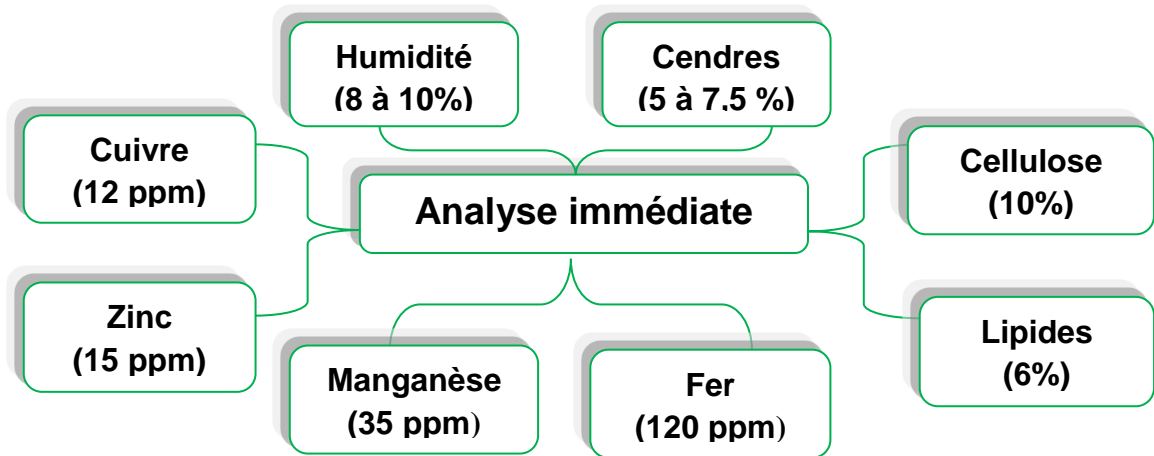
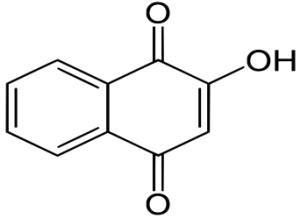
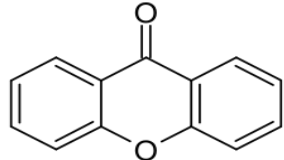
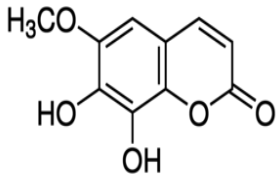
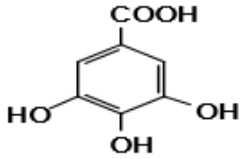


Figure I.12 : Composition des feuilles de *L.inermis*

Le tableau I.6 regroupe les principaux composés organiques de henné telle que xanthone, fraxetin, acide gallique et lawsone [7,10, 56].

Tableau I.6 : Composés principaux de Henné.

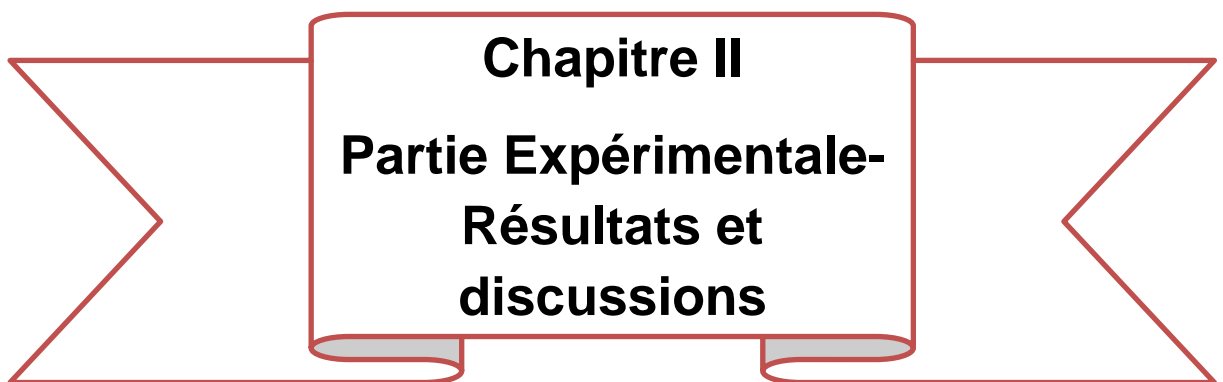
Composé	Formule Brute	Nom IUCPA	Partie d'isolement	Solubilité	Tf(C°)	Structure
Lawsonie	$C_{10}H_6O_3$	2-hydroxy-1,4-naphthoquinone	Feuille	Presque insoluble	195 à 196	
Xanthone	$C_{13}H_8O_2$	9H-Xanthen-9-one	Feuille	Eau chaude	174	
Fraxetin	$C_{10}H_8O_5$	7,8-Dihydroxy-6-méthoxycoumarine	Parties aériennes	/	231	
Acide gallique	$C_7H_6O_5$	Acide 3, 4, 5-trihydroxybenzoïque	Racines	Eau	210	

I.2.4.Fraude et authentification du Henné

La falsification peut être détectée par plusieurs méthodes d'analyses qui sont mentionnées dans le tableau I.7.

Tableau I.7 : Détection de l'adultération.

Classe d'adultérant	Adultérants	Rôle et action	Technique d'analyse	Réf
Produit naturel	brou de noix, bois de campêche, bouton de myrte, camomille, charbon pulvérisé, citron, clou de girofle, curcuma, eau de fleur d'oranger, eau de rose, eucalyptus, huile olive, d'huile de moutarde, miel, indigo, luzerne, moutarde, poudre de café, onion, sauge, séné, sucre, tanins, thé, lait caillé, levure de bière, ricin	modifier la coloration donnée aux cheveux, améliorer le traitement des cheveux, parfumer, augmenter la pénétration du colorant, donner du lustre.	Spectroscopie UV-vis, FTIR Chromatographie CCM, HPLC	[1] [29] [57] [58] [59] [60] [61] [62] [63] [64]
Produits chimiques	chaux, acide citrique, alun, vinaigre, acide picrique, citons, le pyrogallol, lawsone de synthèse, acide picramique, p. phénylène-diamine, jaune naphthol, divers « colorants basiques », diaminotoluènes.	foncer la teinture, atténuer le rouge du henné par une teinte brune, ont également une action cicatrisante sur le cuir chevelu.	HPLC-DAD -ESI-MS HPLC- UV GC-MS	
Minéraux	sable coloré, les oxydes métalliques (cuivreux, fer, sulfate de cuivre, sulfate de fer, sels de bismuth, argent, chlorure, nickel, Na, P, K, Mg	faisait varier les reflets obtenus du brun lumineux au noir	ICP-MS SAA	



Chapitre II
Partie Expérimentale-
Résultats et
discussions

INTRODUCTION

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire du département de chimie de la faculté des sciences et du laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules (LCSN-BioM), de l'université de Blida 1.

L'expérimentation porte sur le contrôle qualité du colorant naturel henné. Elle est scindée en deux parties, la première partie concerne des analyses physico-chimiques notamment, le pH, l'indice de réfraction, la teneur des cendres et la chromatographie sur couche mince (CCM). La deuxième partie est réservée à l'analyse qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR) dans le but de démasquer l'adultération des échantillons commerciaux du henné. L'analyse en composante principale (ACP) a été utilisée pour exploiter les données issues de l'analyse ATR-IRTF.

II.1.ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

Différentes méthodes sont utilisées pour détecter l'adultération dans les produits commerciaux. Certaines d'entre elles sont recommandées par les réglementations telles que les analyses physico-chimiques qui sont relatives aux méthodes de contrôle qualité des matières végétales médicinales [52].

II.1.1.Echantillonnage

D'après la recherche bibliographique et la disponibilité sur le marché algérien, on a constaté qu'il existe deux types de henné. Il s'agit du henné naturel et du henné blanc.

➤ **Références**

Il existe deux références :

1- Le henné naturel, qui provient de la plante *Lawsonia. Inermis* (figure II.1). Elle est cultivée dans la région de Wargla (Algérie). Le broyage de la plante a été effectué après le séchage dans une étuve pendant 24 h à température de 35 °C.

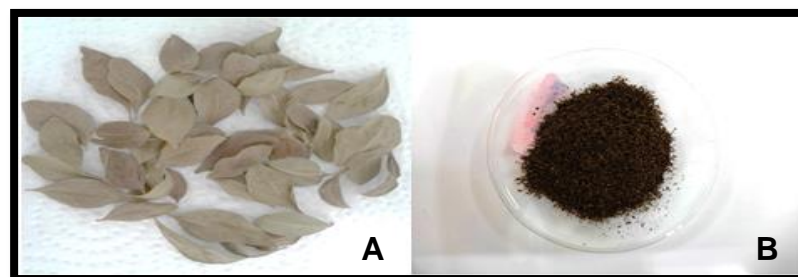


Figure II.1 : *Lawsonia. Inermis* A) feuille, B) poudre

2- Pour le henné blanc, On a utilisé la fibre végétale Gomme guar (figure II.2) provenant de la France. La gomme guar est obtenue à partir de la graine de la légumineuse *Cyamopsis tetragonoloba*. Les références utilisées sont montrées dans le tableau II.1.

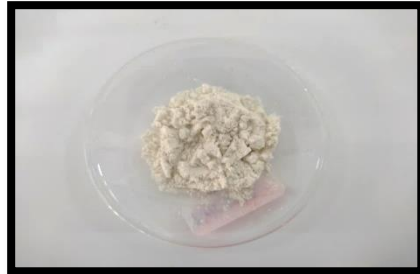


Figure II.2 : Gomme guar

Tableau II.1 : Code des Références

Références	Code
<i>Lawsonia. Inermis</i> poudre	Hfp
Gomme guar	Ggr

➤ **Echantillons commerciaux**

Les différentes analyses sont effectuées sur des échantillons de henné (poudre) qui ont été achetés sur le marché local à Blida (Beni Tamou) et Tipaza (Hadjout) provenant de pays divers. La figure II.3 représente les échantillons considérés dans le présent travail.



Figure II.3 : Echantillons commerciaux de henné

Dix-sept échantillons sont utilisés dans cette étude. Ils sont représentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Listes des échantillons commerciaux du henné avec quelques caractéristiques déclarés sur les emballages.

Echantillon	Poids déclaré (g)	Poids mesuré (g)	Composition	Pays	Prix (DA)
HAnp	50	49,01	Naturel	Algérie	70
HEFp	100	119,56	Henné naturel	Inde	65
HBRp	20	17,25	Naturel	Algérie	25
HBYP	90	98,48	Naturel	Algérie	120
HSp	90	99,49	Naturel	Maroc	90
HRNp	10	13,09	Acide aminé, acide citrique, henné, peroxyde de baryum	Algérie	70
HCp	90	97.62	Henné naturel	Pakistan	85
HMp	100	102.03	Henné naturel	Inde	85
HRMp	10	12.46	Acide aminé, Acide citrique, henné, peroxyde de baryum	Algérie	70
HETp	90	95.86	Herbe naturelle	Soudan	120
HRp	90	95.29	Henné naturel	Inde	120
HAPp	90	97.15	<i>Lawsonia inermis</i>	Inde	120
HNLp	90	89.88	Henné poudre	Inde	120
Hnp	50	52.73	Henné naturel	Algérie	40
HEWb	200	208.31	Henné blanc	Algérie	500
HWh	/	121.98	100% naturel	Algérie	450
HBEp	25	23.25	Naturel	Algérie	30

D'après les données du tableau II.2, on constate que le poids déclaré est proche du poids mesuré. Les deux échantillons HRNp et HRMp sont les plus chers en comparant les prix aux poids. Ce sont les seuls échantillons dont la composition a été indiquée. A l'exception des deux échantillons mentionnés, les prix des échantillons de henné blanc sont nettement plus chers que ceux du henné.

L'analyse organoleptique que nous avons effectuée nous a permis de classer les échantillons en 8 groupes d'après la couleur et 6 groupes d'après l'odeur voir le tableau II.3.

Tableau II.3 : Caractéristiques organoleptiques des échantillons commerciaux du henné.

Echantillon	Couleur	Echantillon	Odeur
Groupe 1 (HRNp)	Noir	Groupe 1 (HRNp, HCp et HAnp, HRMp)	Goudron
Groupe 2 (HWh)	Blanc sale	Groupe 2 (HWh et Hnp)	Chaux
Groupe 3 (HEWb)	Blanc	Groupe 3 (HEWb)	Craie
Groupe 4 (HCp, HAnp, HAPp, HMp et Hnp)	Vert militaire	Groupe 4 (HBEp, HAPp, HMp, HSp, HNLp, HBRp et HEFp)	Caractéristique
Groupe 5 (HBEp et HBRp)	Marron clair	Groupe 5 (HRp et HBYp)	Henné et goudron
Groupe 6 (HRp, HBYp, HRMp et HETp)	Marron	Groupe 6 (HETp)	Paprika
Groupe 7 (HEFp)	Vert	/	/
Groupe 8 (HSp et HNLp)	Vert clair	/	/

II.1.2. Adultération

L'adultération est une pratique frauduleuse consistant en l'ajout d'un produit de moindre valeur à un autre produit, qui est alors vendu ou donné pour ce qu'il n'est pas. Des falsifications peuvent être trouvées dans les aliments, les médicaments, les cosmétiques et autres. La falsification peut rendre les produits nocifs, réduire les coûts de fabrication ou ne pas fonctionner correctement. Dans d'autres cas l'adultération concerne le nom de produit et/ou le poids indiqué dans l'emballage [65].

Selon la recherche bibliographique [29,57], nous avons recensé dix-sept adultérants que nous avons regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Adultérants étudiés.

Adultérant	Code
Acide picrique	Ap _s
Acide citrique	Ac _s
Acide linoléique	Al _L
Acide oléique	Ao _L
Marbre	Mr _s
Sol	Sl _s
Sable	Sb _s
Chaux	Ch _s
Charbon	Chb _s
Thé vert	Thv _s
Grenadine	Gr _s
Colorant marron	Cm _s
Colorant orange	Co _s
Colorant rouge	Cr _s
Curcuma	Cur _s
Café	Cf _s
Craie	Cra _s

II.1.3.Préparation d'extraits éthanoliques

➤ **Principe**

On a utilisé l'éthanol absolu pour l'extraction des échantillons du henné [62]. Ce dernier est considéré comme un meilleur solvant.

➤ **Mode Opérateur**

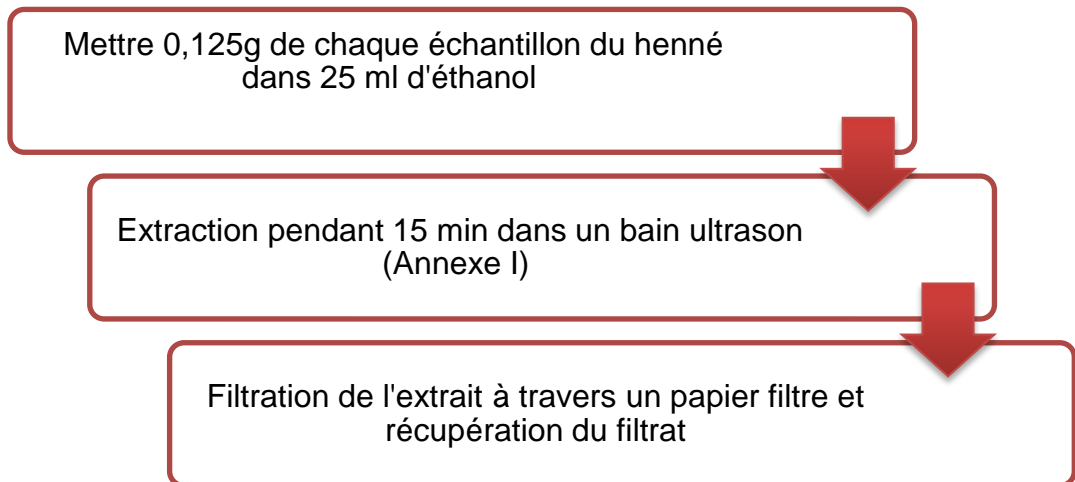


Figure II.4 : Protocole de préparation d'extraits éthanoliques de henné

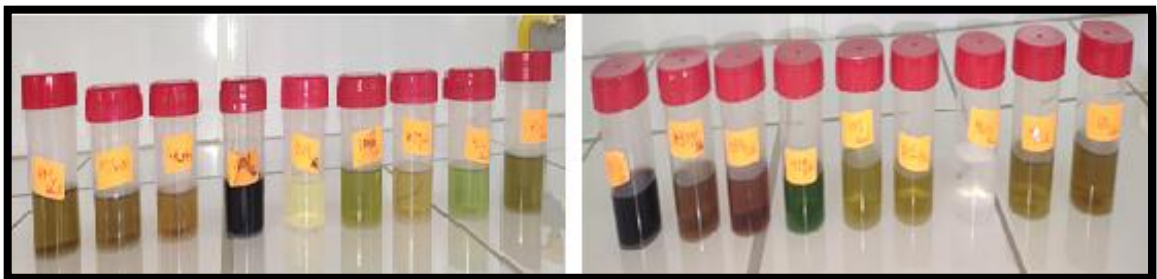


Figure II.5 : Extraits éthanoliques des échantillons commerciaux de henné

II.1.4. Préparation d'extraits aqueux

➤ **Principe**

On a utilisé l'eau distillée comme un solvant d'extraction [44].

➤ **Mode Opérateur**

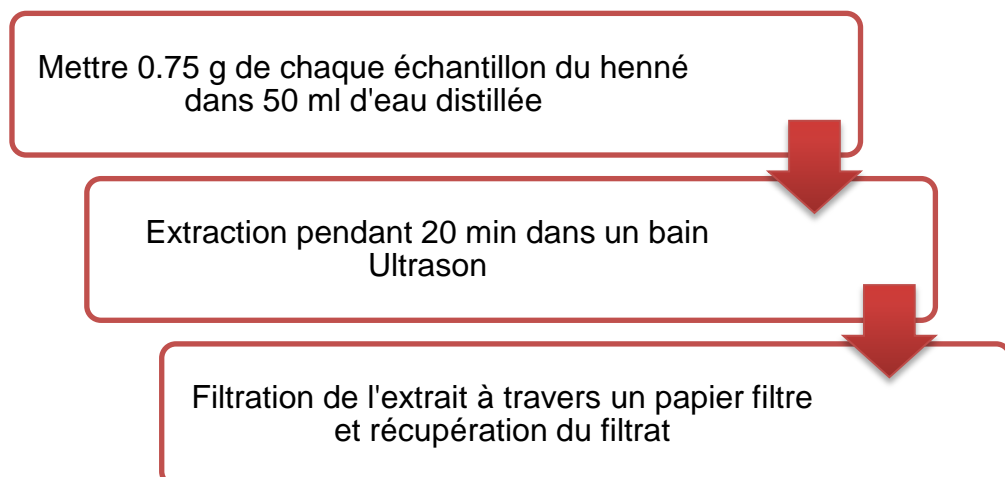


Figure II.6 : Protocole de préparation des extraits aqueux de henné

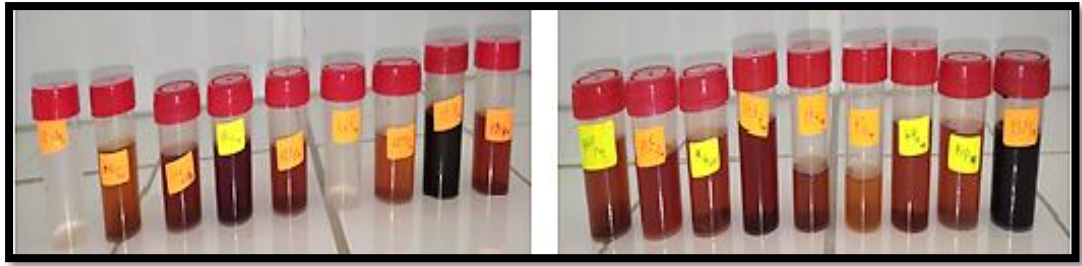


Figure II.7 : Extraits aqueux des échantillons commerciaux de henné

Après la préparation des extraits éthanoliques et aqueux, on a observé une différence de couleur des extraits éthanoliques et aqueux. Le tableau II.5 représente les différentes couleurs et pigments de différents groupes d'extraits obtenus.

