

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB de BLIDA 1

FACULTE DES TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX

Intitulé du mémoire

**Activité antiseptique d'un matériau hybride
polyvinyl- acetate - montmorillonite huile
essentielle de l'origan**

Présenté par :

M. elle BELKORANE HEDJALA DOUA

M. elle LADJAL OUAFA

Encadré par :

Dr.BOUTOUMI .H

M. elle ABIR.CH

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude de l'activité antibactérienne de matériau hybride polyvinyl-acétate montmorillonite à base de l'huile essentielle de l'origan, l'HE a été obtenu par hydrodistillation à l'aide d'un appareil de type Clevenger, le rendement de HE est de l'ordre 2,8%. L'analyse de l'HE a montré que ses propriétés physico-chimiques sont conformes aux normes.

Cette huile a été encapsulée dans un hybride de type montmorillonite sodique et organophile et supportée dans un polymère de type polyvinyl-alcool (PVA) pour confirmer sa libération.

La caractérisation de l'huile et de la bentonite a été réalisée par spectrophotomètre de type FT-IR.

L'activité antibactérienne Des membranes synthétisées présentent un large spectre antibactérien contre les bactéries de type Gram positive et Gram négative. On les a testées en particulier sur les souches de *Staphylococcus aureus*, *E. Coli*, *Bacillus*, *Pseudomonas aeruginosa*.

Mots clés: huile essentielle, matériau hybride, polyvinyl-acétate, montmorillonite, activité antibactérienne.

Abstract

This work is part of a study on the antibacterial activity of a hybrid material composed of polyvinyl acetate-montmorillonite with oregano essential oil. The essential oil (EO) was obtained by hydrodistillation using a Clevenger-type apparatus, yielding about 2.8%. The analysis of the EO showed that its physicochemical properties comply with standards.

The essential oil was encapsulated in a hybrid of sodium and organophilic montmorillonite, supported in a polyvinyl alcohol (PVA) polymer to ensure its release. The characterization of the oil and bentonite was carried out using a FT-IR spectrophotometer.

The antibacterial activity of the synthesized membranes exhibited a broad antibacterial spectrum against both Gram-positive and Gram-negative bacteria. They were specifically tested on strains of *Staphylococcus aureus*, *E. coli*, *Bacillus*, and *Pseudomonas aeruginosa*.

Keywords: essential oil, hybrid material, polyvinyl acetate, montmorillonite, antibacterial activity.

يأتي هذا العمل في إطار دراسة النشاط المضاد للبكتيريا لمادة هجينة مكونة من بولي فينيل أسيتات-مونتوريلونيت مع زيت أساسي من الأوريجانو. تم الحصول على الزيت الأساسي عن طريق التقطير المائي باستخدام جهاز من نوع كليفنجر، بنسبة عائد حوالي 2.8%. أظهرت تحليل الزيت الأساسي أن خصائصه الفيزيائية والكيميائية تتوافق مع المعايير

تم تغليف الزيت الأساسي في هجين من مونتوريلونيت الصوديوم والمونتوريلونيت العضوي، مدعوم في بوليمر من نوع (FT-IR) لضمان إطلاقه. تم تنفيذ توصيف الزيت والبتونيت باستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء (PVA) بولي فينيل الكحول (IR).

أظهر النشاط المضاد للبكتيريا للأغشية المركبة نطاقاً واسعاً ضد البكتيريا موجبة الجرام وسالبة الجرام. تم اختبارها بشكل Staphylococcus aureus، E. coli، Bacillus، وPseudomonas aeruginosa. خاص على سلالات

الكلمات المفتاحية: الزيت الأساسي، مادة هجينة، بولي فينيل أسيتات، مونتوريلونيت، نشاط مضاد للبكتيريا

Remerciment

Avant tout, nous remercions Dieu pour toute la force qu'il nous a donné pour faire ce travail

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur Monsieur BOUTOUMI.H pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.

Nous tenons particulièrement à remercier notre Co-promotrice ABIR .H pour la confiance qu'elle nous a manifesté et pour les conseils utiles qu'il nous a prodigué,

Nos remerciements sont transmis après aux présidents, rapporteur et membres du jury qui nous ont fait l'honneur de vouloir évaluer ce travail.

Enfin,Nous remercions aussi toute personne ayant contribué à l'aboutissement de ce modeste travail, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mon frère et sœurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

LADJAL OUAFA

Dédicaces

À mon cher père, dont l'absence est ressentie profondément
chaque jour, mais dont l'amour continue de me guider.

À ma mère, pour sa force et son amour incommensurable.

À mon frère Assem et mon frère Alaa, pour leur soutien
constant et leur fraternité précieuse. Votre amour et votre soutien
m'ont donné la force de surmonter tous les obstacles.

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

BELKORANE DOUA

Table des matiers:

RESUME

ABSTRACT

الملخص

REMERCIEMENTS

DEDICACES

TABLES DES MATIERS

LISTES DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

LISTES DES ABREVEATIONS

Introduction general	1
Chapitre1 : les huiles essentielles et l'origan	2
1.1les huiles essentielles	2
1.1.1 historique.....	2
1.1.2 définition.....	2
1.1.3 les composants des huiles essentielles.....	3
1.1.4 localisations des huiles essentielles.....	3
1.1.5 composition chimique des huiles essentielles.....	4
1.1.6 propriétés physiques des huiles essentielles.....	4
1.1.7 methode d'extraction	5

1.1.7.1 Distillation par entraînement à la vapeur.....	5
1.1.7.2Hydrodistillation.....	6
1.1.7.3Extraction par micro-onde.....	7
1.1.7.4Extraction par CO2 supercritique.....	8
1.2 L'origan.....	9
1.2.1Présentation de la plante d'origan.....	9
1.2.2Caractères botaniques et répartition du genre Origanum	11
1.2.2.1 Position systématique	11
1.2.3Caractères généraux des Lamiacées	12
1.2.4Caractères botaniques du genre Origanum	12
1.2.5 Répartition dans le monde.....	15
1.2.6 Le genre Origanum en Algérie	16
1.2.8Caractères botaniques	17
1.2.9 Description de l'espèce Origanum vulgaire L.....	17
1.2.9.1Constituants.....	19
1.2.9.3Usage médicinal de l'origan.....	19
1.2.9.4Habitat et culture	19
Chapitre 2 : Technologies d'adsorption et stockage des huiles essentielles....	20
2.1. Procédés d'adsorption	20
2.2. Phénomène d'adsorption.....	20
2.2.1 La température.....	21
2.2.2 La nature de l'adsorbant.....	21

2.2.3 La nature de l'adsorbat.....	21
2.2.4. La surface spécifique.....	21
2.2.5 L'orientation des molécules.....	21
2.3.Cinétique d'adsorption.....	21
2.4.Adsorption des composés terpéniques sur des argiles.....	22
2.5.Procédés d'encapsulation.....	23
2.6. Stockage et encapsulation des huiles essentielles	25
2.7.Les recherches précédentes sur la capsule des huiles essentielles	27
2.8. Montmorillonite	29
2.8.1Feuillet	31
2.8.2 Le cristal	32
2.8.3 Particule primaire	32
2.8.4 L'agrégat	32
2.9 Traitement de montmorillonite	33
2.9.1. Activation Thermique	33
2.9.2 Activation Acide	33
2.9.3. Modification Organique	33
2.9.4. Intercalation	33
2.9.5. Traitement par échange ionique	34
2.10. Microstructure de la bentonite.....	34
2.10.1 Bentonite.....	34
2.10.2.Origine de la bentonite.....	35
2.10.3.L'utilisation de la bentonite	35

2.11Le polyvinyle alcool PVA.....	36
2.11.1Definition de PVA	36
2.11.2 Obtention du polyvinyle alcool PVA	37
2.11.3Les propriétés et applications du polyvinyle alcool	<u>38</u>

Chapitre03 :Material et methode.....39

3.1.Matériels.....	39
3.1.1. Matériel végétale	39
3.2Présentation de la plante	40
3.3.Méthode d'extraction de l'huiles Essentials se thymus :.....	40
3.4. Etude de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle :.....	42
3.5. Rendement de l'extraction	42
3.6. Caractérisation de l'huile essentielle de thymus	42
3.6.1 Caractéristiques organoleptiques	43
3.6.2 Indices physico-chimiques.....	43
3.6.2.1. La densité relative à 20°C	43
3.6.2.2.Indice de réfraction.....	44
3.6.2.3.Indice d'acide.....	45
3.6.2.4.Indice de saponification(Is)	45
3.6.2.4.1.Principe	45
3.6.2.4.2.Mode opération.....	45
3.6.2.4.3.La formule pour le calcul de cet indice est la suivante	46
3.6.2.5.Indice d'ester :.....	46

3.7. Analyses qualitatives.....	46
3.7.1. Méthodes spectroscopiques	46
3.7.1.1 Analyse par UV-Visible	46
3.7.1.2. Analyse par FT-IR.....	47
3.8. Préparation des adsorption composites PVA/MMT/HE	47
3.8.1 Produits utilisés.....	47
3.8.1.1. Le polyvinyle alcool PVA	47
3.8.1.2.La montmorillonite de sodium (Na +MMT).....	48
3.9Mode opératoire de préparation des membranes d'adsorption composite PVA/HE/MMT.....	48
3.9.1Préparation des hybrides HE thym /Na +MMT.....	48
3.9.2Préparation des membranes réservoirs composites PVA/NA+MMT/HE et PVA-R NA+MMT /HE....	49
3.10.Activité antibactérienne de l'huile essentielle	50
Chapitre 4 : Résultats et discussion.....	51
4.1. Rendement et cinétique d'extraction	51
4.2Caractérisation de l'huile essentielles	52
4.2.1 Caractéristiques organoleptiques	52
4.3. Indices physico-chimiques	52
4.4Analyse qualitatif par FT-IR	53
4.5Analyse qualitatif par UV.....	53
4.6 Evaluation de l'activité antibactérienne	55
Conclusion	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	57

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : schéma du montage de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.....	6
Figure 1.2 : Schéma du montage de l'extraction par hydrodistillation.....	7
Figure 1.3 : Schéma du montage de l'extraction par micro-onde.....	8
Figure 1.4 : Schéma du montage de l'extraction par CO2 supercritique.....	9
Figure 1.5 : Certains des principaux constituants des huiles essentielles d'origan.....	10
Figure 1.6 : Dessin d'O. vulgare ssp vulgare d'après Ietswaart (1980).....	11
Figure 1.7 : Aire de distribution du genre Origanum (Ietswaart, 1980).....	15
Figure 1.8 : O. floribundum Mumby.....	17
Figure 1.8 : Planche d'O.vulgare L.....	18
Figure 2.1 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	30
Figure 1.2: Structure multi échelle de la montmorillonite.....	31
Figure 2.3: La structure chimique de polyvinyle alcool.....	37
Figure 2.4 : Tautomérisation du vinyle alcool en acétaléhyde.....	37
Figure 3.1. : Localisation de la région de Boumedfaa.....	39
Figure 3.2. : Illustre la morphologie de thymus vulgaris L.....	40
Figure 3.3 : Montage d'extraction de type Clevenger.....	41
Figure 3.4: pycnomètre vide.....	44
Figure 3.5 : Réfractomètre.....	45
Figure 3.6 : appareil UV-Visible.....	47
Figure 3.9 : représentation la solution avant et après le séchage.....	49
Figure 3.10 : les membranes Organophile et Membrane Hydrophile.....	50

Figure 4.1 : huile essentielle de thymus	51
Figure 4.2 cinétique d'extraction de HE	51
Figure 4.3: spectre FT-IR de l'huile essentielle de thymus.....	53
Figure 4.4 : spectre UV de l'huile essentielle de thymus.....	53
Figure4.5 : zone d'inhibition de la Bacillus.....	54
Figure4.6 : zone d'inhibition de la Bacillus.....	54
Figure4.7: zone d'inhibition E. coli.....	54
Figure 4.8: zone d'inhibition Staphylococcus aureus.....	54

LISTES DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : classification botanique de l'origanum.....	11
Tableau 1.2. Répartition géographique des deux espèces d'origan en Algérie.....	16
Tableau2.2. : types d'encapsulation et stockage des HEs	24
Tableau2.2. : types d'encapsulation et stockage des HEs	26
Tableau 3.2: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia.....	48
Tableau4.1 : caractéristique organoleptique d'HE.....	52
Tableau 4.2 : indices physico-chimiques de l'HE.....	52
Tableau 4.3 : Représentation des zones d'inhibition de l'HE Thymus vulgaris stocké dans les membranes synthétisées sur les différentes souches.....	54

LISTES DES ABREVEATIONS

AFNOR : Association Française de Normalisation

MMT : Montmorillonite.