Tableau II.5 : Caractéristiques des extraits éthanoliques et aqueux

Extraits éthanoliques	Pigment	Extraits Aqueux	Couleur
Groupe 1E (HRNp et HRMp)	Noir	Groupe 1A (HRNp et HRMp)	Noir
Groupe 2E (HETp, HSp, HNLp et Hnp)	Marron	Groupe 2A (HBRp et HBEp)	Marron
Groupe 3E (HAnp)	Marron foncé	Groupe 3A (HMP, Hnp, HRp, HAnp et HBYp)	Vert marron
Groupe 4E (HWh et HEWb)	Transparent	Groupe 4A (HETp, HSp, HAPp et HNLp)	Marron claire
Groupe 5E (HAPp, HEFp, HBYp, HMP et HRp)	Marron rouge	Groupe 5A (HCp)	Vert claire
Groupe 6E (HBRp, HBEp et HCp)	Grenat	Groupe 6A (HEFp)	Vert foncé
/	/	Groupe 7A (HWh)	Jaune claire
/	/	Groupe 8A(HEWb)	Transparent

- On remarque que les groupes (1E et 1A) portent les mêmes échantillons. Alors, on peut les considérer comme un seul groupe qu'on nomme groupe 1.

II.1.5. Matériels et Méthodes

a) Mesure du pH

➤ **Définition**

Le pH a été défini comme l'inverse du logarithme décimal de la concentration en ion hydrogène. Cependant, la plupart des réactions chimiques et biochimiques étant régies par l'activité de l'ion hydrogène plutôt que par sa concentration. Le pH est actuellement déterminé à l'aide d'une électrode normale à hydrogène et de solutions tampons normalisées [66].

➤ **Mode Opérateur**

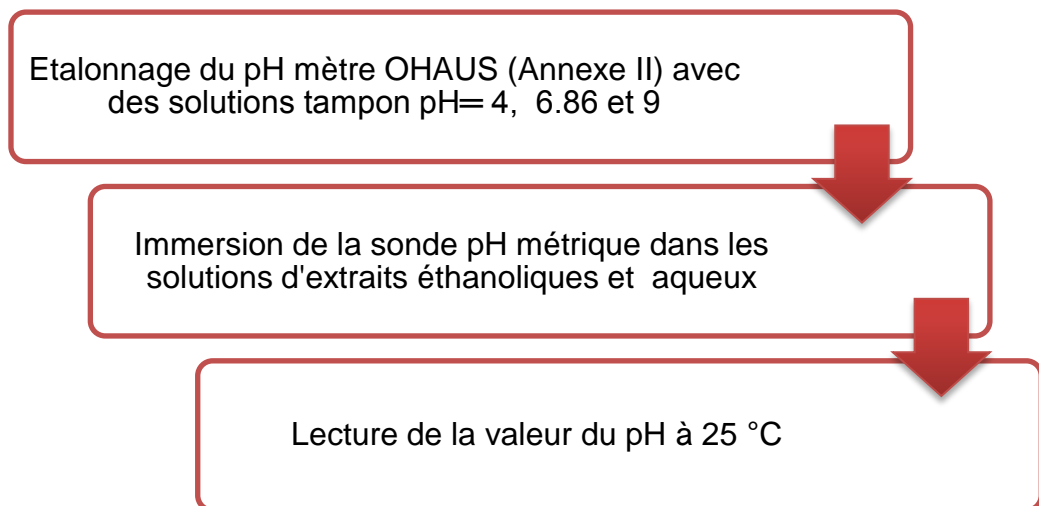


Figure II.8 : Protocole pour la détermination du pH

b) Mesure de l'indice de réfraction

➤ **Définition**

Un réfractomètre est un appareil optique utilisé pour mesurer la déformation ou la réfraction de la lumière lorsqu'elle traverse une substance. Il fonctionne parce que la lumière se déplace à des vitesses différentes dans différents milieux [53,67].

➤ **Mode Opérateur**

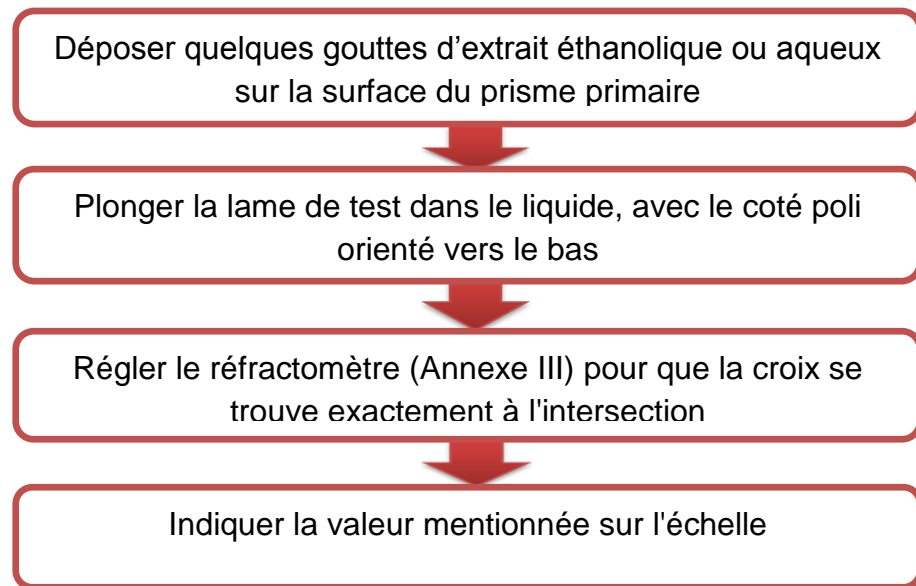


Figure II.9 : Mesure de l'indice de réfraction

c) Teneur en cendre

➤ **Définition**

Les cendres sont les résidus des composés inorganiques (minéraux) qui restent après l'incinération des échantillons qui contiennent des composés organiques d'origine végétale ou animale.

Le principe est basé sur l'incinération de matériel biologique au niveau du four à moufle (Annexe IV) dans des creusets en porcelaine. Lorsque la couleur des résidus deviendra blanche après le refroidissement, l'opération est terminée [68].

➤ **Mode Opérateur**

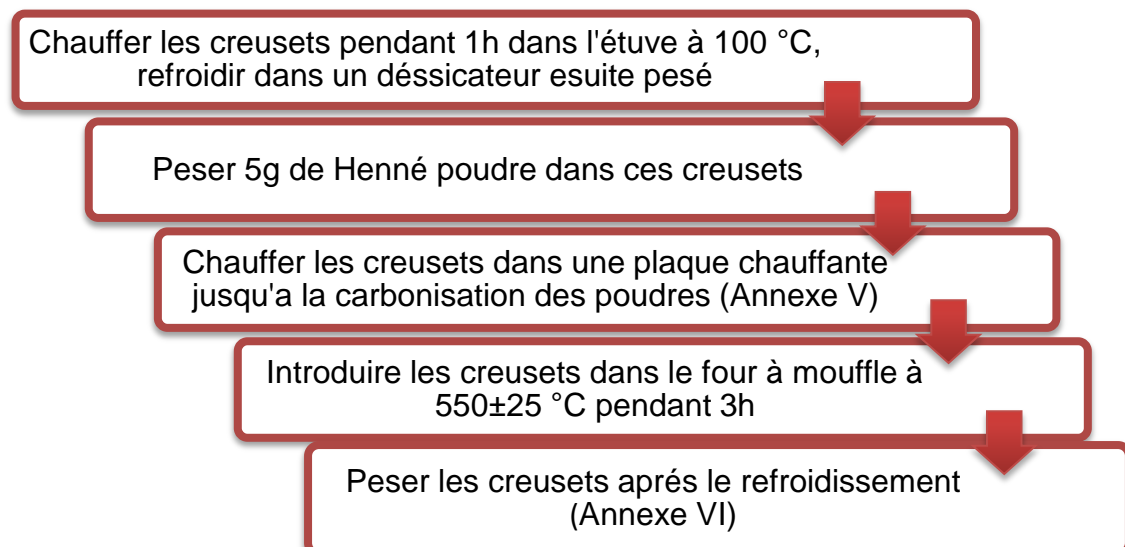


Figure II.10 : Protocole de détermination de la teneur en cendre du henné

- **Expression de calcul** : la teneur en cendre (TC) est donnée par l'expression :

$$Tc (\%) = (B-A/m) \cdot 100$$

Sachant que :

Tc : Teneur en cendre (%).

A : Poids de creusets vide (g).

B : Poids des creusets avec l'échantillon après l'incinération(g).

m : Masse de l'échantillon(g).

d) Analyse par chromatographie sur couche mince (CCM)

➤ Mode Opérateur

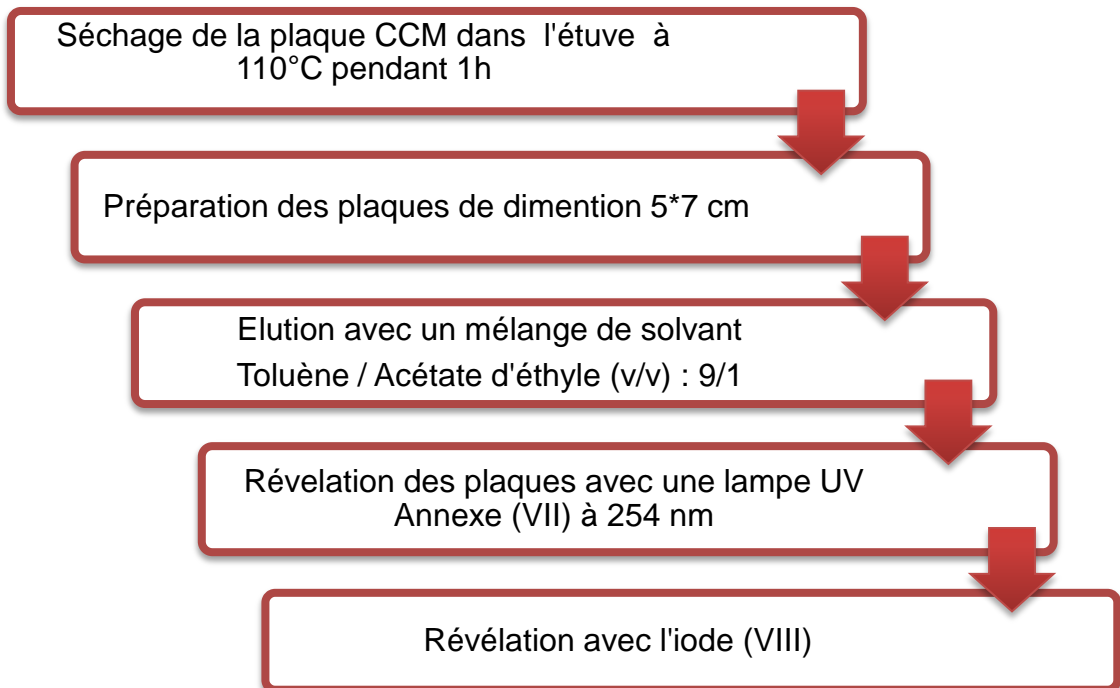


Figure II.11 : Protocole d'analyse par chromatographie sur couche mince(CCM) [45]

II.1.6.Résultats et discussions

Des analyses physico-chimiques et des tests organoleptiques ont été réalisés sur des échantillons commerciaux de henné. On commence d'abord par les analyses physico-chimiques.

a) Mesure du pH

Les résultats de mesure du pH sont résumés dans les figures II.12 et II.13.

- **Extrait éthanolique**

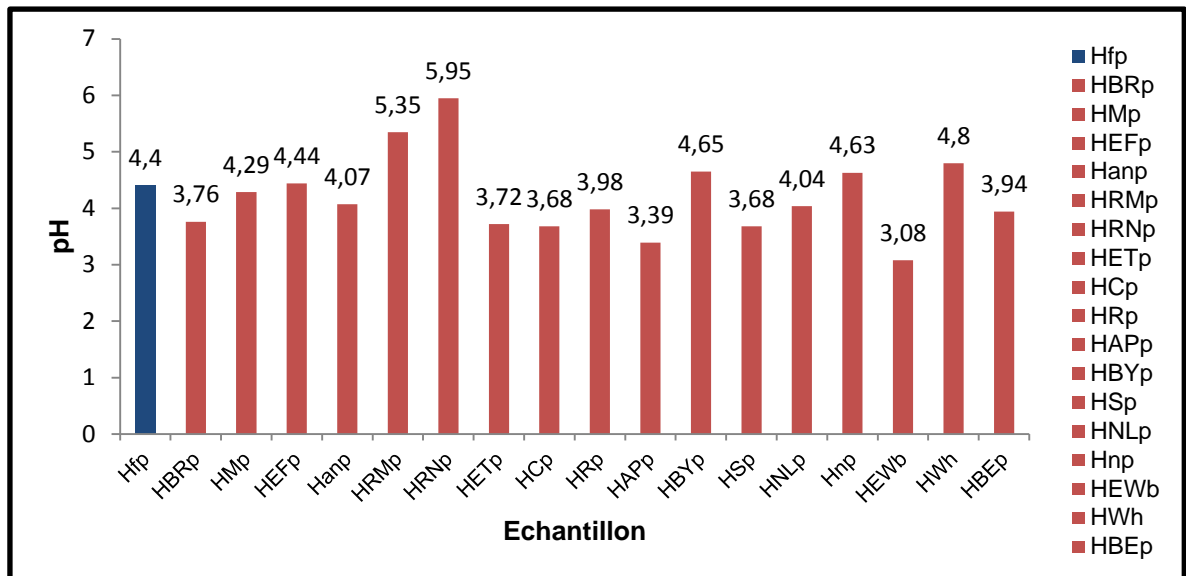


Figure II.12 : Valeurs de pH de différents échantillons

- **Extrait aqueux**

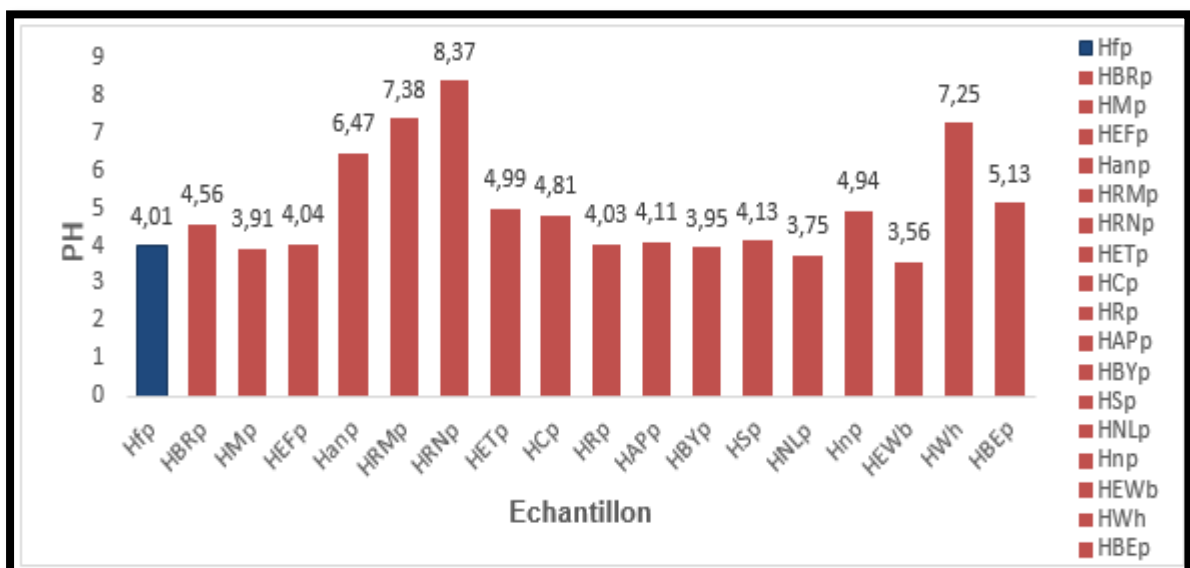


Figure II.13 : Valeurs de pH de différents échantillons

- On constate que les solutions éthanoliques de henné ont un caractère plus acide car la plupart des valeurs du pH des solutions aqueuses varient entre 3.56 et 6.47 et toutes les valeurs du pH des solutions éthanoliques échelonnent entre 3.08 et 5.95.

- On remarque que les valeurs de pH des extraits aqueux sont presque les mêmes que ceux des extraits éthanoliques dans les échantillons HEFp, HNLp, HBYp, HMP, HSp, HBRp, HAPp, HEWb, Hnp et HRp et pour les autres échantillons il apparait une différence, donc on peut conclure que les écarts s'expliquent par les différentes liaisons ou ponts d'hydrogène dans les solvants et aussi il peut y avoir l'existence de traces d'autres plantes de nature inconnue qui peuvent avoir un effet notoire sur le pH.

b) Mesure de l'indice de réfraction

Le tableau II.6 montre les résultats d'analyse de l'indice de réfraction des échantillons du henné.

Tableau II.6 : Indice de réfraction d'extrait éthanolique et aqueux des échantillons de henné.

Echantillon	Indice de réfraction	
	Extrait aqueux	Extrait éthanolique
Hfp (réf)	1.335	1.3625
HEFp	1.3345	1.365
HNLp	1.334	1.364
HRMp	1.3335	1.365
HETp	1.3345	1.3625
HAnp	1.335	1.363
HBYp	1.335	1.3655
HMP	1.3345	1.3635
HCp	1.3345	1.363
HSp	1.3345	1.363
HRNp	1.332	1.3625
HBRp	1.334	1.3625
HAPp	1.335	1.363
HEWb	1.334	1.3635
HWh	1.3335	1.362
HBEp	1.3345	1.3625
Hnp	1.3335	1.3625
HRp	1.334	1.362

D'après les résultats obtenus de l'indice de réfraction des échantillons du henné, on note que les valeurs sont très proches, donc on ne peut pas distinguer entre les différents échantillons. On conclut que ce paramètre ne peut pas être utilisé pour l'identification des fraudes.

c) Mesure des cendres

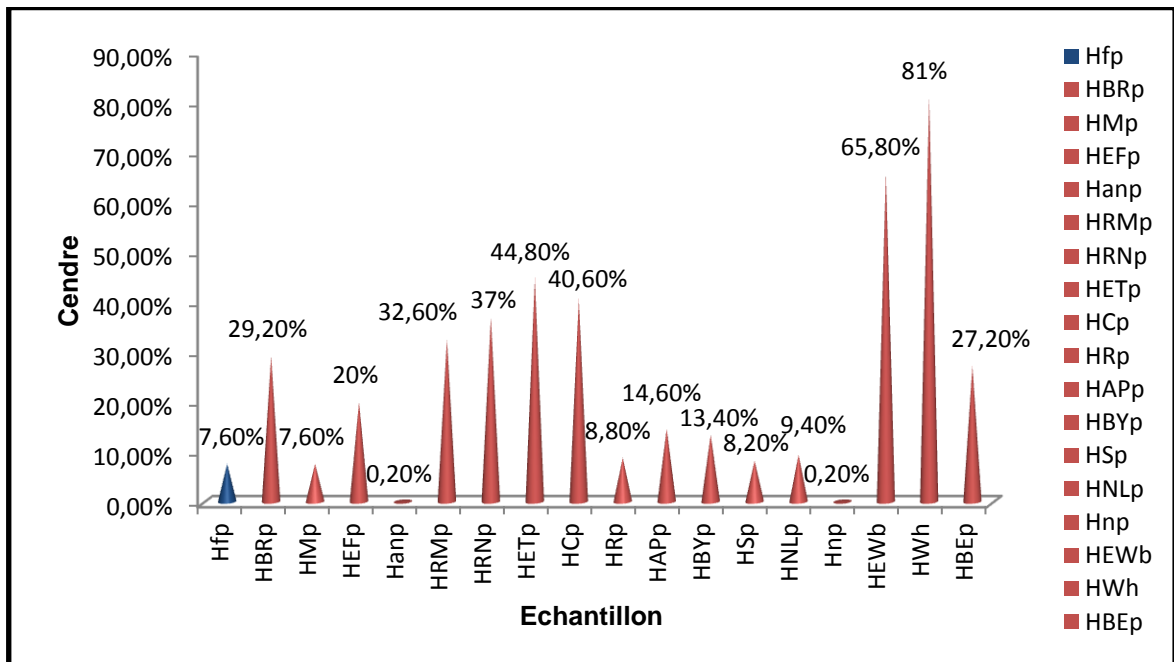


Figure II.14 : Valeurs des cendres de différents échantillons

Les résultats de détermination des cendres de la matière sèche pour les différents échantillons analysés varient entre 0.2-81%. Cela montre un grand écart par rapport à celui de la référence (7.6%) qui est pratiquement dans les normes 5-7.5% [42].