Na +MMT : Montmorillonite sodique

OMMT : Montmorillonite organophile

PVA : Polyvinyle alcool.

UV-VIS : Spectroscopie ultraviolet-visible

FTIR : spectromètres infrarouges à transformée de Fourier.

Introduction general

Introduction générale

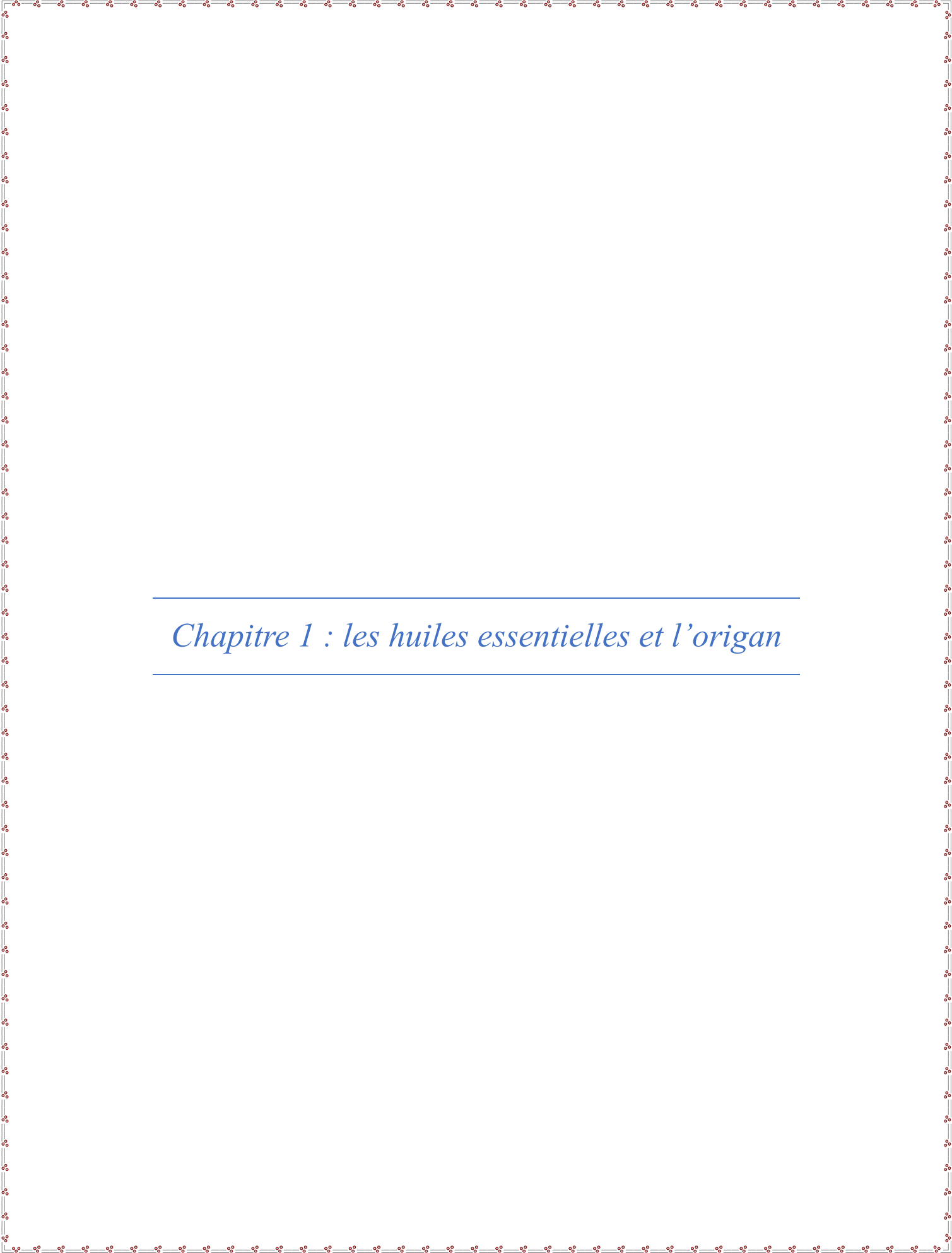
La santé publique mondiale est confrontée à un défi majeur en raison des infections microbiennes, ce qui entraîne une recherche constante de nouvelles solutions pour combattre les agents pathogènes. L'utilisation de matériaux hybrides avec des propriétés antiseptiques est une approche prometteuse parmi les multiples stratégies développées. Ces matériaux allient les bénéfices des polymères et des matériaux naturels, ce qui permet d'optimiser leur efficacité et leur sécurité.

On reconnaît les huiles essentielles sont des liquides huileux aromatiques très concentrés renfermant des mélanges complexes des substances volatils constitués de plusieurs dizaines de composés[1], en particulier celle d'origan, pour leurs propriétés antimicrobiennes puissantes. Les composés actifs présents dans l'origan (thymus vulgare) sont le carvacrol et le thymol, qui sont efficaces contre diverses bactéries, champignons et virus. L'objectif de l'incorporation de l'huile essentielle d'origan dans un matériau hybride PVA-montmorillonite est de favoriser une synergie, où chaque composant renforce l'effet antiseptique global.

L'objectif de ce mémoire est d'explorer et de mettre en évidence les interactions potentielles entre la montmorillonite, le polyvinyle alcool et l'huile essentielle d'origan afin de produire un matériau hybride avec des propriétés antiseptiques et adsorbants exceptionnelles.

Ce mémoire est organisé en différents chapitres, chaque chapitre abordant un aspect particulier de l'étude :

- Le premier chapitre porte sur les huiles essentielles et les méthodes d'extraction ainsi présentation de la plante de l'origan.
- Le deuxième chapitre représente l'adsorption et ces différentes méthodes dans montmorillonite et PVA.
- Le chapitre suivant aborde les équipements employés et les méthodes employées dans notre recherche.
- Le chapitre final se focalise sur l'examen des résultats expérimentaux et leurs échanges.
- Et on termine par une conclusion.



Chapitre 1 : les huiles essentielles et l'origan

Chapitre 1 : les huiles essentielles et l'origan

1.1 Les huiles essentielles :

1.1.1 Historique :

L'extraction des huiles essentielles date de l'antiquité. La connaissance de leurs propriétés thérapeutiques remonte à la civilisation chinoise et égyptienne. Ces substances étaient utilisées à des fins religieuses, médicales ou alimentaires dans l'Egypte ancienne. [1]

Au début du XVI^{ème} siècle, Paracelse, médecin suisse considéré comme le père de la pharmacochimie étudia l'extraction de « l'âme » des végétaux sous forme de « quintessence » (ou cinquième essence) à laquelle le nom « d'esprit » a été donné. Puis, on lui attribua le nom « d'essence » et finalement « d'huile essentielle » [1].