L'échantillon (Hnp) est le seul qui possède une valeur plus basse (0.2%) ce qui indique probablement l'ajout de matière organique. Par ailleurs, l'échantillon HWh qui présente une valeur de 81%, confirme que ce dernier est riche en matière minérale.

L'échantillon HMp possède le même taux de la cendre telle que la référence Hfp.

d) Chromatographie sur couche mince

On représente les résultats d'analyse CCM des deux échantillons HSp et HMp avec la référence Hfp sur la figure II.15.

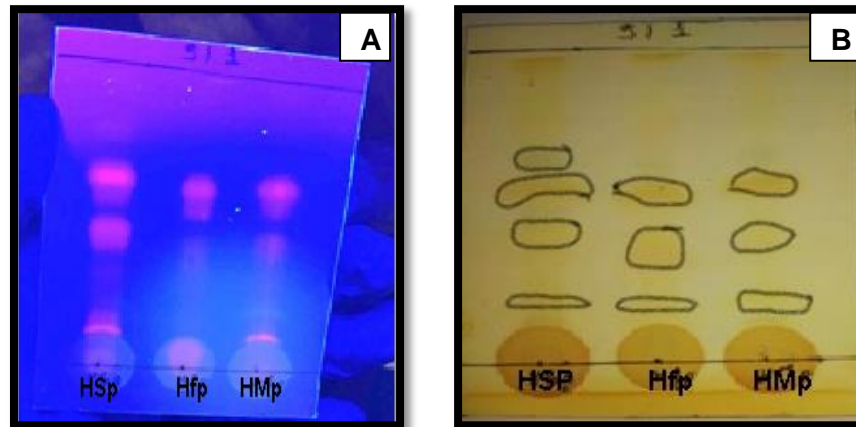


Figure II.15 : A) CCM après révélation avec UV, B) CCM après révélation avec l'iode

Le tableau II.7 renferme les valeurs des rapports frontaux des échantillons analysés par CCM.

Tableau II.7 : Rapports frontaux de la référence Hfp et des deux échantillons HMp et HSp.

	R_f	
Echantillon	Après la révélation par l'iode	Résultat bibliographique de Hfp [45]
Hfp	0.2, 0.4, 0.5, 1	0.4, 0.5, 0.6
HSp	0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 1	
HMp	0.2, 0.4, 0.5, 1	

D'après la plaque CCM (B) la tâche de l'extrait éthanolique de henné (Hfp) montre 3 tâches après la révélation avec l'iode qui sont aux mêmes niveaux avec les tâches des échantillons (HMp et HSp). Cependant l'échantillon HSp contient une autre tâche d'où la différence.

II.2. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE IRTF

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR de marque Nicolet iS10 thermo scientifique munit d'un détecteur standard pyroélectrique DLaTGS (Deuterated lanthanum α -alanine-doped triglycine sulphate) a été utilisé. L'analyse a été réalisée en mode de réflexion totale atténuée (ATR) en utilisant un accessoire Smart iTR et une fenêtre/cristal diamant (figure II.16). Le spectre ATR-MIR-TF est enregistré dans la gamme spectrale comprise entre 4000 et 525 cm^{-1} et chaque spectre cumule 32 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour le contrôle des mesures et l'acquisition des données, le logiciel OMNIC (version 9.8) a été considéré sur un système d'exploitation Microsoft Windows 7.

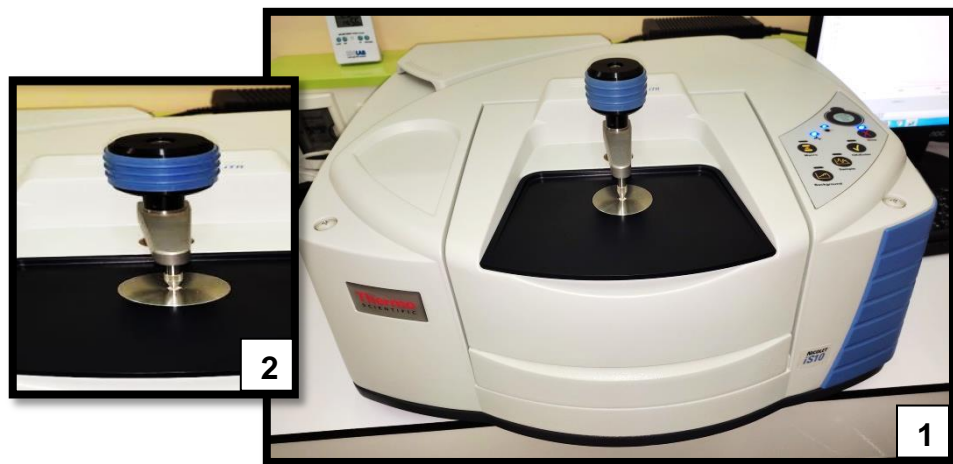


Figure II.16 : 1- Spectrophotomètre MIR-TF, 2-module ATR

Le logiciel Thermo Scientific Omnic (Specta) est une extension de notre logiciel général de spectroscopie OMNIC qui permet de gérer, traiter et identifier facilement les spectres infrarouge. Il permet de multiples opérations telles que la conversion, la moyenne et la soustraction, et intègre une gestion de fichiers de pointe avec un puissant moteur de recherche et des outils innovants pour la mise en correspondance et l'interprétation des données spectrales afin de résoudre rapidement et en toute confiance les problèmes analytique [69].

L'analyse a été réalisée en plaçant quelques milligramme de chaque échantillon de henné poudre directement sur la cellule de (Réflectance Totale Atténuée) munit d'un cristal de diamant, à une température ambiante (24°C). Le spectre du background a été acquis, dans les mêmes conditions instrumentales, à partir du cristal ATR qui a été nettoyé immédiatement avant d'acquérir le spectre de chaque échantillon en l'essuyant avec l'éthanol et l'isopropanol.

II.2.1 Etude des spectres de Henné

Comparaison des spectres des échantillons de henné avec les références

L'étude des spectres des échantillons commerciaux et des références Hfp et Ggr par spectroscopie IRTF-ATR (figure II.17) nous a permis de les classer en huit groupes distincts.

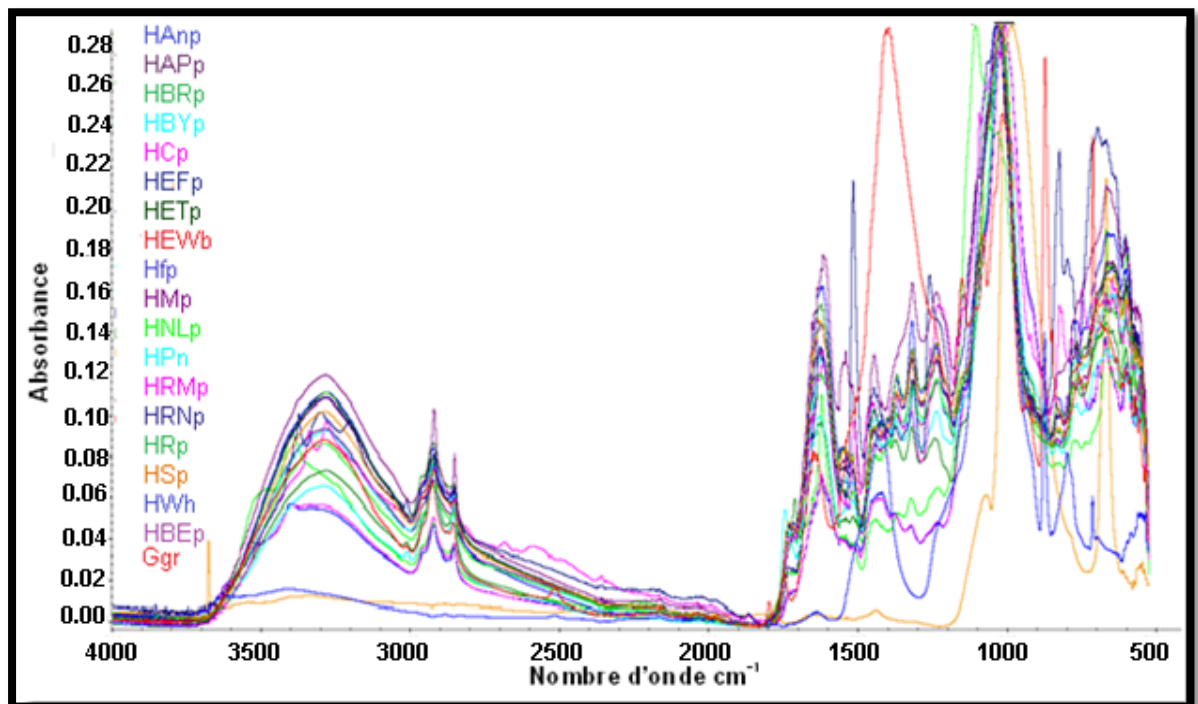


Figure II.17 : Spectres ATR des dix-sept échantillons commerciaux et les deux échantillons de références

Les figures 18,19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 et 27 représentent les spectres MIR-TF des références et des échantillons commerciaux, obtenus dans les mêmes conditions spectrales.

Henné (*Lawsonia.inermis*)

Le spectre ATR de la référence (figure II.18) montre les différentes bandes représentées dans le tableau II.8.

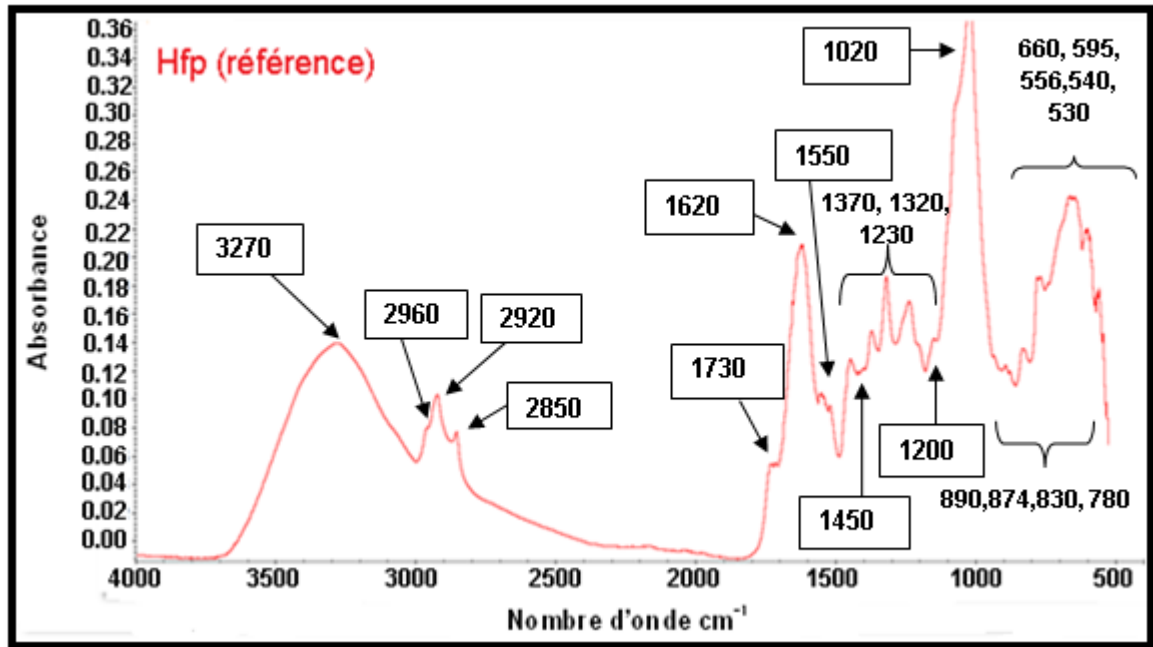


Figure II.18 : Spectre ATR de la référence Hfp

Tableau II.8 : Bandes caractéristiques de Henné référence Hfp.

Fréquence (cm ⁻¹)	Groupement	Fréquence (cm ⁻¹)	Groupement
3270	(N-H) élongation (amine ou amide) Ou (OH) alcool lié	1370,1320	(C-O) élongation
2960, 2920, 2850	(C-H) élongation (alcane)	1230,1200	(C _{tét} -O)
1730	(C=O) élongation (Acide carboxylique)	1020	(C _{tétra} -C _{tétra})
1620	(C=C) élongation (N-H) déformation (amide ou amine)	890,874,830, 780	(Cycle arom mono subs)
1550,1450	(C _{tétra} -H)	660, 595, 556, 540, 530	(C-H) aromatique

Afin de détecter les adultérants, nous avons procédé à un traitement spectral. Nous avons comparé les différents spectres d'échantillons avec la référence Hfp. D'après l'analyse ATR-IRTF des échantillons de henné (*Lawsonia.inermis*) nous avons obtenu six groupes différents.

➤ **1^{er} groupe**

La figure II.19 représente les spectres du 1^{er} groupe qui est constitué des échantillons suivants (HEFp, HAPp, HSp, HRp, HNLp, HBYp, HMp et HBEp) avec la référence Hfp.

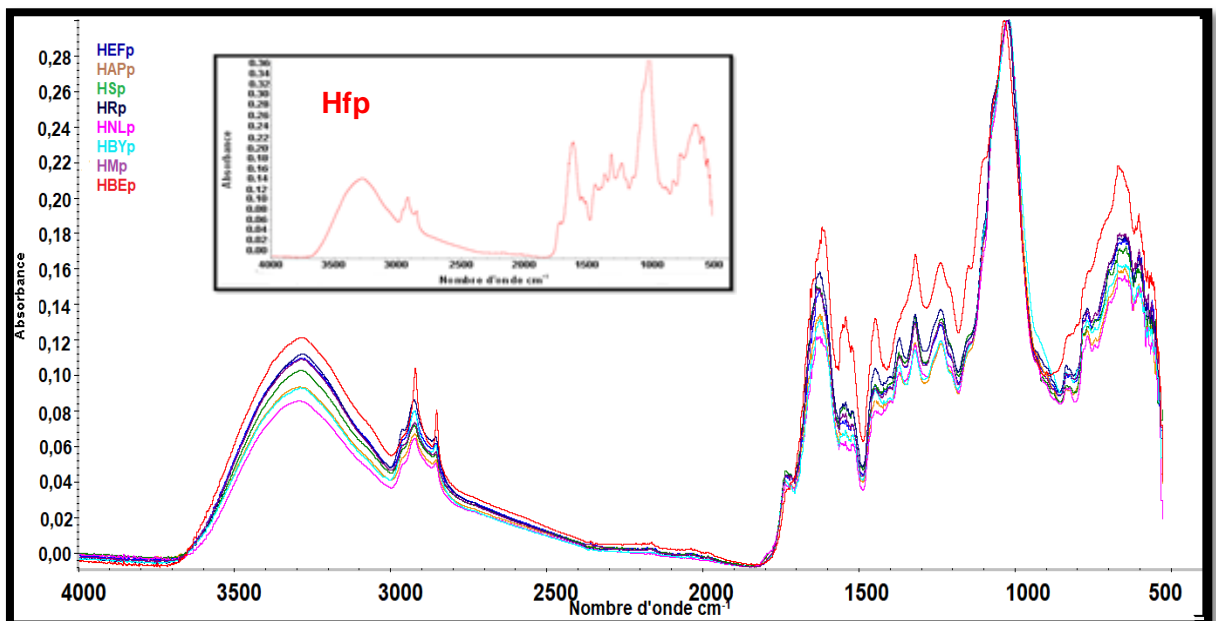


Figure II.19 : Spectres ATR-IRTF du 1^{er} groupe (HEFp, HAPp, HSp, HRp, HNLp, HBYp, HMp et HBEp) avec la référence Hfp.

La comparaison des spectres du 1^{er} groupe (HEFp, HAPp, HSp, HRp, HNLp, HBYp, HMp et HBEp) avec Hfp montre que :

L'allure des spectres du 1^{er} groupe est la même que celle de la référence pour la totalité des bandes. Néanmoins une différence d'intensité dans la majorité des bandes a été signalée.

➤ 2^{ème} groupe

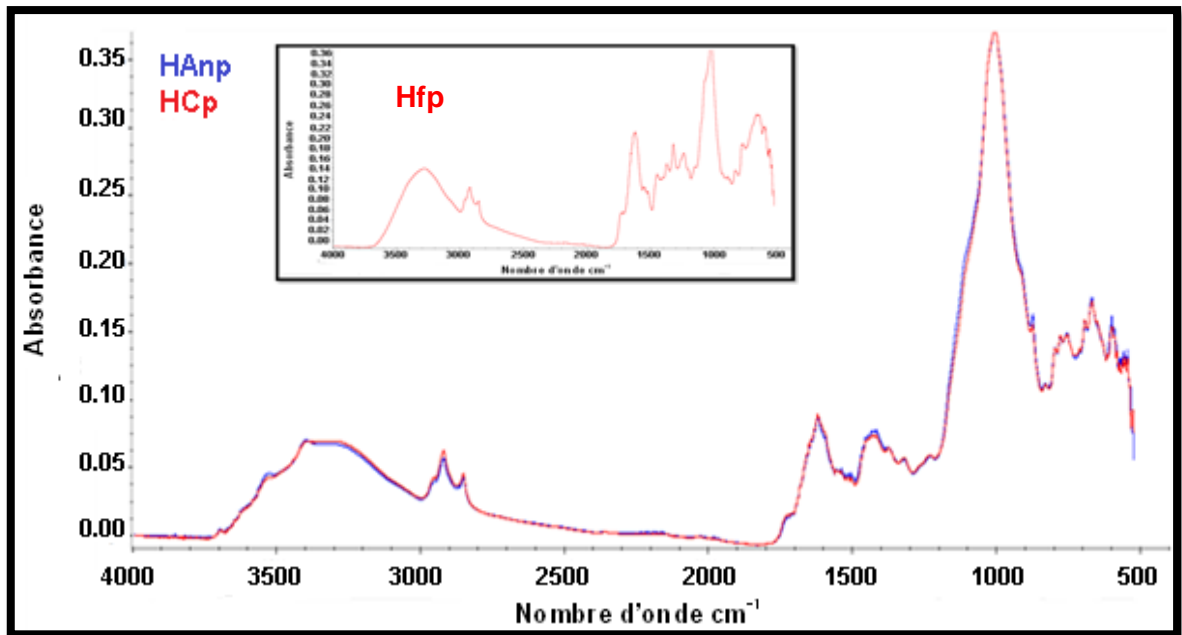


Figure II.20 : Spectres ATR-IRTF du 2^{ème} groupe (HAnp et HCp)

Les spectres des échantillons commerciaux de henné (HAnp) et (HCp) qui appartenant au groupe 2 représentés dans la (figure II.20) indiquent la présence d'autres bandes caractéristiques qui sont différentes de celles de la référence Hfp et de celles retrouvées dans le premier groupe.

- On peut également observer la présence des groupements fonctionnels (O-H) alcool libre autour de 3700 cm^{-1} et 3540 cm^{-1} , aux (N-H) environ de 3400 cm^{-1} et (C-H_{aromatique}) à 800 cm^{-1} .
- La comparaison des spectres du 2^{ème} groupe avec la référence dans la zone entre 3700 et 525 cm^{-1} montre une allure avec une intensité différente.
- Dans les domaines de $3600 - 1050\text{ cm}^{-1}$ et $840 - 525\text{ cm}^{-1}$ le spectre de la référence Hfp est plus intense. Par contre, dans la région $1025 - 850\text{ cm}^{-1}$, il est moins intense.