Au fil des siècles, l'extraction et l'usage des principes odorants des plantes se sont développés, notamment par les civilisations arabes et égyptiennes, qui leurs attribuent avant tout un usage religieux puis deviennent progressivement des remèdes courants des médecines traditionnelles. [2]

Aujourd'hui encore nous assistons à un regain d'intérêt à l'utilisation des huiles essentielles. Leur popularité s'est accrue d'une façon considérable ces dernières années [3] et leurs actions naturelles et bénéfiques sont à nouveau mises en valeur.

1.1.2 Définition d'huile essentielle :

Les huiles essentielles, ou parfois essences végétales (latin : *essentielle*, « nature d'une chose ») sont des liquides concentrés en molécules issues du métabolisme végétal (terpénoides et molécules aromatiques). Elles sont hydrophobes et contiennent des composés aromatiques (odoriférants) volatils issus de la plante. Ces composés aromatiques sont des composés organiques volatils (COV) qui sont issus du métabolisme secondaire de la plante. Ceux-ci présentent des caractéristiques physico-chimiques particulières et jouent un rôle considérable dans les propriétés pharmacologiques conférées aux plantes [4]

Plus récemment, la norme AFNOR, [3]a donné la définition suivante d'une huile essentielle : « Produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus, soit par distillation à sec »

Les huiles essentielles sont des liquides huileux aromatiques très concentrés renfermant des mélanges complexes des substances volatils constitués de plusieurs dizaines de composés, se retrouvent dans toutes les parties de la plante (écorces, racines, feuilles, fleurs et fruits) et dans toutes les régions climatiques du globe. Les facteurs environnementaux comme la température, l'irradiante et la photopériode peuvent jouer un rôle primordial sur la qualité et la quantité de l'huile essentielle [5]

1.1.3 Les composants des huiles essentielles :

Peuvent être classés les huiles essentielles en deux groupes principaux :

1-les hydrocarbures qui consistent les terpènes, tels que monoterpènes, sesquiterpènes, et diterpènes.

2-Les composés oxygénés, tels que les esters, aldéhydes, cétones, alcools. Parfois la présence aussi des composés azotés et soufrés [5].

1.1.4 Localisation des huiles essentielles dans la plante :

Les huiles essentielles sont synthétisées dans le cytoplasme des cellules végétales spécialisées. Elles s'accumulent en général dans des structures glandulaires variables suivant les familles botaniques. Elles sont localisées en surface sous la cuticule pour une sécrétion exogène ou en profondeur dans les tissus parenchymateux pour une sécrétion endogène [6].

1.1.5 Composition chimique des huiles essentielles :

Sur le plan chimique, les huiles essentielles sont des mélanges de structures extrêmement complexes, pouvant contenir plus de 300 composés différents. Ces substances sont des molécules très volatiles appartenant pour la grande majorité à la famille des terpènes comme les monoterpènes et les sesquiterpènes [7]

Il y a parfois des traces de diterpènes dans les huiles essentielles à quatre unités d'isoprène, mais les triterpènes (six unités d'isoprène) sont des cires et ne se retrouvent pas dans les huiles essentielles distillées à la vapeur, car elles ne sont pas assez volatiles [8]

1.1.6 Propriétés physiques des huiles essentielles :

La plupart des huiles essentielles ont une densité inférieure à celle de l'eau et sont entraînaables à la vapeur d'eau ; il existe, cependant, des exceptions telles que les huiles essentielles de Sassafras, de Girofle et de Cannelle dont la densité est supérieure à celle de l'eau. Elles possèdent un indice de réfraction souvent élevé et sont douées de pouvoir rotatoire [9]

Les huiles essentielles s'évaporent et se volatilisent à température ambiante. Très peu solubles dans l'eau à laquelle elles communiquent leurs odeurs, cette eau est dite « eau distillée florale ».

Les huiles essentielles sont solubles dans les alcools, dans les huiles fixes et dans la plupart des solvants organiques [9]. Leur point d'ébullition est toujours supérieur à 100°C et dépend de leurs poids moléculaires, par exemple les points d'ébullition du caryophyllène, du géraniol, du citral et du α -pinène sont 260°, 230°, 228° et 156°C respectivement [9], mais d'après [10] les huiles essentielles s'oxydent facilement à la lumière et se résinifient en absorbant de l'oxygène, en même temps, leurs odeurs se modifient, leurs points d'ébullition augmentent et leurs solubilités diminuent. Elles absorbent le chlore, le brome et l'iode en dégageant de la chaleur [11]

1.1.7 Méthodes d'extraction :

Parmi de nombreuses techniques d'extraction des huiles essentielles, la distillation est la méthode la plus ancienne et également la plus utilisée. D'autres techniques plus récentes ont été développées afin d'améliorer le rendement ou la qualité des huiles essentielles extraites, diminuer le temps d'extraction, réduire la quantité du solvant utilisé et accélérer la cinétique d'extraction [12].

1.1.7.1 Distillation par entraînement à la vapeur d'eau :

La distillation par entraînement à la vapeur est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles (figure 1.1). Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est placé dans l'alambic sur une plaque perforée située à une certaine distance au-dessus du fond rempli d'eau. Le végétal est en contact avec la vapeur d'eau saturée mais pas avec l'eau bouillante.

La vapeur provoque la rupture d'un grand nombre de glandes qui libèrent leurs composés aromatiques. Les huiles essentielles diffusent donc à travers le végétal pour entrer en contact avec la vapeur d'eau circulant à l'extérieur. Les vapeurs chargées en composés volatils sont ensuite condensées avant d'être décantées. Du fait de leur différence de densité, les HE et l'eau sont séparées en deux phases et les HE sont ensuite récupérées [13].

Cette technique permet d'éviter des réactions lors du contact des constituants des huiles essentielles avec l'eau conduisant à des changements dans la composition finale de l'extrait. En outre, elle agit mieux avec les huiles essentielles contenues dans les glandes situées à la surface du végétal. La distillation à la vapeur des huiles essentielles non superficielles est plus longue et exige plus de vapeur que celle des HE superficielles.