➤ **3^{ème} groupe**

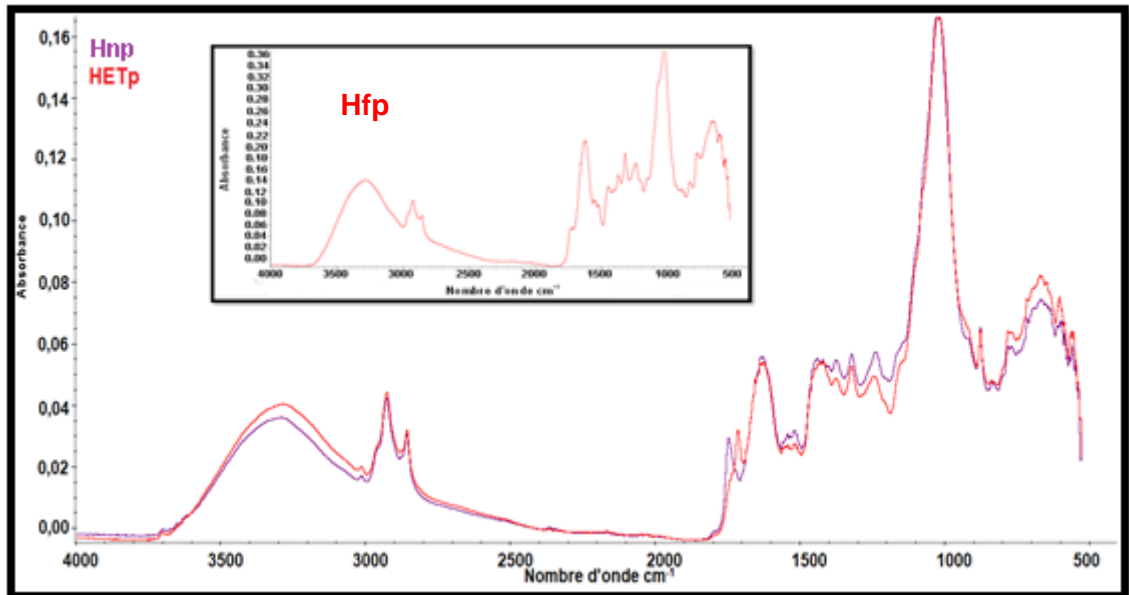


Figure II.21 : Spectres ATR-IRTF du 3^{ème} groupe (Hnp et HETp)

La comparaison des spectres du 3^{ème} groupe (Hnp et HETp) avec la référence Hfp (Figure II.21) montre une différence au niveau de quatre zones à savoir :

- Présence de deux bandes à 3010 cm^{-1} due à la présence de liaison (=C-H aromatique) et une bande à 3700 cm^{-1} correspond peut être à l'existence des groupements O-H ou/et N-H d'une amine primaire.
- A $1700, 1750\text{ cm}^{-1}$ les bandes sont plus fines que celle de Hfp. Elles sont peuvent être associées au groupe carbonyle (C=O) présent dans les esters, cétones et aldéhydes.
- A 900 cm^{-1} une bande plus fine que celle de Hfp et correspond à la vibration de déformation de C-H.
- Une différence remarquable d'intensité dans toutes les bandes communes.

➤ 4^{ème} groupe

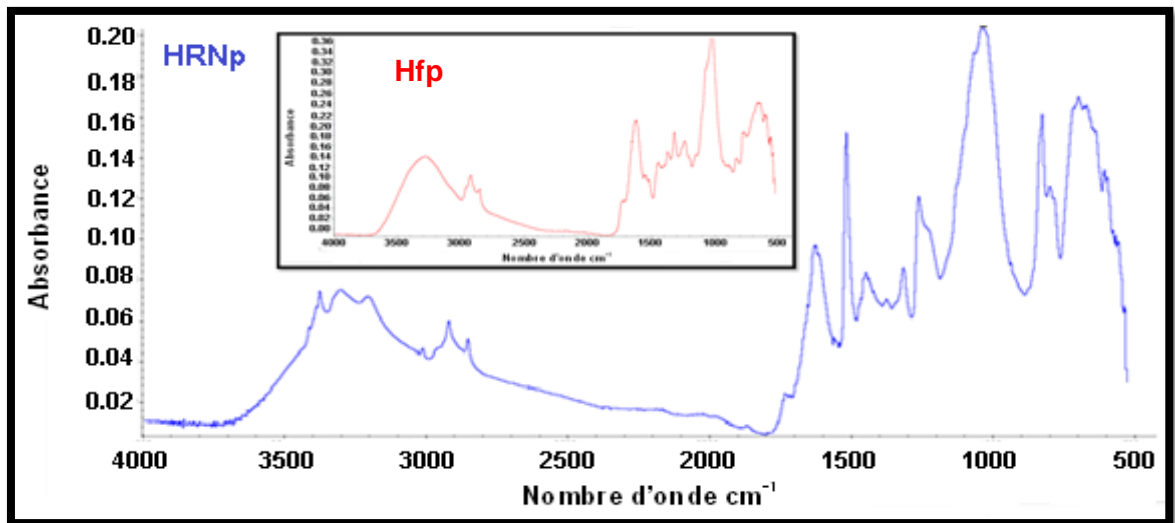


Figure II.22 : Spectre ATR-IRTF du 4^{ème} groupe (HRNp)

Le 4^{ème} groupe (HRNp) de spectre est regroupé dans la (figure II.22) présentant une allure complètement différente. En remarquant des bandes caractéristiques à 3415, 3390, 3370, 3300 et 3200 cm^{-1} , ce qui sont dues à la présence de liaisons (N-H) élongation ou OH alcool lié, à 3030 et 3010 cm^{-1} correspondant aux (=C-H) aromatique, et une bande de Cycle aromatique mono substitué a été observé à 800 cm^{-1} .

Cette comparaison démontre que l'intensité du spectre du HRNp est totalement dissimilaire par rapport Hfp. L'intensité du spectre de la référence est plus forte dans les zones entre 3600-1520 cm^{-1} et 1450-1300 cm^{-1} , par contre elle est plus faible entre 1500-1400 cm^{-1} et 1250-525 cm^{-1} .

➤ 5^{ème} groupe

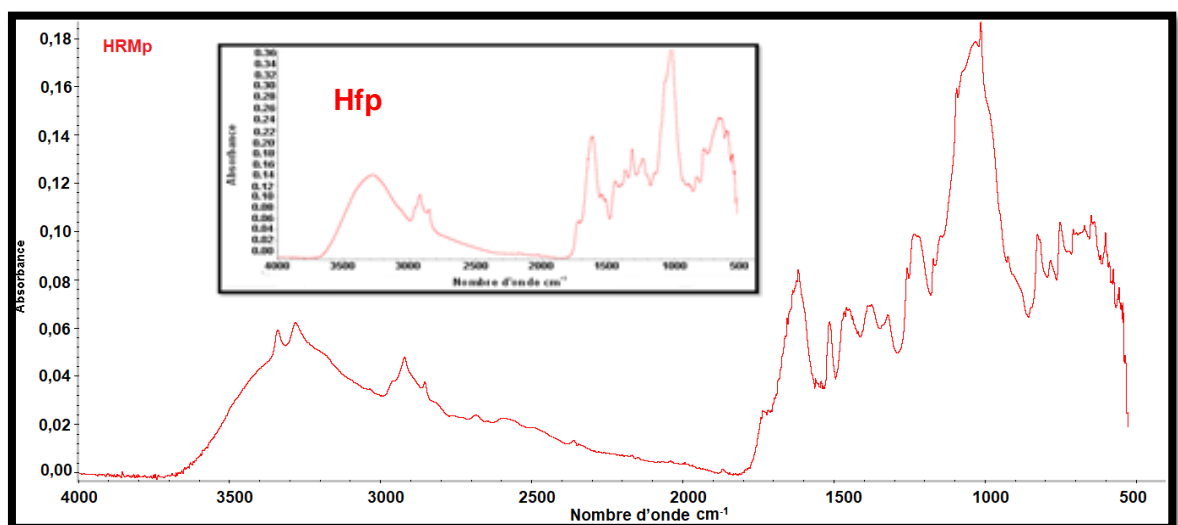


Figure II.23 : Spectre ATR-IRTF du 5^{ème} groupe (HRMp)

La comparaison du spectre du 5^{ème} groupe (HRMp) avec la référence Hfp (Figure II.23) montre une intensité plus faible et une différence au niveau de huit zones à savoir :

- A 3340cm^{-1} , 3278cm^{-1} sont des bandes dues à l'élongation aux groupements N-H des composés aminés et O-H des composés aromatiques.
- Une bande plus intense et fine à 1500cm^{-1} correspond à la vibration du noyau aromatique.
- A 1000cm^{-1} une bande plus large associées à l'élongation de C-O.
- 800cm^{-1} correspond à une bande de vibration de déformation de C-H.
- La bande à 750cm^{-1} liée à la vibration de déformation de C-H de $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ des groupements aliphatiques.

➤ 6^{ème} groupe

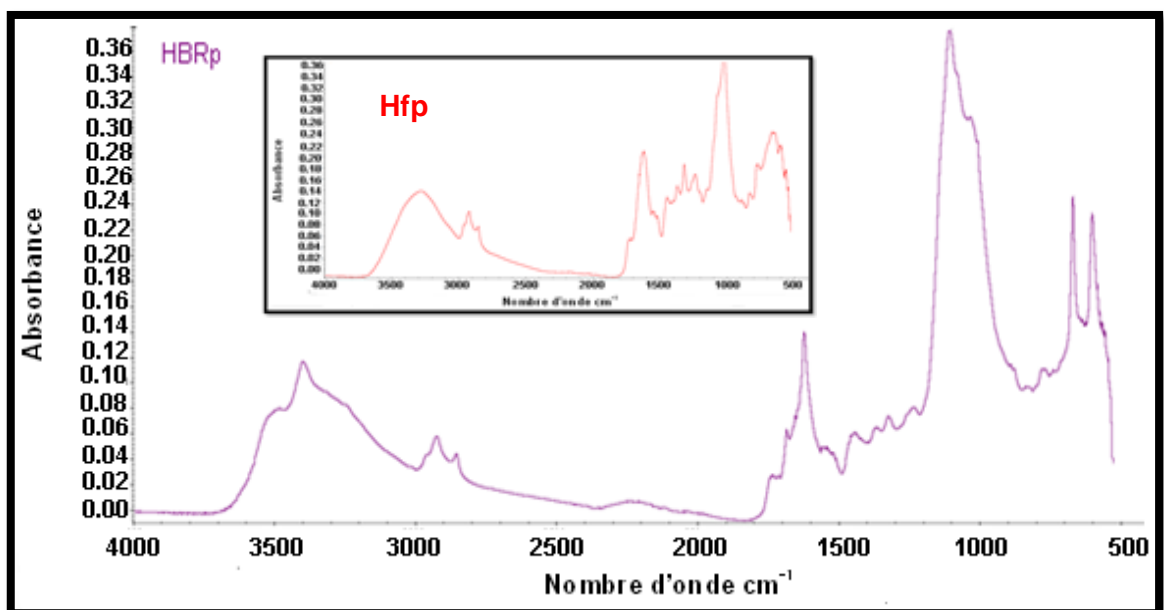


Figure II.24 : Spectre ATR-IRTF du 6^{ème} groupe (HBRp)

La comparaison de spectre du 6^{ème} groupe (HBRp) avec Hfp révèle une intensité plus faible dans toute la gamme spectrale.

Une forme différente dans quelques bandes telles qu'à 3510 et 2400cm^{-1} propre à l'élongation des groupements (O-H) alcool lié et (N-H) d'un amide. Une bande à 1680cm^{-1} due à la vibration d'élongation de (C=C) alcène ou (C=O) d'un

aldéhyde, cétone et/ou acide. Une bande important de C-H aromatique a été observée à 630 et 600 cm^{-1} .

A- Gomme guar

La gomme guar (figure II.25) représente la référence de henné blanc analysé.

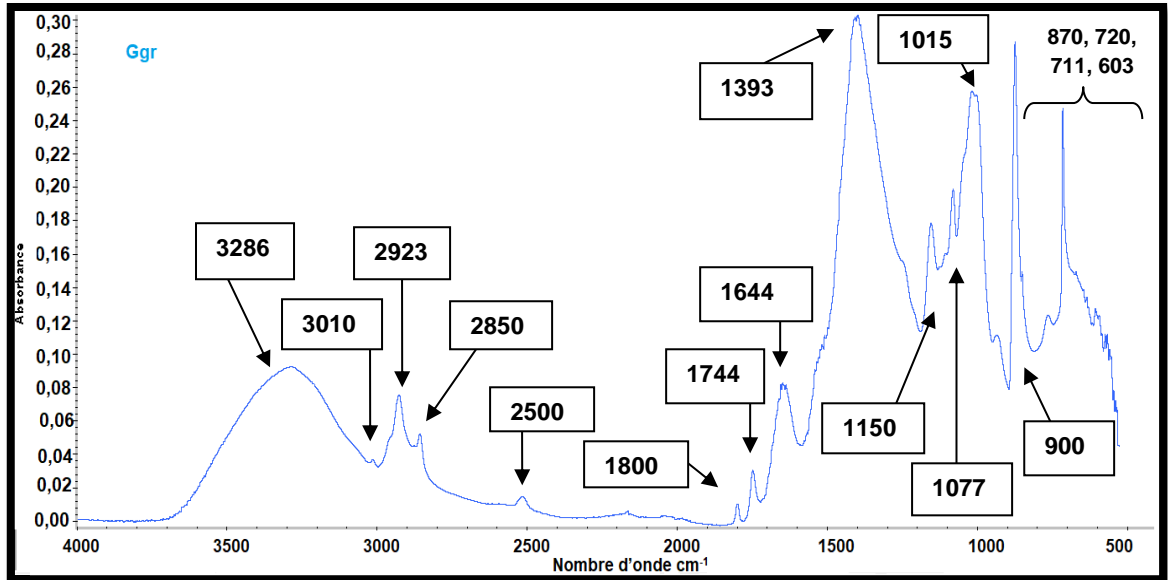


Figure II.25 : Spectre ATR-IRTF du la référence Ggr

Le Tableau II.9 représente tous les bandes caractéristiques de référence(Ggr)

Tableau II.9 : Bandes caractéristiques de la référence gomme guar

Fréquence (cm^{-1})	Groupement	Fréquence (cm^{-1})	Groupement
3286	(N-H) élongation (amides) (OH) alcool lié	1393	(C-O) élongation
3010, 2923, 2850	(C-H) élongation (alcane) -CH ₂ , -CH ₃	1150, 1077, 1015	(C-O) ester, anhydride
2500	(O-H) acide carboxylique	900, 870, 720, 711	(Cycle arom mono subs)
1800, 1744	(C=O) cétone, ester, anhydride	603	(C-H) aromatique
1644	(C=C) alcène	/	/

Deux groupes ont été obtenus d'après l'analyse des échantillons commerciaux du henné blanc et de la référence Ggr.

➤ 1^{er} groupe

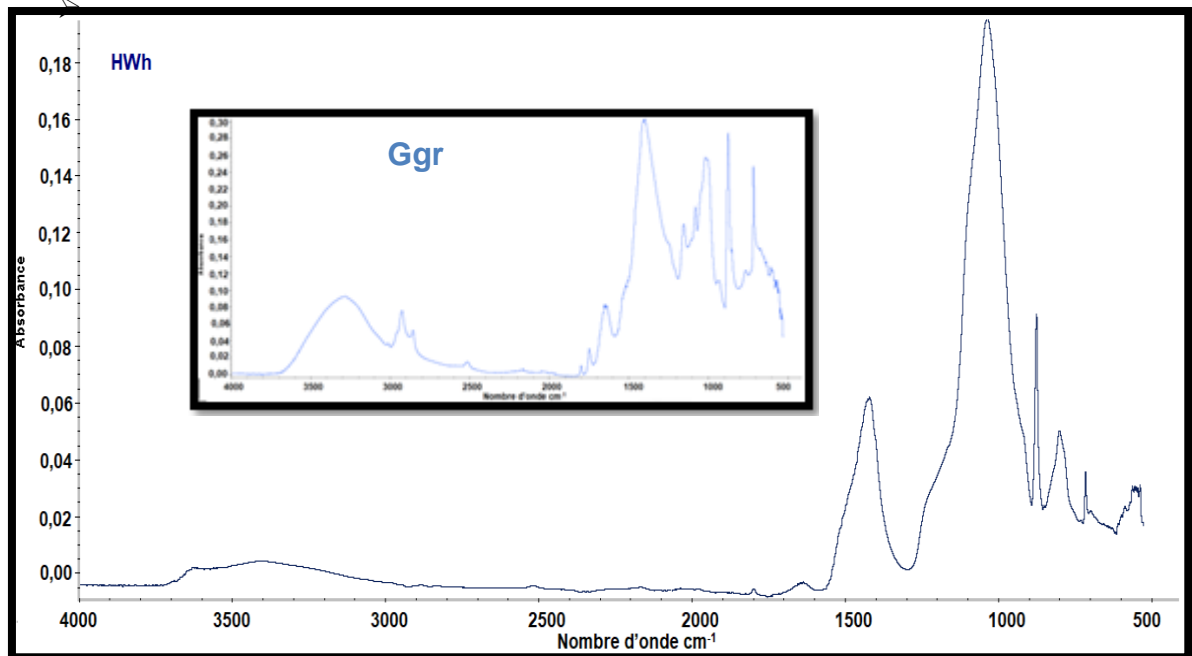


Figure II.26 : Spectre ATR-IRTF du 1^{er} groupe (HWh)

La comparaison du spectre du 1^{er} groupe (HWh) avec la référence Ggr (Figure II.26) montre que :

- Presque toutes les bandes du 1^{er} groupe sont différentes notamment :
 - 1420 cm^{-1} due à la vibration d'élongation du groupement C-H.
 - 1020 cm^{-1} liée à la vibration d'élongation de C-O.
 - 890 -700 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de C-H.
- Une différence d'intensité dans les bandes communes avec une intensité très fine dans la région 880 – 700 cm^{-1} .

➤ 2^{ème} groupe

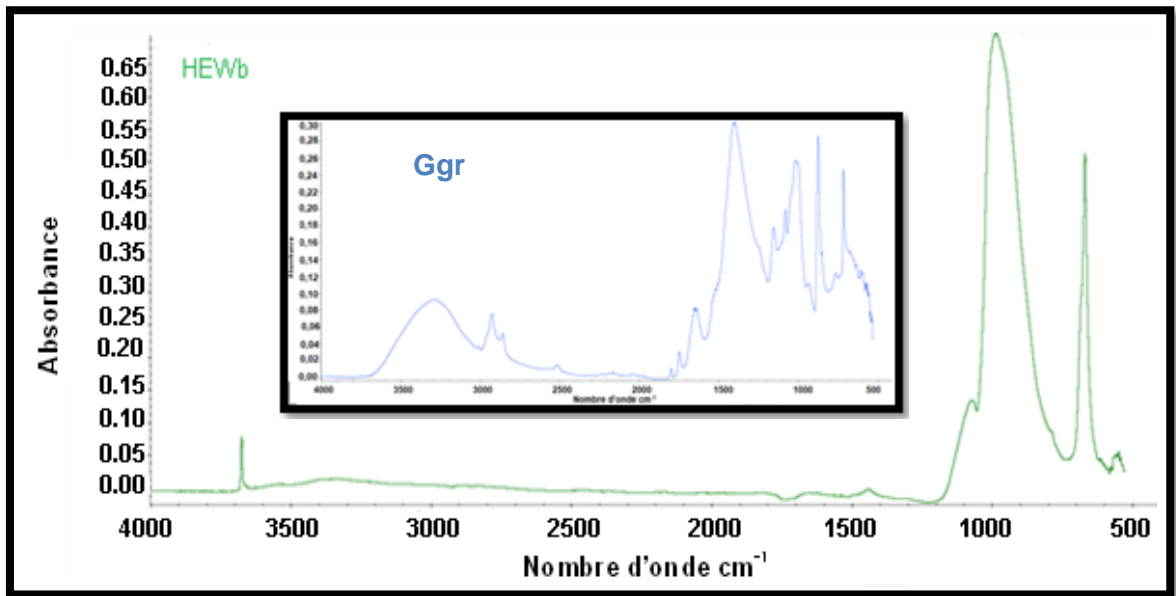


Figure II.27 : Spectre ATR-IRTF du 2^{ème} groupe (HEWb)

Le spectre de cet échantillon (HEWb) n'est pas identique au spectre de la référence Ggr. On observe une grande différence dans la totalité des bandes qui confirme qu'il ya une adultération.

II.2.2. Identification des Adultérants

Au cours de notre recherche bibliographique, on a conclu que plusieurs facteurs peuvent indiquer une adultération du henné. L'ajout des composés organiques et des composés minéraux peuvent dégrader la qualité du henné et avoir des effets indésirables sur les consommateurs.

Dans cette partie nous exploitons l'opération mathématique de soustraction entre deux spectres ATR dans le but d'identification des différents adultérants ajoutés au henné.

a) Henné naturel (*Lawsonia inermis*)

➤ 1^{er} groupe

Le résultat de soustraction des spectres du 1^{er} groupe (figure II.28) avec la référence Hfp donne un spectre presque zéro qui confirme que les spectres sont identiques.