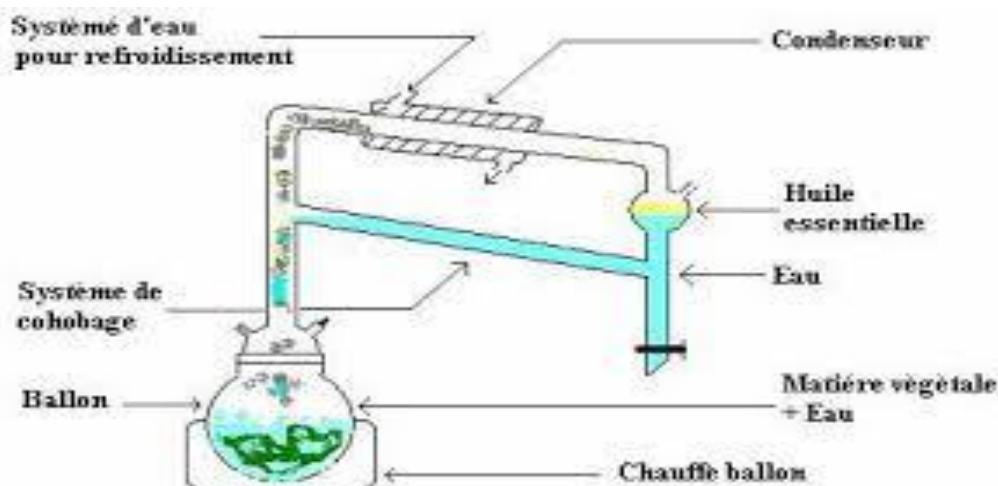


Figure 1.1 : schéma du montage de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

1.1.7.2 Hydrodistillation :

Dans un premier temps, l'extraction des huiles essentielles se fait en plongeant la matière première dans l'eau puis porter à ébullition, c'est l'hydrodistillation (figure 1.2). Par la suite, la matière première et l'eau sont séparées : soit l'eau est placée au fond de la cuve avant d'être portée à ébullition pour qu'un courant de vapeur d'eau traverse la matière première, c'est la vapo-hydrodistillation ; soit la vapeur d'eau est générée dans une chaudière à l'extérieur de l'alambic, technique dite vapo-distillation. Dans ces divers cas, la vapeur d'eau chargée d'huile essentielle est dirigée vers un condenseur formé généralement d'un serpentín, à tubes parallèles, dans lequel circule de l'eau froide. Une fois condensées, eau et huile essentielle sont acheminées vers un essencier ou vase florentin. Dans ce dernier, les deux liquides, non miscibles : l'eau aromatisée et l'huile essentielle. La séparation se fait ensuite par une simple décantation [12].

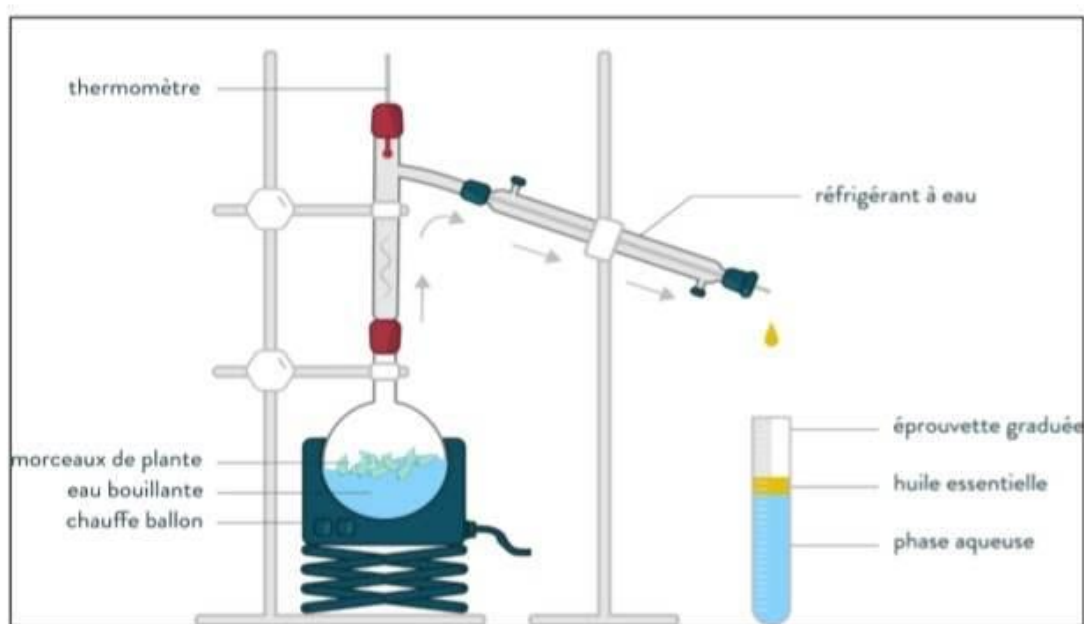


Figure 1.2 : Schéma du montage de l'extraction par hydrodistillation.

1.1.7.3Extraction par micro-onde :

Au début des années 1990 est apparue une toute nouvelle technique appelée hydrodistillation par micro-ondes sous vide (Figure 1.3). Dans ce procédé, la matrice végétale est chauffée par micro-ondes dans une enceinte close dans laquelle la pression est réduite de manière séquentielle. Les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau formée à partir de l'eau propre à la plante. Ils sont ensuite récupérés à l'aide des procédés classiques de condensation, refroidissement et décantation [14].

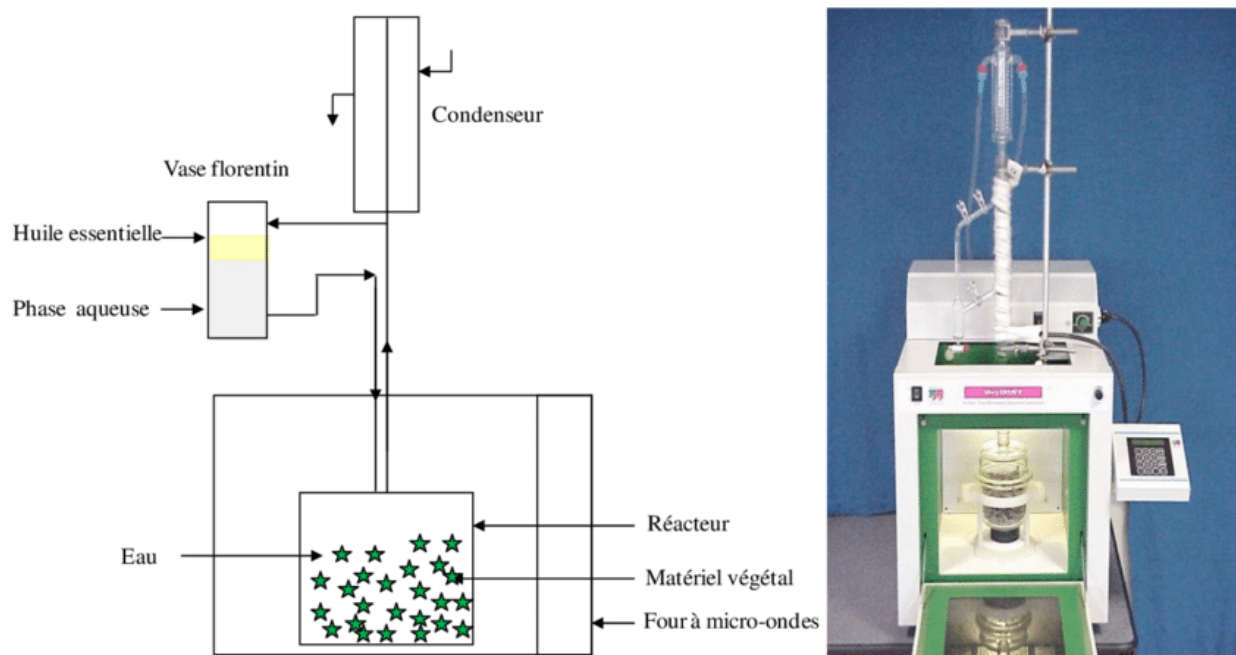


Figure 1.3 : Schéma du montage de l'extraction par micro-onde.

1.1.7.4Extraction par CO₂ supercritique :

L'originalité de cette technique repose sur le solvant utilisé : il s'agit du CO₂ en phase supercritique. L'extraction consiste à comprimer le dioxyde de carbone à des pressions et à des températures au-delà de son point critique (P=72.8 bars et T= 31.1°C). A l'état supercritique, le CO₂ n'est ni liquide, ni gazeux, et cela lui confère un excellent pouvoir d'extraction, modulable à volonté en jouant sur la température de mise en oeuvre. Les fluides supercritiques comme le CO₂ sont de bons solvants à l'état supercritique, et de mauvais solvants à l'état gazeux [13].

Les avantages de ce procédé sont les suivants (figure 1.4) :

- Le CO₂ est totalement inerte chimiquement, il est naturel, non toxique et peu coûteux.
- En fin de cycle, la séparation entre le solvant d'extraction et le soluté pour obtenir l'extract est facile (simple détente qui ramène le CO₂ à l'état gazeux), avec une récupération quasiment totale et peu coûteuse

- L'extraction des huiles essentielles par le CO₂ supercritique fournit des huiles de très bonne qualité et en temps d'extraction relativement court par rapport aux méthodes classiques

Cependant l'installation industrielle de ce procédé reste onéreuse, et l'appareillage est encore envahissant [13].

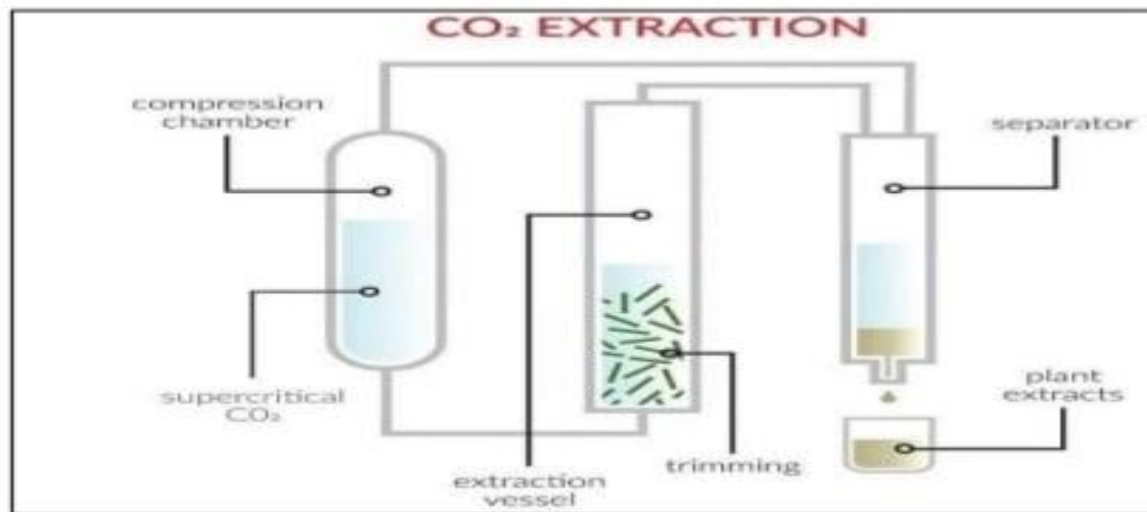


Figure 1.4 : Schéma du montage de l'extraction par CO₂ supercritique.

1.2 L'origan :

1.2.1Présentation de la plante d'origan :

Une grande variété de plantes sont connues et appréciées pour leur teneur en HE. Les espèces d'origan sont parmi les plus utilisées. L'origan est le nom utilisé pour désigner une grande variété de plantes qui partagent une saveur et une odeur particulières [15]. Au moins 61 espèces et 17 genres appartenant à six familles botaniques différentes sont connus sous le nom d'origan. Les verbénacées et les lamiacées sont les familles les plus remarquables en raison de leur importance économique. Au sein de la famille des Lamiacées se trouvent les plantes appartenant aux

genres *Origanum* et *Hedeoma* ; tandis que les genres *Lippia* et *Lantana* appartiennent à la famille des Verbenaceae. Les autres familles sont les Rubiacées, les Apiacées et les Astéracées [4 , 16]. *Hedeoma patens* , *Lippia graveolens* , *Lippia palmeri* , *Lippia alba* , *Origanum dictamnus* , *Origanum hirtum* , *Origanum onites* , *Origanum vulgare* sont quelques exemples d'espèces d'origan produisant des HE [4 , 17 , 18 , 19 , 20].

Les HE ont une grande importance pour les industries pharmaceutique, alimentaire et cosmétique [4]. En outre, il existe des preuves établissant que les huiles essentielles d'origan (EOO) pourraient avoir des effets positifs sur la santé humaine. Par conséquent, le présent manuscrit passera en revue les recherches récentes concernant la composition des huiles essentielles de différentes espèces d'origan et leur activité biologique, telles que les propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires, antidiabétiques et antiprolifératives.