Ce qui montre probablement que les échantillons du henné vendus de 1^{er} groupe sont authentiques.

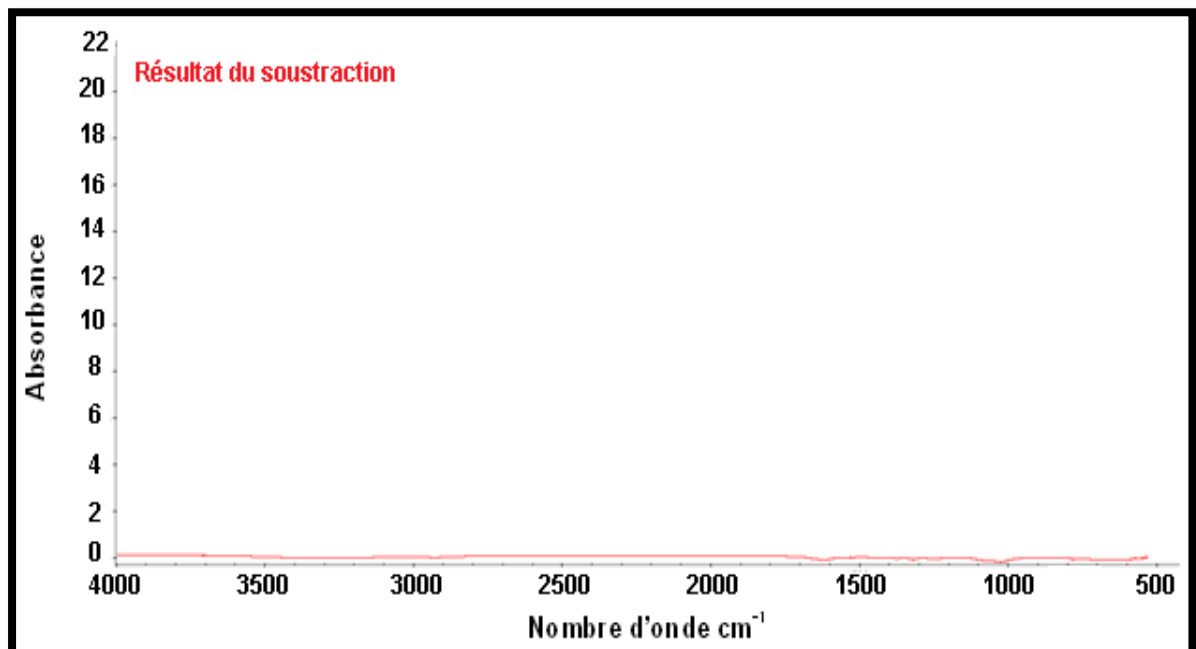


Figure II.28 : Spectre du résultat de la soustraction du 1^{er} groupe avec la référence Hfp

➤ 2^{ème} groupe

Les spectres d'absorbance d'ATR du henné référence et les échantillons (HCp et HAnp) plus la comparaison entre le spectre de sable et du sol avec le résultat de la soustraction sont représentés dans les (figures II.29 et II.30).

• Comparaison avec le spectre du sable

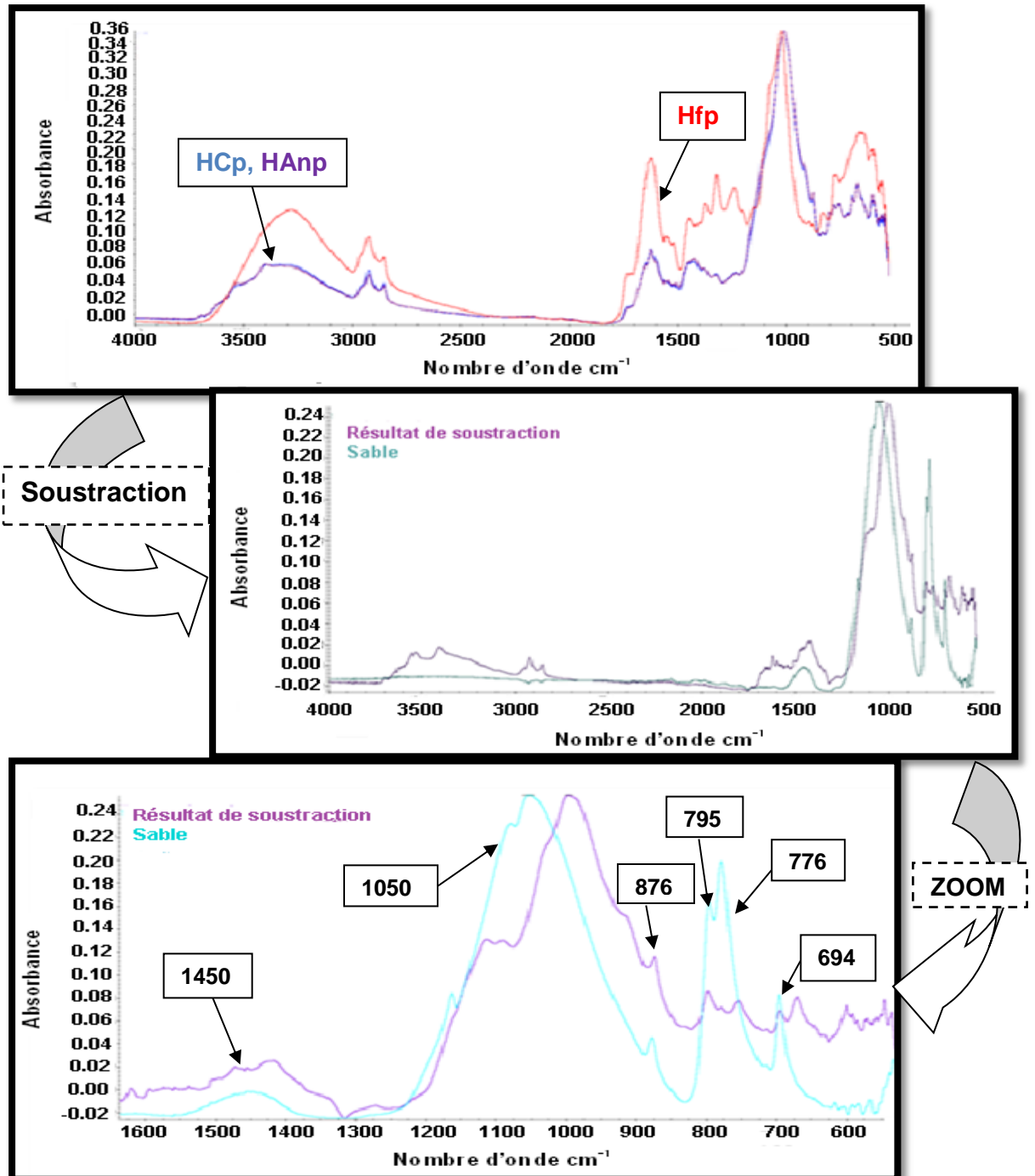


Figure II.29 : Comparaison du résultat de soustraction du 2^{ème} groupe et de la référence Hfp avec le spectre du sable

Le résultat de la soustraction entre les échantillons du 2^{ème} groupe et la référence Hfp donne un spectre similaire à celui du sable dans la bande 1450 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de C—H (alcane), la bande 1050 cm^{-1} associée à l'élongation du C—O (alcool) et les bandes $876, 795, 776, 694\text{ cm}^{-1}$ qui sont liées aux vibrations de déformation de C—H. Donc on peut conclure que les deux échantillons HAnp et HCp sont probablement falsifiés par l'ajout du sable.

- **Comparaison avec le spectre du sol**

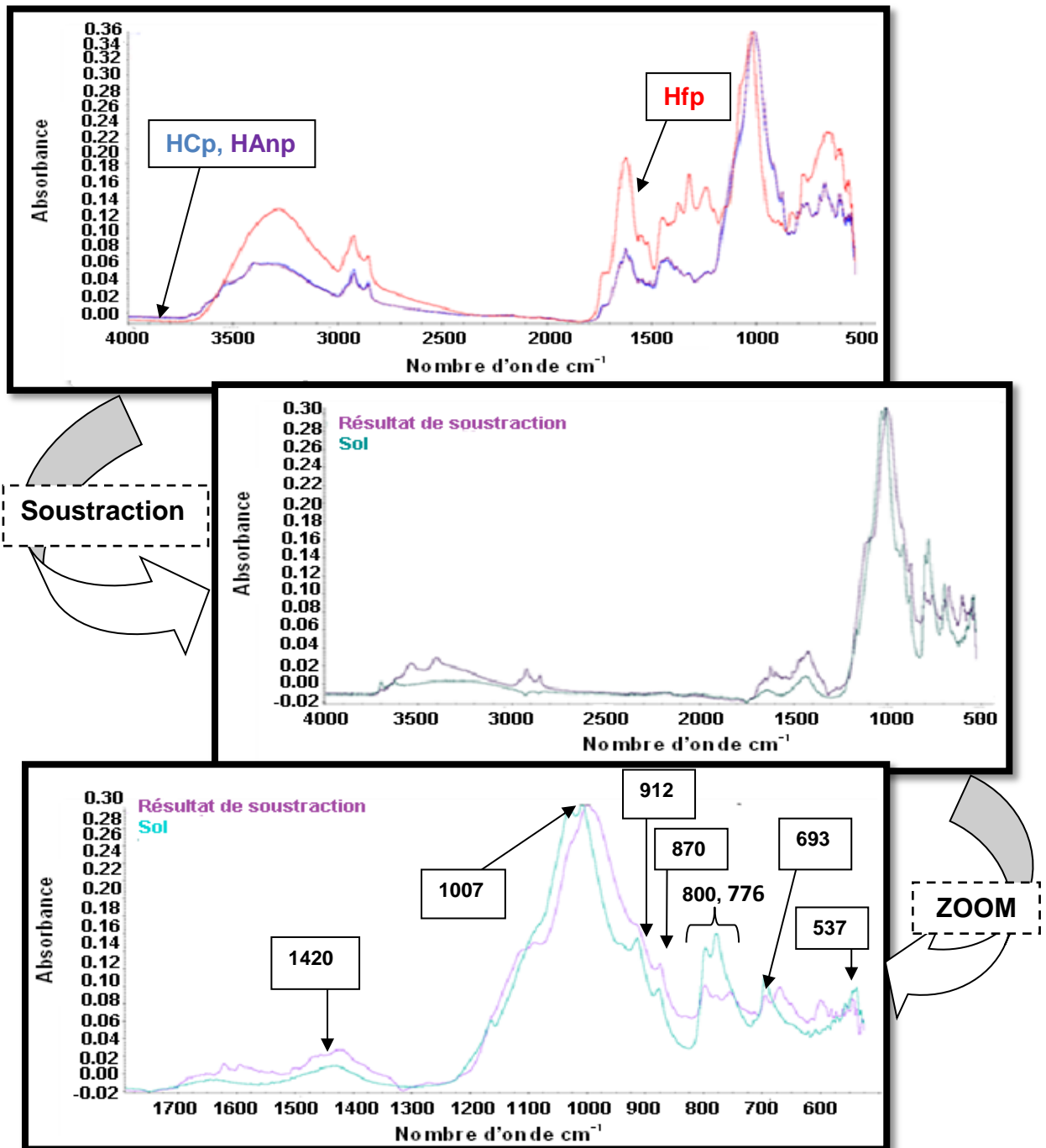


Figure II.30 : Comparaison le résultat de la soustraction du 2^{ème} groupe et la référence Hfp avec le spectre du sol

Le résultat de la soustraction des spectres du 2^{ème} groupe dans la (figures II.30) présente une allure similaire avec le sol dans la bande 1420 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation de C—H des groupes —CH₂ et —CH₃, la bande à 1007 cm^{-1} qui liée à l'élongation de C—O et aussi dans les bandes $912, 870, 800, 776, 693$ et 537 cm^{-1} qui sont dues aux vibrations de déformation de C—H aromatique. Ce qui peut indiquer que HAnp et HCp sont frelatés par le sol.

➤ **3^{ème} groupe**

La figure II.31 rassemble les spectres ATR d'échantillons de 3^{ème} groupe à savoir Hnp et HETp avec la référence Hfp.

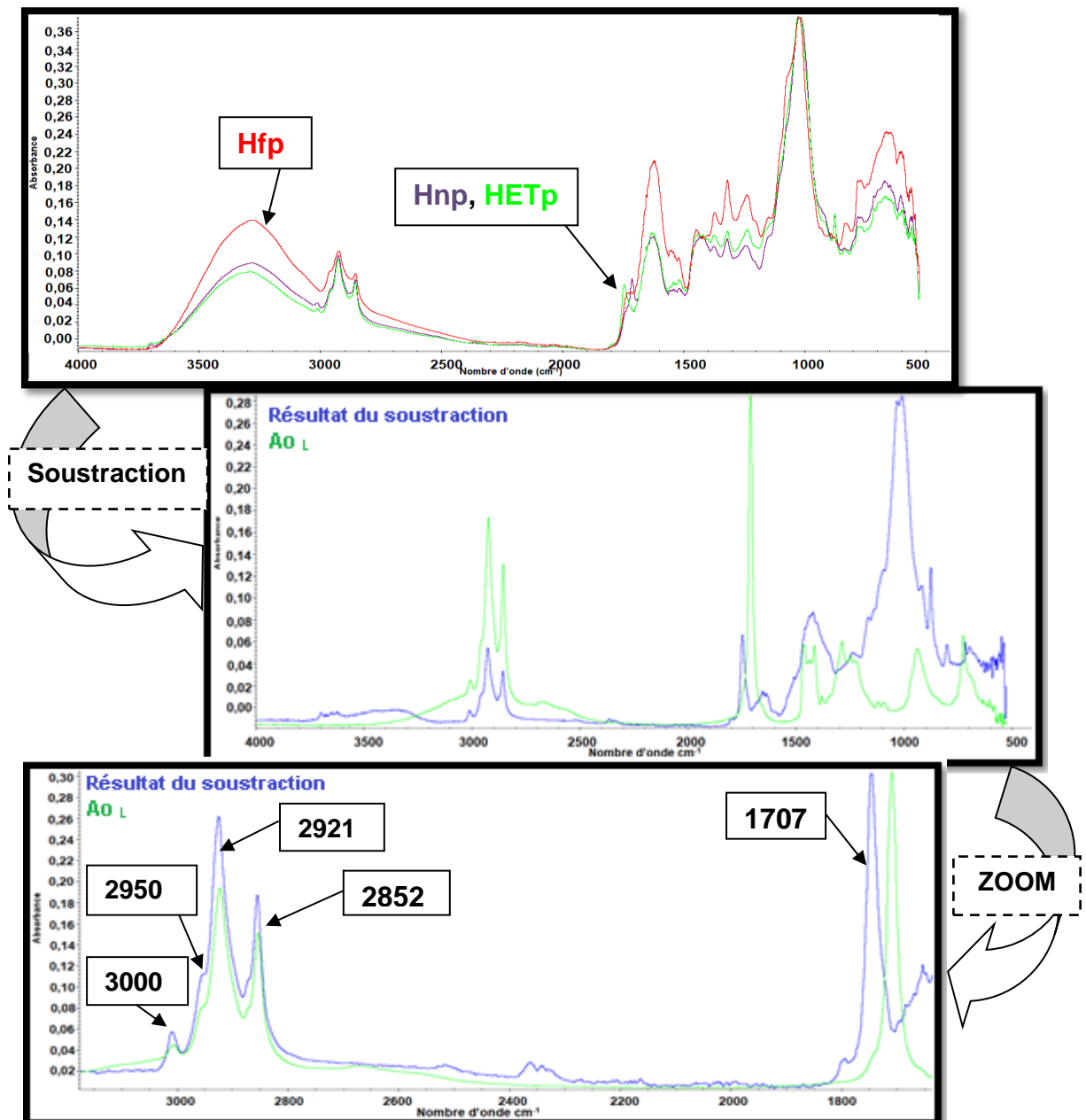


Figure II.31 : Comparaison du résultat de la soustraction du 3^{ème} groupe et de la référence avec le spectre de l'acide oléique

Les résultats de la comparaison entre les spectres d'échantillons commerciaux du 3^{ème} groupe et l'acide oléique montre :

- Une bande à 3000 cm^{-1} due à la présence de liaison $=\text{C-H}$ aromatique. D'autres bandes dans la région entre 2950 et 2852 cm^{-1} qui correspondent aux groupes $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ et on peut remarquer aussi la présence d'une bande à 1707 qui est associée au groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) présent dans les esters, cétones et/ou aldéhydes.

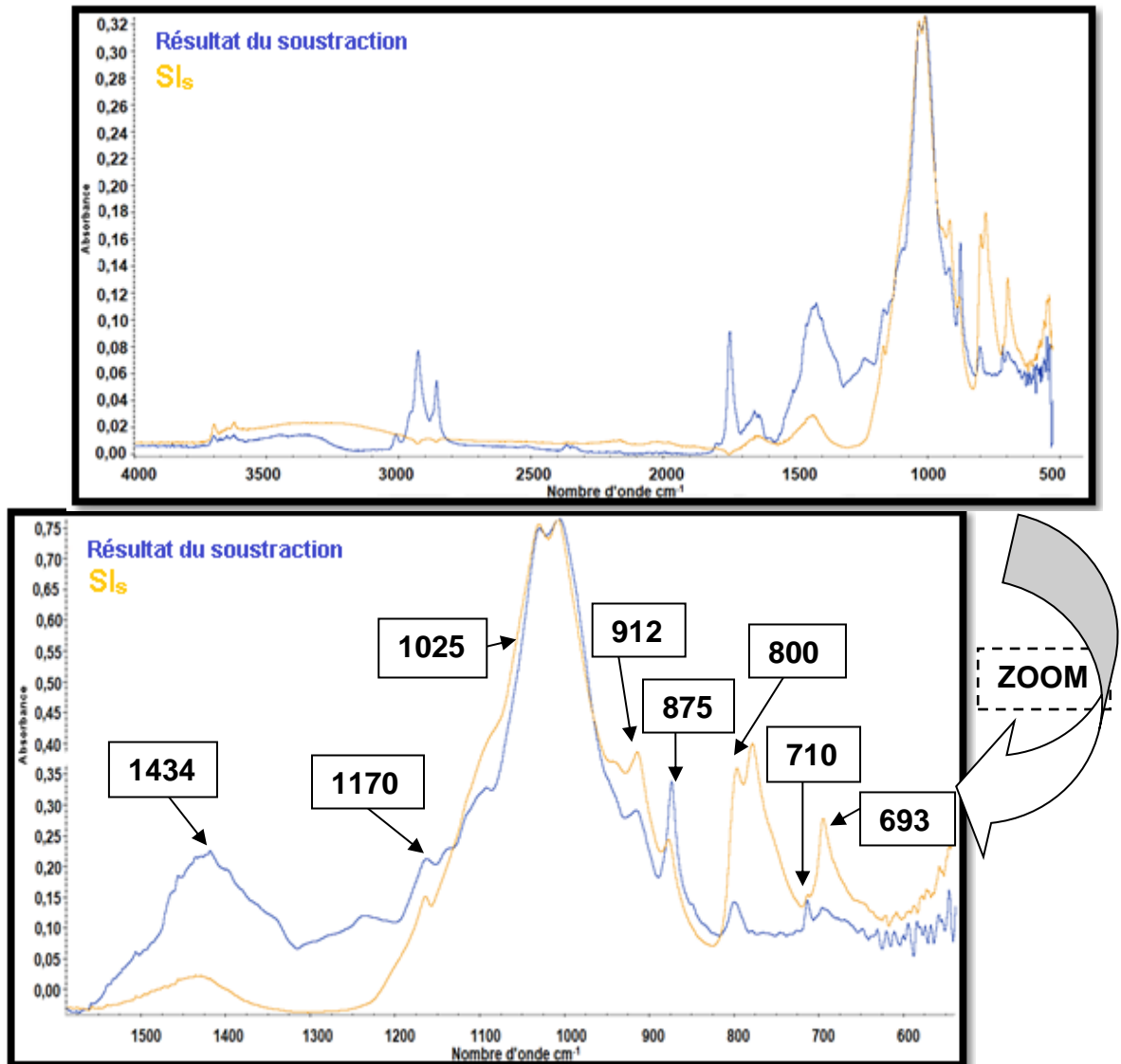


Figure II.32 : Comparaison du résultat de la soustraction du 3^{ème} groupe et de la référence Hfp avec le spectre du sol

Après la comparaison avec le sol, les spectres montrent une bande à 1434 cm^{-1} qui liée à la vibration d'élongation de C-H. Les bandes à 1170 et 1025 cm^{-1} résultent de la vibration d'élongation de C-O.