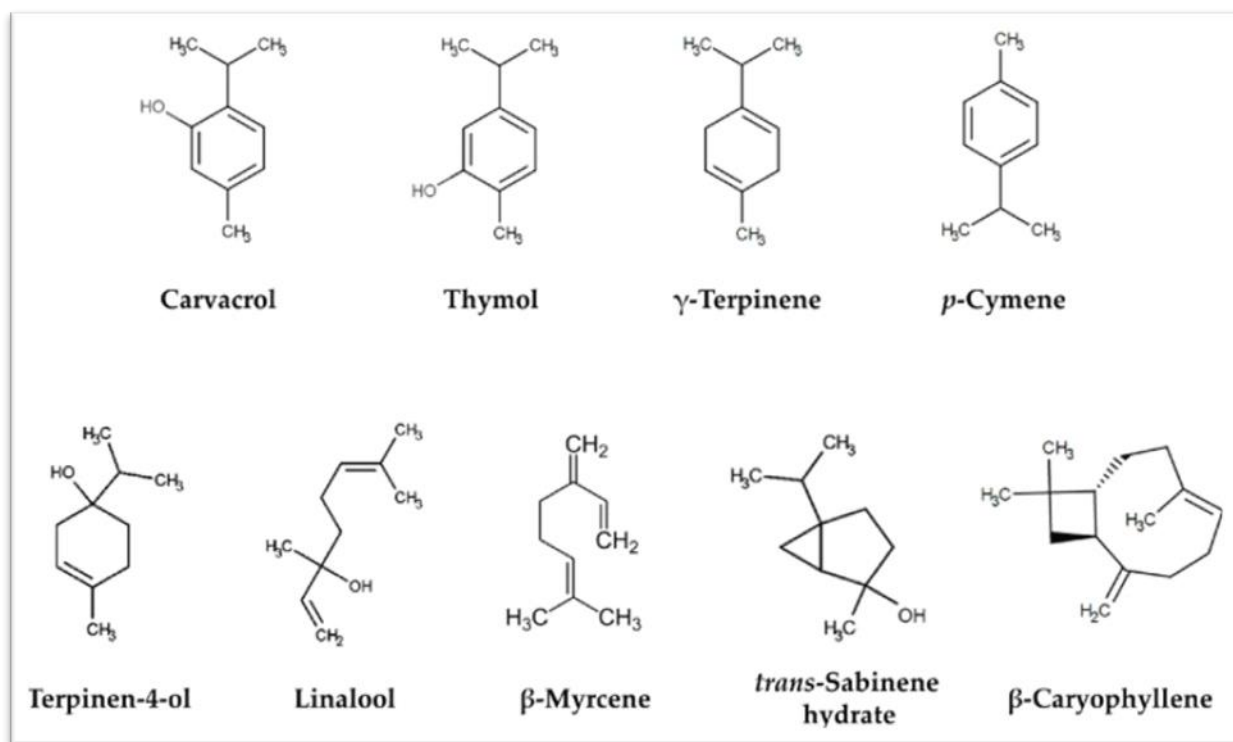


Figure 1.5 :Certains des principaux constituants des huiles essentielles d'origan.

1.2.2 Caractères botaniques et répartition du genre Origanum

1.2.2.1 Position systématique

Classification d'après Deysson (1967) [21] :

Tableau 1.1 : classification botanique de l'origanum

Règne	Plante
Embranchement	Spermaphytes
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-classe	Gamopétales
Série	Superovariées tétracycliques
Super ordre	Tubi florales
Ordre	Labiales
Famille	Lamiacées
Sous-famille	Népétoïdées
Genre	Organum

La famille des Lamiacées comprend 187 genres et 3 000 espèces. Elle est la plus homogène de la sous classe des Gamopétales, et la plupart des Genres sont riches en huiles essentielles [22].

L'ancien nom des Lamiacées : Labiées dérive du nom latin "labium" qui signifie lèvre, en raison de la forme particulière des corolles.

1.2.3 Caractères généraux des Lamiacées

- Les tiges sont quadrangulaires, au moins dans leur jeune âge, et sont à rameaux opposés, les feuilles opposées sont simples, parfois amplexicaules, toujours sans stipule et à limbe penninerve, les inflorescences formées par de faux verticilles axillaires ou glomérules proviennent de la réunion de 2 cymes bipares,
- les fleurs hermaphrodites ou unisexuées sont accompagnées de bractéoles et ont évolué vers l'adaptation à la pollinisation par les insectes (entomophilie), le calice est gamosépale persistant à 5 sépales soudés, la corolle est gamopétale et zygomorphe. Elle comprend un tube plus ou moins long, droit ou incurvé, souvent poilu. Le limbe est bilabié, partagé en 5 lobes (2 pour la lèvre supérieure, 3 pour la lèvre inférieure)
- les étamines sont au nombre de 4 : 2 grandes et 2 petites (sauf pour le genre *Mentha* qui en compte 5), le gynécée est formé de 2 carpelles formant un ovaire biloculaire reposant sur un disque glanduleux et possédant 2 ovules par loge.

Chaque loge se subdivise par une fausse cloison en 2 logettes uniovulées. Les ovules sont anatropes ascendants à raphé interne, - le fruit est un tétrakène formé de 4 nucules secs enveloppés par le calice [23].

1.2.4 Caractères botaniques du genre *Origanum*

Origanum vient de 2 mots grecs, "oros" qui veut dire montagne et "ganos" qui signifie éclat ; ce mot signifierait "ornement des montagnes".