La région de 912 à 710 cm^{-1} due à cycle aromatique mono substitué et 693 cm^{-1} correspondent à des vibrations de déformation de C-H.

Alors nous concluons que les échantillons commerciaux du 3^{ème} groupe sont relatés probablement par l'acide oléique et le sol.

➤ 4^{ème} groupe

En raison de contrainte du temps, nous n'avons pas été en mesure de fournir certains produits tels que le paraphénylène diamine (PPD), donc nous avons utilisé un spectre du PPD (figure II.33) existant dans la littérature.

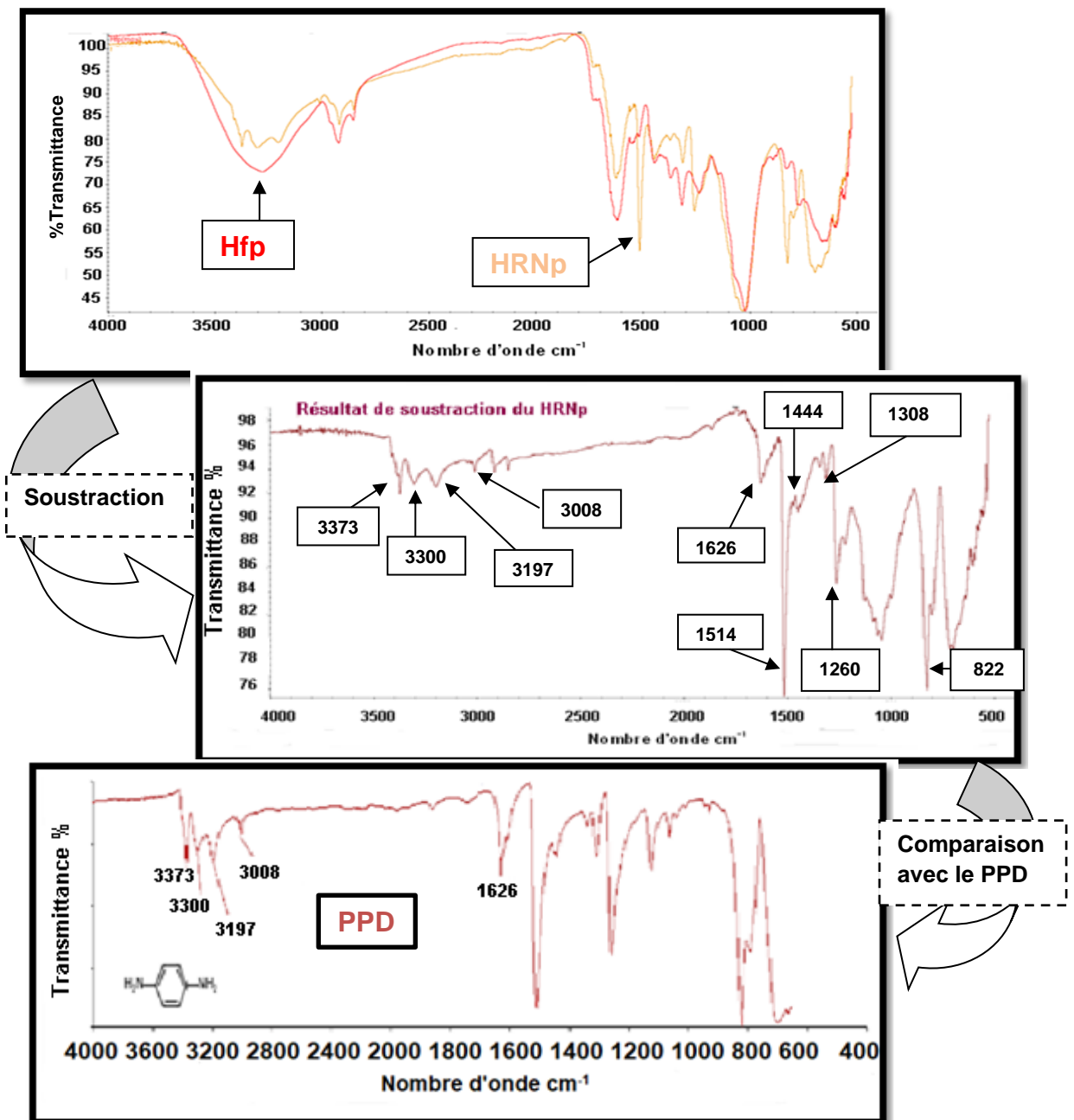


Figure II.33 : Comparaison du résultat de la soustraction du 4^{ème} groupe avec le spectre du PPD

La comparaison du spectre de la soustraction de l'échantillon HRNp avec les bandes caractéristiques du PPD (paraphénylène diamine) donne des bandes analogues à celles du PPD telles que :

- 3373, 3300, 3197 cm^{-1} qui sont des bandes liées à élongation de N-H des amines (NH_2) et O-H des composés aromatiques.
- 3008 cm^{-1} correspond à la présence de liaison =C—H aromatiques.
- 1626, 1514 cm^{-1} alcène (C=C) élongation.
- 1444, 1308 cm^{-1} (C—H) élongation.
- 1260 cm^{-1} (C-O) vibration d'élongation.
- 822 cm^{-1} une bande intense due à vibration de déformation de (C—H) aromatique et aussi à N-H déformation.

Donc on conclut que l'échantillon HRNp est probablement adultéré par le PPD.

➤ 5^{ème} groupe

Dans le même ordre d'idée, la figure II.34 illustre le résultat de soustraction de l'échantillon de 5^{ème} groupe et la référence.

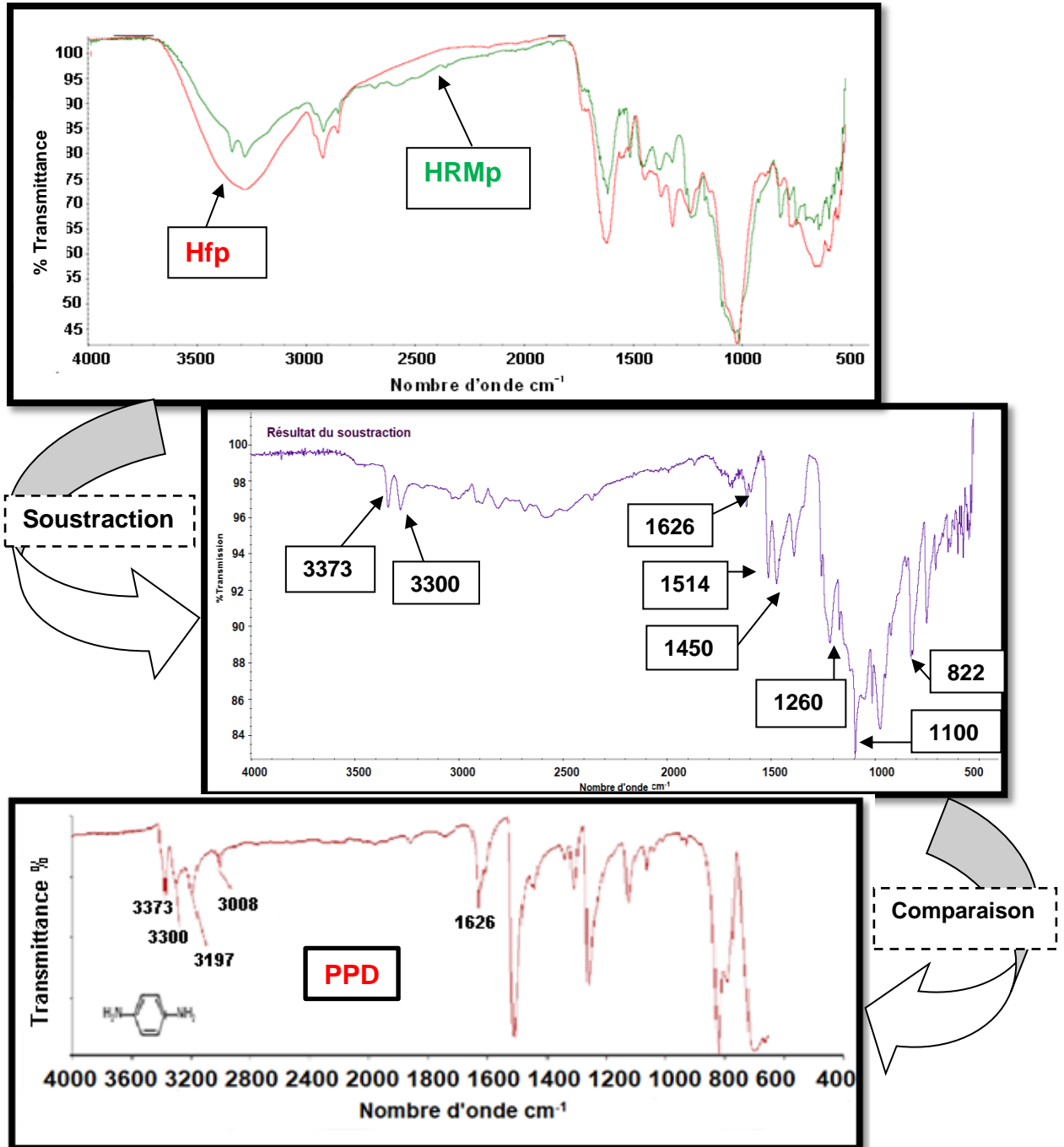


Figure II.34 : Comparaison du résultat de la soustraction des spectres du 5^{ème} groupe

Par comparaison des deux spectres (Résultat de la soustraction avec le PPD), nous remarquons que les spectres sont presque superposés pour la majorité des bandes à savoir :

- 3373,3300 cm^{-1} sont des bandes dues à l'élongation de N-H pour les composés aminés et O-H pour les composés aromatiques.
- 1626 cm^{-1} correspond à (C=C) d'un alcène.
- 1514 cm^{-1} est lié à la vibration du noyau aromatique.
- 1450 cm^{-1} représente la vibration d'élongation de C-H.
- 1260-1100 cm^{-1} résulte de la vibration d'élongation de C-O.
- 822 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de C-H

Ce qui montre que le PPD est probablement l'adultérant du groupe 5.

➤ 6^{ème} groupe

La figure II.35 représente le résultat de la soustraction du Hfp et l'échantillon HBRp qui appartient au 6^{ème} groupe.

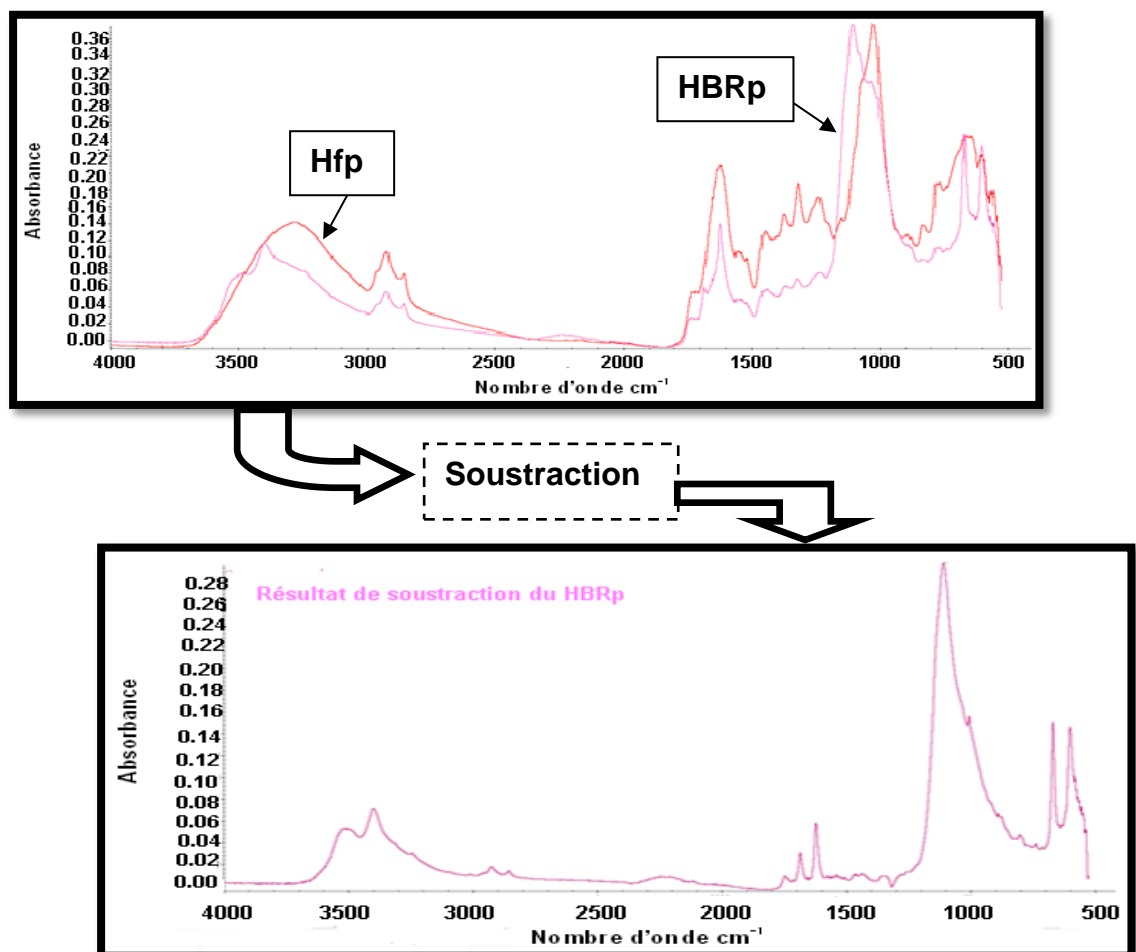


Figure II.35 : Spectre ATR du résultat de la soustraction des spectres du 6^{ème} groupe (HBRp) et de la référence

- Nous n'avons pas pu identifier le résultat de la soustraction en le comparant avec tous les spectres des adultérants existants.

b) Henné blanc (Gomme guar)

➤ **1^{er} groupe**

La (figure II.36) montre le résultat de la soustraction du spectre de l'échantillon du 1^{er} groupe et de celui de la référence **Ggr**.

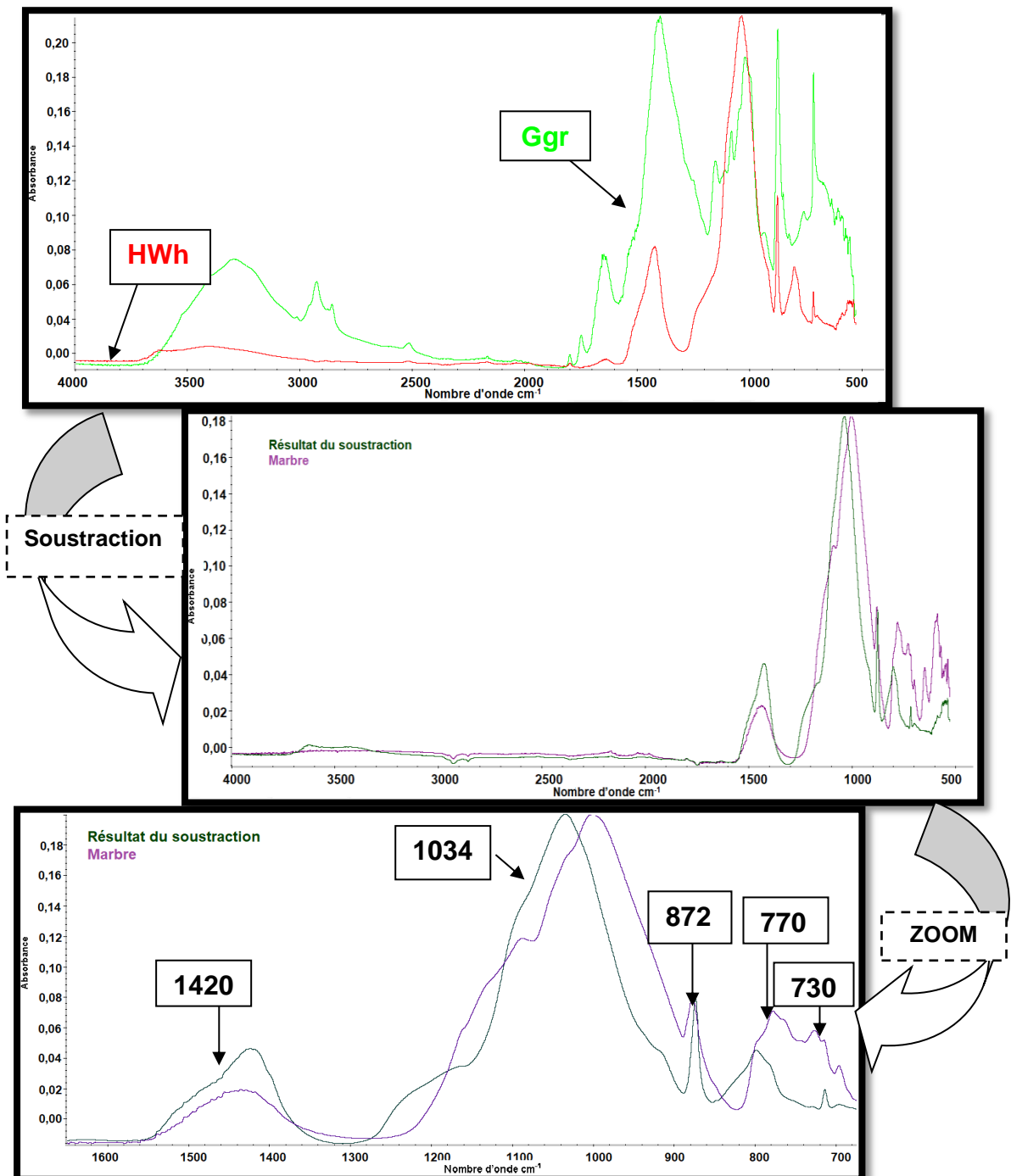


Figure II.36 : Comparaison du résultat de soustraction du spectre du 1^{er} groupe et la référence Ggr avec celui du marbre

On a remarqué que le spectre de soustraction présente des bandes semblables à celles des spectres des deux adultérants le marbre et la craie.

Comparaison avec le Marbre :

- La bande à 1420 cm^{-1} relative à la vibration d'élongation du groupement C-H.
- A 1034 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupement (C-O).
- Les bandes dans la région entre 872 et 730 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation de C-H.

Comparaison avec le spectre de la craie

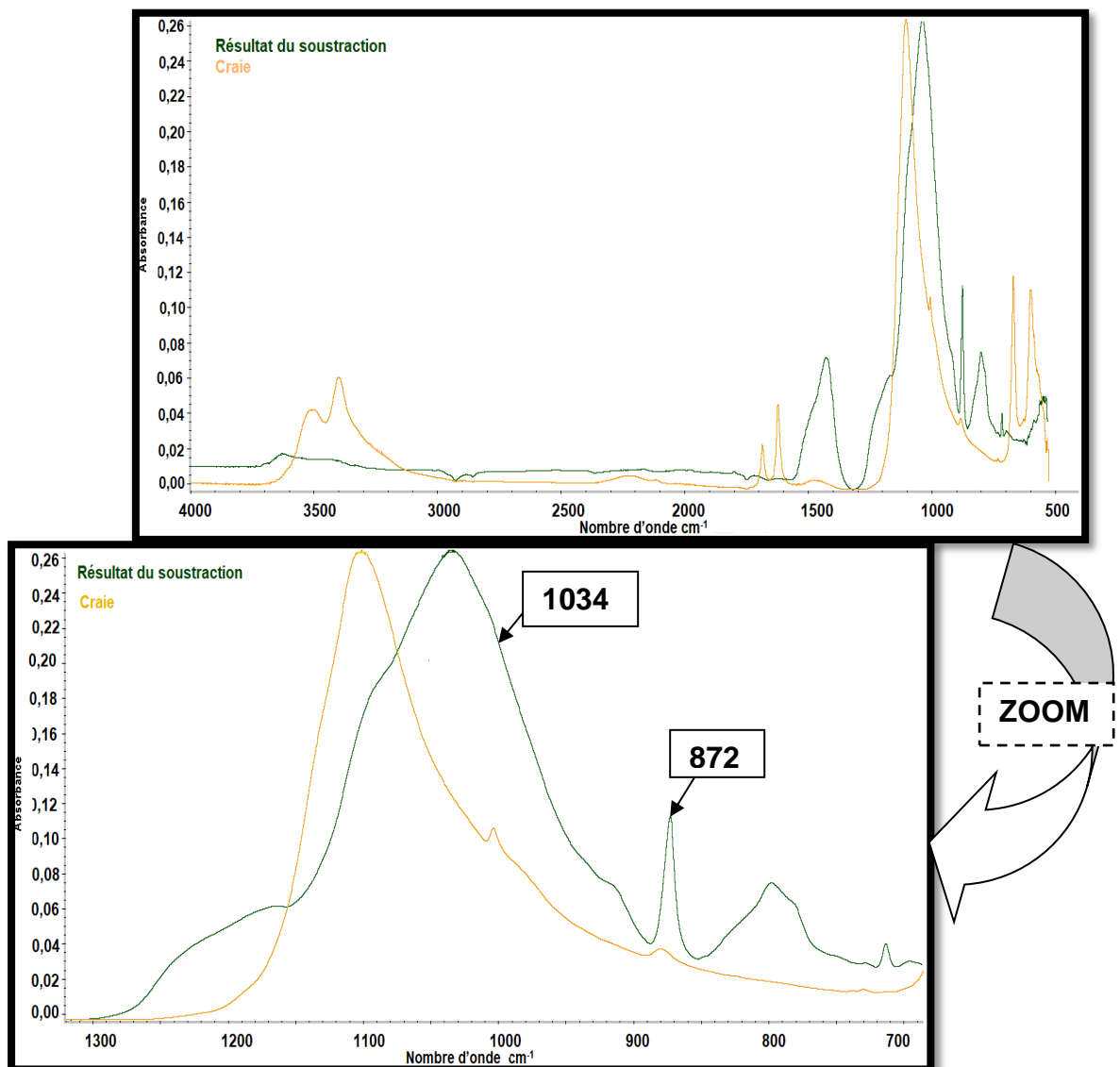


Figure II.37 : Comparaison du spectre de résultat de la soustraction du 1^{er} groupe et la référence Ggr avec le spectre de la craie

- La bande à 1034 liée au groupement (C-C).
- A 872 correspond à la vibration de déformation de C-H.

D'après les résultats obtenus, on conclut que l'échantillon du 1^{er} groupe **HWWh** est peut être falsifié par le marbre et la craie.

➤ **2^{ème} groupe**

Les figures II.38 et II.39 montrent la comparaison des spectres des deux adjuvants la craie et la chaux avec le résultat de la soustraction du henné blanc HEWb.

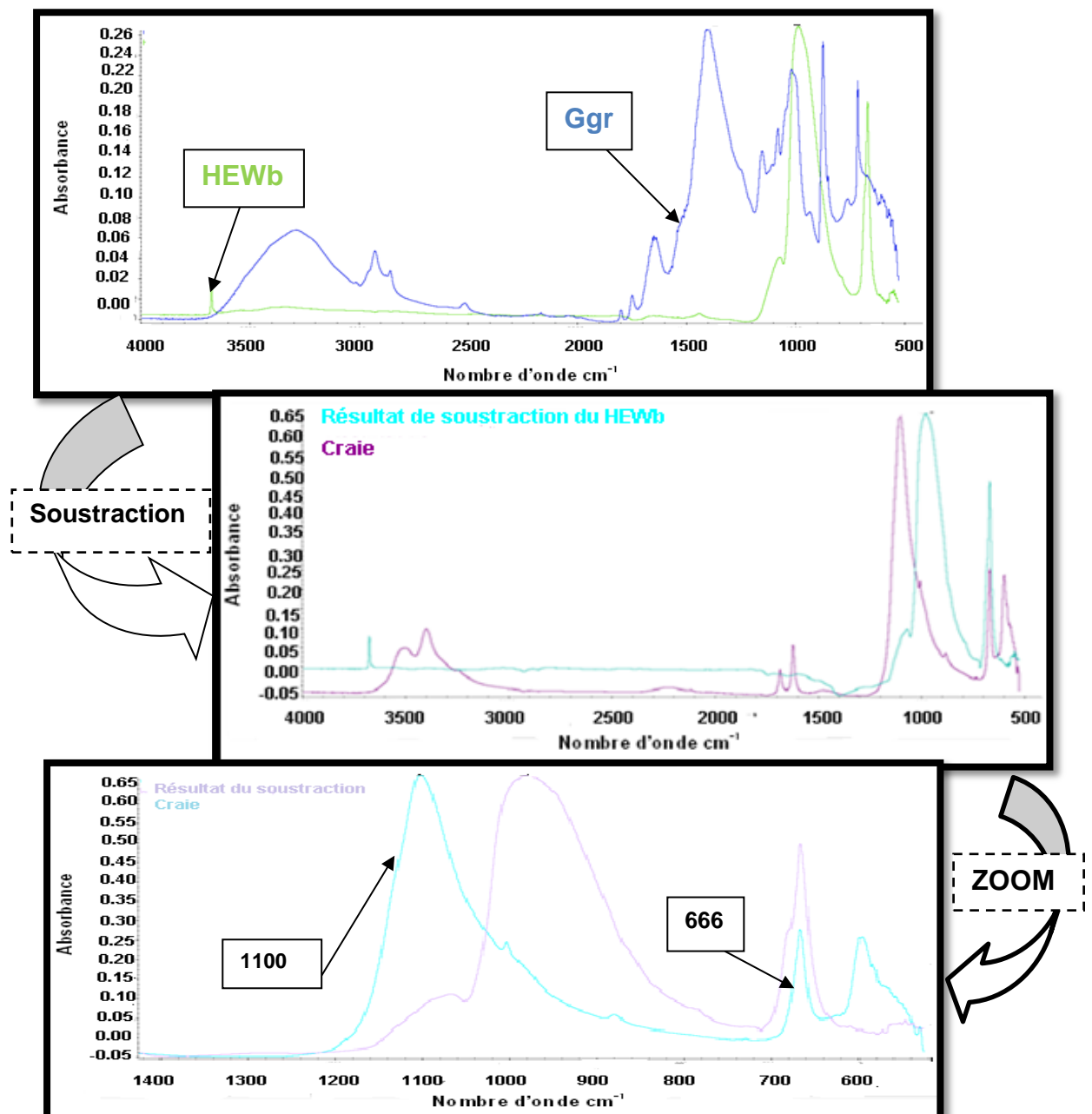


Figure II.38 : Comparaison de la soustraction du 2^{ème} groupe et la référence Ggr avec le spectre de la Craie

L'allure du spectre de soustraction de l'échantillon HEWb et la référence Ggr est superposable au spectre du HEWb cela peut signifier que ce produit ne contient pas de Ggr. Comme il y a une adultération, on doit comparer ce spectre avec ceux des adultérants.

La comparaison entre le résultat de soustraction et le spectre de la craie montre une ressemblance dans les bandes qui apparaissent à 1100 cm^{-1} et 626 cm^{-1} et qui correspondent à l'élongation de C—O et à la déformation de C—H, respectivement.

Alors, on peut croire à la présence de la craie avec un pourcentage faible.

- **Comparaison avec la chaux**

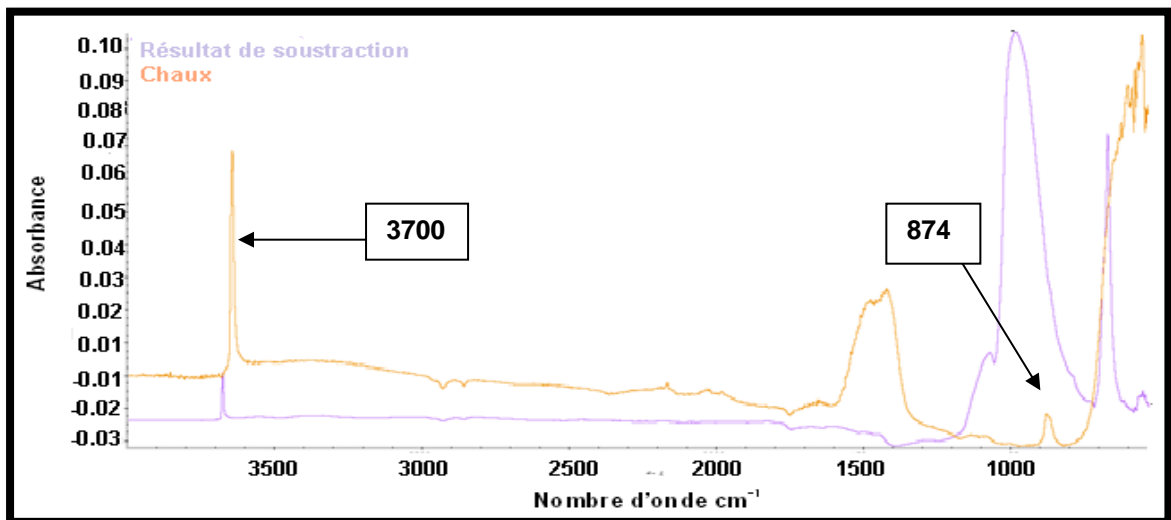


Figure II.39 : Comparaison du spectre de la soustraction du 2^{ème} groupe et la référence Ggr avec celui de la Chaux

Il est probable une falsification de HEWb du 2^{ème} groupe par la chaux avec un pourcentage faible car les bandes sont similaires à 3700 cm^{-1} , ce qui correspond à l'élongation du groupement O-H et aussi à 874 cm^{-1} qui est associée à la vibration de déformation de C-H.

II.3. Analyse en Composantes Principales (ACP)

Afin d'étudier les propriétés statistiques des échantillons ainsi que les adultérants, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales, Cette étude a été réalisée en utilisant le langage de programmation **Python** ainsi que les bibliothèques **sklearn**, **pandas** et **matplotlib** pour le calcul d'ACP, la corrélation et le dessin des graphes, respectivement.

Corrélation

Une représentation qualitative d'une matrice de corrélation des échantillons (Figure II.40) et la matrice de corrélations des adultérants avec les échantillons (Figure II.41). La diagonale représente la corrélation de la variable avec elle-même.

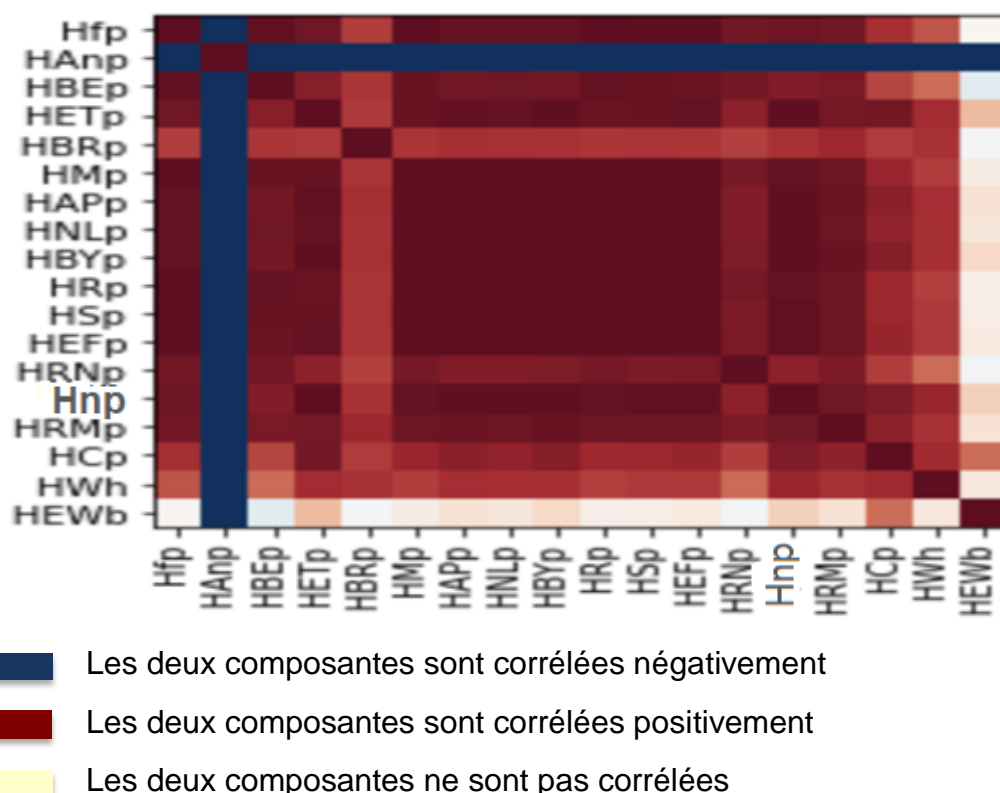


Figure II.40 : Matrice de corrélation des échantillons

On voit que la plupart des échantillons sont fortement corrélés positivement entre eux, sauf le **HAnp** qui est négativement corrélé avec tous les autres. Le **HEWb** qui n'est pas corrélé ou qui est faiblement corrélé avec quelques échantillons

A l'exception de **HCP**. Le **HBRp** est moyennement corrélé positivement avec les autres échantillons. Les échantillons **HEFp**, **HRp**, **HMp**, **HAPp**, **HNLp**, **HSp**, **HByp**, **HBEP** sont corrélés positivement avec la référence **HFp**. Les composantes **Hnp** et **HETp** sont corrélées positivement entre eux, idem pour **Hnp** et **HETp**.

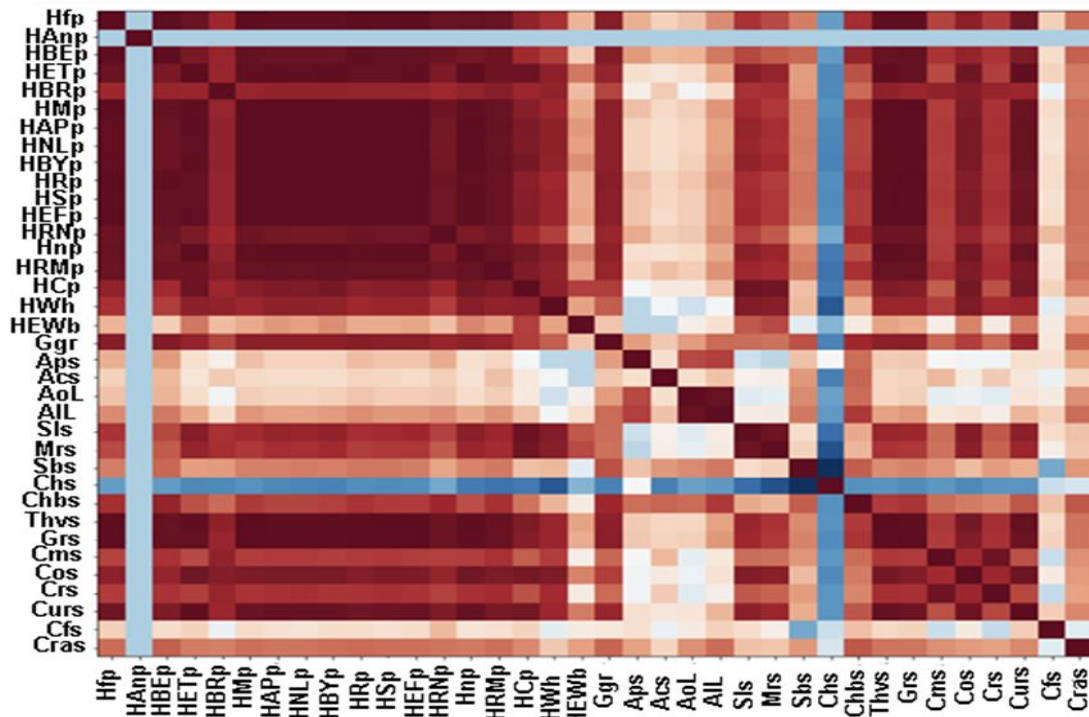


Figure II.41 : Matrice de corrélation des échantillons avec les adultérants

- Les deux composantes sont corrélées négativement
- Les deux composantes sont corrélées positivement
- Les deux composantes ne sont pas corrélées

On observe que la majorité des composantes sont corrélées positivement entre elles, sauf l'échantillon **HAnp** qui est corrélé négativement avec toutes les autres composantes. L'adultérant **Ch_s** est négativement corrélé avec toutes les composantes à l'exception de **Ap_s** dont il n'est pas corrélé. L'échantillon **HCp** est corrélé positivement avec les deux adultérants **Sbs** et **Sls**. Les composantes **Hnp** et **HETp** sont corrélées positivement avec les deux adultérants **Ao_L** et **Sls**. Le **HWb** est corrélé positivement avec **Cras** et **Mrs**. Le **HEWb** est corrélé positivement avec **Cras** et **Chs**.

On considère un nuage de points concerne la projection des échantillons sur les axes principaux résultant de l'ACP (figure II.42).

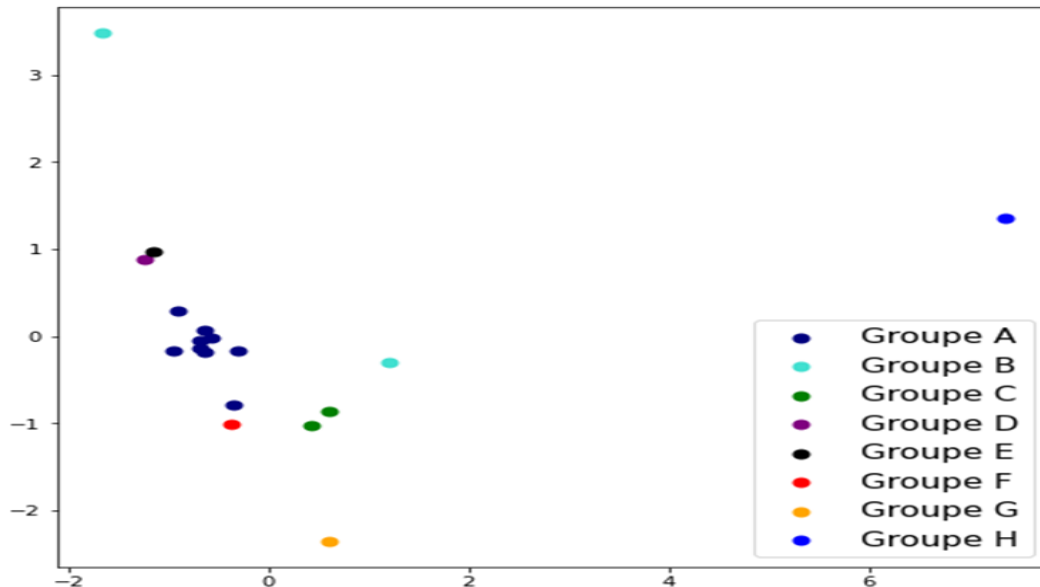


Figure II.41 : Nuage des points représentant les échantillons

Les échantillons sont répartis en huit familles, les deux dernières concernent le Henné blanc.

II.4.Comparaison des résultats des paramètres physico-chimiques avec l'analyse par IRTF-ATR et l'analyse en composantes principales

Les résultats d'analyse physico-chimiques sont en parfaite concordance avec ceux obtenus par spectroscopie IRTF-ATR notamment pour l'échantillon HMp qui présente des caractéristiques similaires au henné naturel (référence). Les résultats de la CCM, du pH, de la teneur en cendres, de la spectroscopie IRTF-ATR confirment la présence des différents additifs de nature organique ou minérale, notamment pour les échantillons HAnp, HCp, Hnp, HETp, HWh et HEWb.

L'analyse en composante principale confirme les résultats obtenus par spectroscopie IRTF-ATR.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'intègre dans le programme de recherche de contrôle qualité et fait suite à l'implantation récente d'un spectromètre IRTF-ATR dans le laboratoire de Chimie des substances naturelles et biomolécules. Dans le cadre de la recherche analytique, l'objectif consistait à évaluer le potentiel de cette technique d'analyse pour détecter des adultérants dans des échantillons de henné vendus au niveau du marché local de la région de Blida et Hadjout.

Nous avons réalisé une étude bibliographique qui a mis en évidence les travaux antérieurs sur le henné et les différentes méthodes d'extraction et d'analyse pour la détection de falsifications.

Dans la partie expérimentale nous avons considéré un échantillonnage comportant dix-sept (17) échantillons commerciaux. Nous avons commencé par la détermination de quelques paramètres physico-chimiques tels que le pH, l'indice de réfraction, le taux de cendres, suivi par une analyse qualitative par chromatographie sur couche mince (CCM). La spectroscopie MIR-ATR a été proposée comme méthode principale et approche simple pouvant être employées pour la détection de l'adultération des échantillons de henné. Les données issues de l'analyse IRTF-ATR sont exploitées par la méthode d'analyse en composante principale pour visualiser la relation entre les échantillons.

Différents paramètres physico-chimiques ont été déterminés. Les solutions des échantillons de henné commercialisés ont un caractère acide. Les valeurs de pH varient de 3 à 6 sachant que la norme est de 4.5. De même, la teneur en cendres varie de 0.2 à 81% à l'exception des échantillons Hfp et Hmp qui présentent une valeur de 7,6 % qui est très proche de la norme (5-7,5%) et qui est jugée acceptable. Les indices de réfractions déterminés sont très proches, Ce qui ne permet pas de les utiliser pour distinguer entre les échantillons.

L'analyse par CCM montre que certains échantillons contiennent des composés autres que ceux qui constituent la référence. Ces données peuvent indiquer une éventuelle falsification par l'ajout d'autres composés.

L'analyse directe des échantillons de henné poudre par spectroscopie IRTF-ATR nous a permis de les classer en six groupes. Le premier groupe comprend huit

échantillons (**HBEp, HEFp, HAPp, HSp, HRp, HNLp, HBYp et HMp**) qui ont la même allure que celle de la référence (henné naturel poudre **Hfp**). Les cinq autres groupes sont différents de la référence et se distinguent par l'apparition et ou la disparition de quelques bandes. Il s'agit des échantillons **HAnp** et **HCp** du 2^{ème} groupe, de **HPn** et **HETp** du 3^{ème} groupe, de **HRNp** du 4^{ème} groupe, de **HRMp** du 5^{ème} groupe et du **HBRp** appartenant au dernier groupe.

Par contre, les deux échantillons de henné blanc présentent deux spectres différents qui ne ressemblent pas à la référence Gomme guar.

L'analyse en composante principale confirme les résultats obtenus par spectroscopie IRTF-ATR.

Les résultats d'analyse physico-chimiques sont en parfaite concordance avec ceux obtenus par spectroscopie IRTF-ATR notamment pour l'échantillon HMp qui présente des caractéristiques similaires au henné naturel (référence).

Les résultats de la CCM, du pH, de la teneur en cendres et de la spectroscopie IRTF-ATR confirment la présence de différents additifs de nature organique ou minérale, notamment pour les échantillons **HAnp, HCp, Hnp, HETp, HWh** et **HEWb**.



Références

Références

1. Encabo Durán, B., Romero-Pérez, D. and Silvestre Salvador, J.F., "Allergic Contact Dermatitis Due to Paraphenylenediamine: An Update", *Actas Dermo-sifiliograficas*, (Décembre 2017).
2. Jyotshna. Gaur, P., Kumar, S. D., Luqman, S. and Shanker, K., "Validated method for quality assessment of henna (*Lawsonia inermis* L.) leaves after postharvest blanching and its cosmetic application", *Industrial Crops and Products*, V.95, (2017), 33-42.
3. Kumar, S. D., Luqmana, S. and Kumar, M. A., "Lawsonia inermis L. – A commercially important primaeval dying and medicinal plant with diverse pharmacological activity: A review", *Industrial Crops and Products*, V.65, (2015), 269-286.
4. Duby, C., Robin, S., "Analyse en composantes principales", Institut National Agronomique, (2006).
5. Kazandjieva, J., Grozdev, I. and Tsankov, N., "Temporary henna tattoos", *Clinics in Dermatology*, V.25, (2007), 383–387.
6. Gallo, F., Multaria, G., Palazzino, G., Pagliuca, G., Majd Zadeh, M., Cabral Nya Biapa, P. and Nicoletti, M., "Henna through the centuries: a quick HPTLC analysis proposal to check henna identity", *Revista Brasileira de farmacognosia*, V.24, (Mars 2014), 133-140.
7. Badoni, S. R., Kumar, S. D., Combrinck, S., Cartwright. C. and Viljoen, A., "Lawsonia inermis L. (henna): Ethnobotanical, phytochemical and pharmacological aspects", *Journal of Ethnopharmacology*, V.155, (Mai 2014), 80-103.
8. Rehmat, S., Ahmad, K. R., Asif Hanif¹, M., Adnan, A. M. and Ijaz, H .A., "Henna", Chapitre 27, (2020).
9. Bettaybi, W., "Contribution à l'évaluation de coûts de production d'un hectare de henné dans la région de Zribet El Oued", Mémoire de master, (Juillet 2019).

10. Rahman, B., Islam, A., Ali, A. and Islam, M.N., "Color and Chemical constitution of natural dye henna (*Lawsonia inermis* L) and its application in the coloration of textiles", *Journal of Cleaner Production*, V.67, (2017), 14-22.
11. Benaissa, K., "Valorisation des savoir-faire locaux dans la culture du henné de Zribet el oued ", Thèse de doctorat, (2018).
12. <https://fr.vecteezy.com/photos-gratuites>.
13. Shaukat, A., Tanveer, H. and Rakhshanda, N., " Optimization of alkaline extraction of natural dye from Henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method ", *Journal of Cleaner Production*, V.17, (2009) ,61-66.
14. <https://cdn.shopify.com>
15. <https://www.hennebiomantique.com>
16. <https://fr.123rf.com>
17. Gérard, C., Cleenewerck, M.B., Tripodi, D., "Dermatoses inflammatoires professionnelles dans les métiers de la coiffure: diagnostic et prévention", *Revue française d'allergologie et d'immunologie Clinique*, V.48, (2008), 256-263.
18. <http://envis.frlht.org>
19. <https://www.pinterest.fr>
20. Cartwright, C.J., "Le Henné pour Cheveux: Mode d'emploi", Tapdancing Lizard Llc All right reserved, (2006).
21. <https://french.alibaba.com>
22. Rath, R.K., Subramanian, S., Sivanandam, V.and Paradeep, T., "Studies on the interaction of guar gum with chalcopyrite", *Canadian Metallurgical Quarterly*, V. 40, n°1, (2001), 01-12.
23. <https://fr.wikipedia.org>
24. <https://www.france-nature.com>

- 25.** “Risques Toxicologiques liés au henné et à ses produits associés dans les teintures à usage corporel”, Bulletin d’Information Toxicologique, V.22, (2006), 8-19.
- 26.** <https://couleurs-chocolat.fr>
- 27.** Duhaut, C., “Piercings, Tatouages et autres modifications corporelles : Liens avec la sante et approche du pharmacien d’officine”, Thèse de doctorat, (Mai 2008).
- 28.** <https://kr.123rf.com>
- 29.** Lamchahab, F.-Z., Guerrouj, B., Benomar, S., Ait Ourhroui, M., Senouci, K., Hassam, B. and Benzekri, L., “ Du henné d’un tatouage symbolique a` une vraie dermatose”, Henna symbolic tatoo and real dermatitis, V18 , (Avril 2011), 653-656.
- 30.** Kamal Alebeid, O., Zhao, T. and Ahmed Ibrahim, S., “Dyeing and Functional Finishing of Cotton Fabric Using Henna Extract and TiO₂ Nano-sol ”, Fibers and Polymers, V.16, n°6, (2015), 1303-1311.
- 31.** Dusser, L.N., “Etudes de Plantes Médicinales du Maghreb : Usages traditionnels et études photochimiques”, Thèse de doctorat, (Décembre 2017).
- 32.** Uma, D.B., Ho, C.W. and Wan Aida, W.M., “Optimization of Extraction Parameters of Total Phenolic Compounds from Henna (*Lawsonia inermis*) Leaves ”, Sains Malaysiana, V.39, (2010), 119-128.
- 33.** Ahd El-Malek, Y., El-Leithy, M.A., Reda, F. A. and Khalil, M., “Antimicrobial Principles in Leaves of *Lawsonia inermis* 1”, Zhl. Bakt. Aht. II, Bd, V.128, (1973), 61-67.
- 34.** Alam, M. M., Rahman, M.L. and Haque, M. Z., “Extraction of Henna Leaf Dye and its Dyeing Effects on Textile Fibre», Bangladesh J. Sci. Ind. Res, V. 42, (2007), 217-222.
- 35.** Chandrakalavathi, T., Sudha, V., Sindhuja, M., Harinipriya, S. and Jeyalakshmi, R., “Photosonoelectrochemical analysis of *Lawsonia inermis* (henna) and artificial dye used in tatoo and dye industry ”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (Avril 2018).

- 36.** Akyuz, M. et Evket Ata, S., “ Détermination of aromatic amines in hair dye and henna samples by ion-pair extraction and gas chromatography–mass spectrometry ”, *Journal of Pharmaceutical and Biomédical Analysis*, V.47, (2008) ,68–80.
- 37.** Ostovari, A., Hoseinie, S.M., Peikari, M., Shadizadeh, S.R. and Hashemi, S.J., “ Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsonia, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid ”, *Corrosion Science*, V.51,(Mai 2009), 1935–1949.
- 38.** Qadariyah, L., Azizah, N., Syafa’atullah, A .Q., Bhuana, D. S. and Mahfud, M., “The Extraction of Natural Dyes from Henna Leaves (*Lawsonia Inermis* L.) by Ultrasound-assisted Method ”, *Materials Science and Engineering*, V.543, (2019).
- 39.** Mehrdad, M., Nabati, M. and Rahbar Kafshboran, H., “Isolation, identification and characterization of lawsone from henna leaves powder with soxhlet technique”, *Iranian Chemical Communication*, V.2, (Mars 2014), 34-38.
- 40.** Wiley, J. et Sons, L., “ Soxhlet and Ultrasonic Extraction of Organics in Solids ”, *Websar Laboratories, Inc., Ste. Anne, MB, Canada*, (2006).
- 41.** Bennaceur, S., Berregioua, A., Bennamoun, L., Mulet, A., “Effect of Ultrasound on henna leaves drying and extraction of lawsone :experimental and modeling study”, *Energies*, V.14, (2021), 1329.
- 42.** Lemordant, D. et Forestier, J.P., “ Commerce et henné Identification, Contrôle, Fraudes, Additifs”, *Journ. D’Agric. Trad. et de Bo ta*, (1983), 3-4.
- 43.** Agrawal, P., Alok, S. and Verma, A., “An update on ayurvedic herb henna (*Lawsonia inermis* L.)”, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, V.5, (2014), 330-339.
- 44.** Charoensup, R., Duangyod, T., Palanuvej, C. and Ruangrunsi, N., “Pharmacognostic Spécifications and Lawsone Content of *Lawsonia inermis* Leaves”, *Pharmacognosy Research*, V.9, n°1, (Janvier-Mars 2017).

- 45.** Sharma, P., Pandey, P., Gupta, R., Roshan, S., Pal Jain, A., Shukla, A., Shukla, R., Garg, A. and Pasi, A., “ Développement de Qualité Control Parameters for Henna Powder ”, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, V.21, n°48, (Juillet- Aout 2013) ,293-295.
- 46.** El-Shaer, N .S., Badr, J. M., Aboul-Ela, M. A. and Gohar, Y. M., “Determination of lawsone in henna powders by high performance thin layer chromatography ”, *Journal of Separation Science* ,V.30,(Décembre 2007), 3311 – 3315.
- 47.** Ebrahimi, I. and Parvinzadeh Gashti, M., “ Extraction of polyphenolic dyes from henna, pomegranate rind, and *Pterocarya fraxinifolia* for nylon 6 dyeing ”, *Coloration Technology*, (2016), 132, 162–176.
- 48.** Mohd Syazwan Mohd, M., Wan Rosli Wan, S., Zaiton Abdul, M., Zulkifli Abdul, M., Ahmad Kamal, I. and Kourosch, R., “Henna extract as a potential sacrificial agent in reducing surfactant adsorption on kaolinite: The role of salinity ”, *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, (Juin 2019).
- 49.** Rehana, I., Gondal, M.A., Rehana, K., Sultanad ,S., Dastageerb, M.A. and Al-Adel, F.F., “Libs for the detection of lead in ready to use henna paste and nutrients in fresh henna leaves and cultivated soils ”, *Talanta*, V.199,(2019),203-211 .
- 50.** John, W., and Sons., “Infrared Spectroscopy ”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technol*, V .14, (Décembre 2005).
- 51.** Stuart, B. H., Wiley, J., and Sons, “Infrared spectroscopy: fundamentals and applications”, *Analytical Techniques in the sciences*, (2004).
- 52.** Bounaas, K., “ Développement de nouvelles méthodes d’analyse de métabolites dans des formulations, a base des substances naturelles, par spectroscopie ”, *Thèse de doctorat-LMD*, (2020).
- 53.** Heigl, J. J., Bell, M. F, and White, J. U., “Application of Infrared Spectroscopy to the Analysis of liquid Hydrocarbons”, *Analytical chemistry*, V. 19, (1947), 293-298.
- 54.** Baccini, A., “Statistique Descriptive Multidimensionnelle (pour les nuls)”, *Institut de mathématiques de Toulouse*, (Mai 2010).

- 55.** James, K. C., Spanoudi, S. P., Turner, T. D. and Welsh., "The absorption of lawsone and henna by bleached wool felt ", *J. Soc. Cosmet. Chem*, V.37, (Septembre-Octobre 1986), 359-367.
- 56.** Musaand, A.E., Gasmelseed, G.A., " Characterization of Lawsonia inermis (Henna) as Vegetable Tanning Material", *Journal of Forest Products et Industries*, V.1,(Novembre 2012), 35-40.
- 57.** Rubio, L., Guerra, E., Garcia, J. C .and Lores, M., "Body-decorating products: Ingredients of permanent and temporary tattoos from analytical and european regulatory perspectives", *Analytica Chimica Acta*, V.1079, (Juin 2019), 59-72.
- 58.** Le Coz, C.J., "Risques des peintures cutanées ou tatouages labiles au « henné noir » ", *Rev Fr Allergol Immunol Clin*, V.41, (Mai 2001), 504-9.
- 59.** Griffin, P., Redmayne, A., Wiley, K. and Cranet, R. G., "The effectiveness of control measures to reduce exposure to henna and castor bean allergens in a cosmetics factory ", *British Occupational Hygiene Society*, V.41, (1997), 641-646
- 60.** Kassim Tsanuo, M., "Détermination of lead, cadmium and nickel in henna leaves and cosmetic henna products within lamu county, Kenya ", A thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the award of the degree of master of science (Chemistry) in the school of pure and applied sciences of kenyatta University,(Novembre 2018).
- 61.** Ortiz Salvador, J. M., Martinez Altea, E., Subiabre Ferrer, D., Ana Mercede, V. M., Cuadra Oyanguren, J., Zaragoza, N. V., "Paraphenylenediamine allergic contact dermatitis due to henna tattoos in a Child and adolescent population ", *An Pediatr (Barc)*, V .86, (Janvier 2017) ,122-126.
- 62.** Chen Thobile Weiyang., Nkosi Sandra Combrinck Alvaro, A.N., Viljoen Catherine Cartwright-Jones, M., "Rapid analysis of the skin irritant p-phenylenediamine (PPD) in henna products using atmospheric Solids analysis probe mass spectrometry", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, (Mai 2016).

- 63.** Petzel-Witta, S., Sylvia, I. M., Schubert-Zsilaveczb, M., Toennesa, S. W., "Detection of lawsone (2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone) in henna treated hair ", *Forensic Science International*, V.297, (Janvier 2019), 184-188.
- 64.** Kluger, N., "De l'art du henné (Mehndi) au henné noir", *Images en dermatologie*, V.2, (2009) ,100-104.
- 65.** Mezhoud, I., "Analyse physico-chimique et étude de l'adultération de miels de la région de Bejaïa", *Mémoire de master*, (2013).
- 66.** Hans Bjarne, C., Arne, S., and Gert, K., "International pH Scales and Certification of pH", *Anal. Chem*, V. 63, n° 18, (1991), 885 – 891.
- 67.** Hamid, S., José, S., "Effet de la composition sur l'indice de réfraction et la densité dans les verres de silice contenant Ba, Sr et Zn ", *Ann. Chim. Sci. Mat*, V .27, (2002) ,53-59.
- 68.** Bouden, H.et Kadri, A., "Contrôle de qualité du café et safran", *Mémoire de master*, (Juillet 2019).
- 69.** OMNIC Spectra User Guide, (2008-2009).
- .



Annexes

ANNEXE

Annexe I



Figure 1: Bain ultrasonique (S10 Elmasonic)



Figure 2 : pH mètre (OHAYUS)



Figure 3 : Réfractomètre



Figure 4: Four à moufle



Figure 5 : Creusets après la carbonisation

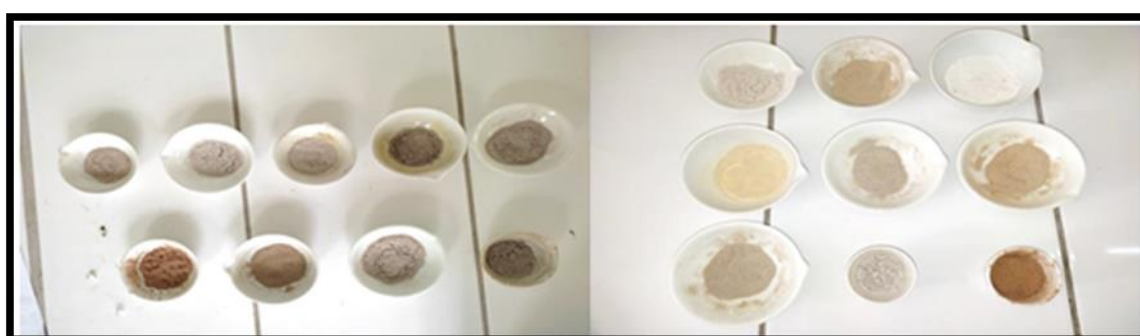


Figure 6 : Creusets après l'incinération



Figure 7 : Révélateur iode



Figure 8 : Lampe UV

Annexe II

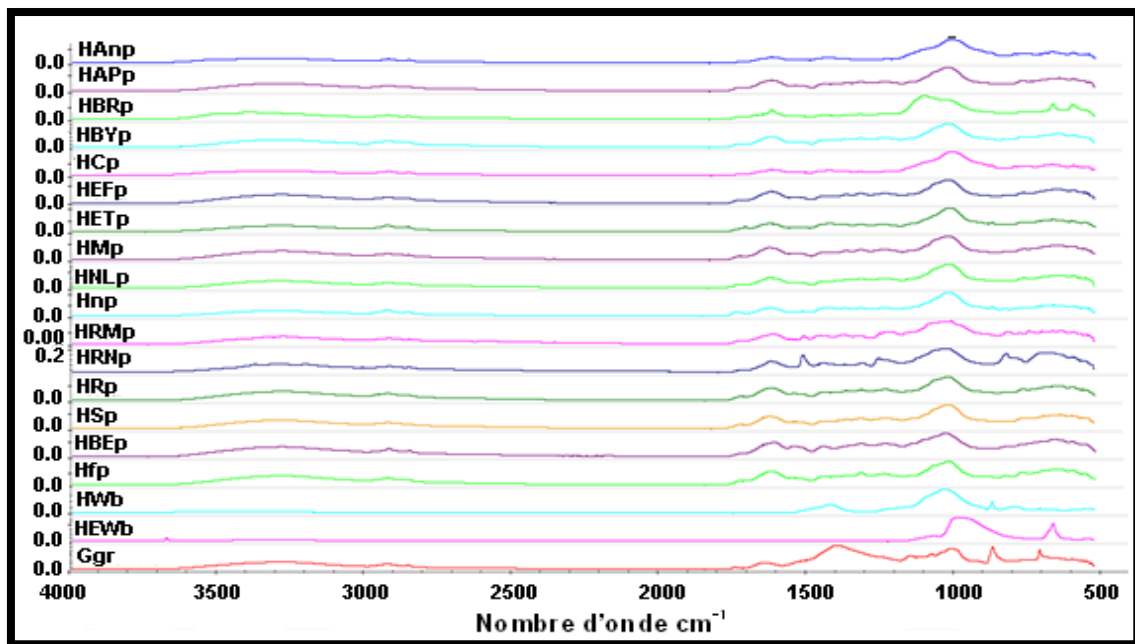


Figure : Spectres ATR empilé des dix-sept échantillons commerciaux et de deux références

وَقَالُوا

فَتَبَرَّأْنَا لِلَّهِ مِنْكُمْ وَرَسُولِهِ وَالمُؤْمِنِينَ

105

سورة التوبة: الآية