Les caractères distinctifs du genre *Origanum* sont d'après Ietswaart, J.H. (1980). [24]:

- les tiges : les portions les plus basses sont en général ligneuses et persistantes. On trouve plusieurs tiges dressées ou ascendantes portant des branches latérales, sur le quart ou la moitié supérieure, de longueur très variable de 10 à 60 cm ; la plupart des tiges portent des poils, au moins à la base dans toutes les espèces ; les poils sont simples, sauf pour *O. dictamnus* (poils ramifiés),

- les feuilles sont sessiles, subsessiles ou pétiolées surtout au niveau des nœuds inférieurs ; le pétiole atteint le quart ou la moitié de la dimension du limbe, les poils portés par les feuilles et les tiges sont identiques. Les feuilles peuvent être aussi plus ou moins glabres, dans ce cas elles sont presque toujours glauques car recouvertes par une fine couche de cire. Les feuilles portent des poches sécrétrices sessiles ou pédonculées. Ces glandes sécrétrices sont aussi présentes sur tiges, bractées, calices et corolles,
- les inflorescences sont portées par chacune des tiges et chacune des branches ; l'aspect en panicule sera fonction du nombre de branches, les bractées sont arrondies, ovales ou lancéolées ; les plus petites ressemblent à des feuilles, les plus grandes sont fines et membraneuses, souvent pourpres ou de couleur jaune-vert. De nombreuses variations sont possibles dans la taille des inflorescences et/ou des bractées ; ce sont ces variations qui permettent entre autres de différencier les sections,
- le calice est la partie la plus variable, dans le genre *Origanum* il possède 5 dents plus ou moins soudées ou il est formé par une ou 2 lèvres plus ou moins dentées. La classification en différentes sections fait également intervenir les caractères distinctifs du calice (Figure 1.6), -généralement la corolle en forme de tube est dressée avec 2 lèvres de 3 à 14 mm, sa couleur est blanche, rose ou pourpre, les étamines peuvent être de forme et de taille très différente et sont adaptées à la pollinisation par les insectes, les fruits sont des akènes ovoïdes, bruns, mesurant 1 à 5 mm de long et 0,5 mm de large. Les caractères fondamentaux du genre *Origanum* résumés ci-dessus présentent le plus souvent des variations caractéristiques de chaque section.



Figure 1.6 : schéma d'*O. vulgare ssp vulgare* d'après Ietswaart (1980) [24].

B : feuille C : bractée D : calice coupé par la lèvre inférieure E : fleur avec bractée avec vue de côté F : corolle coupée par la lèvre inférieure

Aspect	Détail
Parties utilisées	Sommités fleuries récoltées en période estivale
Utilisation en médecine traditionnelle	Peu utilisée
Propriétés thérapeutiques	- Bactéricide - Antiseptique - Stimulant - Antispasmodique des voies respiratoires
Référence	Étude de Baratta [25]

1.2.5 Répartition dans le monde :

Le genre *Origanum* est largement présent des îles Canaries et des Açores, à l'Europe du Nord et jusqu'à l'est de l'Asie. On peut le rencontrer aussi en culture à Cuba ou dans l'île de Réunion, mais la région méditerranéenne représente son aire de distribution la plus importante (Figure 1.7).



● Limite de distribution

Figure 1.7 : Aire de distribution du genre *Origanum* (Ietswaart, 1980)

Certaines espèces sont endémiques à un pays. Par exemple *O. hypericifolium* , *O. sipyleum* , *O. acutidens* , *O. haussknechtii* , *O. saccatum* , . *O. boissieri* , , etc... sont particulières à la Turquie, pays qui est considéré comme le centre génique du genre *O. brevidens* puisqu'il en possède 16 espèces [26]*Origanum* .

De plus la Turquie est aussi un important centre génique de la famille des Lamiacées ; cette famille est représentée par 45 genres, 546 espèces et 730 taxons. Les espèces endémiques représentent 44,2 % (Baser, 1993 compte 11 espèces tandis que la Crète en compte 5 [27]).

Il faut souligner que la distinction marjolaine et origan n'est pas toujours très claire dans la littérature et dans la pratique commerciale ; de nombreuses dénominations sont utilisées pour désigner les huiles essentielles d'origan et il y a souvent confusion entre genre et espèce.

1.2.6 Le genre *Origanum* en Algérie

L'origan est une plante très répandue en Algérie, elle est représentée par deux espèces: *Origanum vulgare* ssp *glandulosum* et *Origanum floribundum*. Cette dernière est d'ailleurs une espèce endémique algérienne [29]. Le tableau 01 indique la localisation des deux espèces.

Tableau 1.2. Répartition géographique des deux espèces d'origan en Algérie [27]

Espèces	Localisation et caractéristiques
<i>Origanum floribundum</i> Mumby	Pousse en pâturage et surtout en montagne. Espèce rare dans le sous secteur du littoral et le secteur de Kabylie. Endémique d'Algérie
<i>Origanum vulgare</i> L. subsp. <i>glandulosum</i> (Desf.) Ietswaart	Commune dans tout le Tell. Endémique Algéro-Tunisienne. Pousse dans les garrigues et broussailles.

1.2.7 L'espèce *Origanum floribundum* Mumby :

Du point de vue phylogénétique, cette espèce appartient au clade des Euagiospermes triaperturées, clade des Eudicotylédones, clade des Astéridées, l'ordre des Lamiales et la famille des Lamiaceae [28].

1.2.8 Caractères botaniques :

Les caractères morphologiques végétatifs de l'*Origanum floribundum* Mumby se particularisent par une tige, prostrée à la base, les jeunes sont décombantes[29], quadrangulaires et de courts rameaux ou semi persistantes sont de couleurs verdâtres et pubescentes (figure 1.8).



Figure 1.8 : *O. floribundum* Mumby [30]

La racine est un rhizome (tige souterraine) ligneux avec des rejets filamenteux (racine adventives) : ceci lui configurant une bonne accroche (d'où son abondance dans les zones de hautes altitudes S[30].

En ce qui concerne son appareil reproducteur, les fleurs sont hermaphrodites ; elles s'organisent en épis lâches (inflorescence indéfinie), disjointes après la floraison. Le calice à 5 dents courtes, la corolle est à lèvres sensiblement égales [29]. Le fruit est un tétrakène, ovoïde et lisse de couleur noirâtre [30].

1.2.9 Description de l'espèce *Origanum vulgare* L.

L'origan vulgaire est une herbacée vivace de la classe des dicotylédones qui mesure de 30 à 80 cm de haut, au feuillage et aux fleurs odorantes quand on les froisse. Elle est ainsi reconnaissable à son odeur et à sa saveur phénolée, épicée et chaude [30].

Elle pousse depuis le niveau de la mer jusqu'à 4000 m d'altitude, principalement sur les substrats calcaires et, fleurit de mai à octobre. C'est une plante hémicryptophyte.

Les plantes hémicryptophytes sont des plantes vivaces dont les bourgeons de renouvellement sont situés au niveau du sol. En effet, les parties aériennes meurent pendant la mauvaise saison, et la plante peut donc repartir à partir des bourgeons de renouvellement [32].

C'est une plante souvent peu rougeâtre violacée et qui est couverte de poils. Faisant partie de la famille des Lamiacées, elle possède donc de nombreuses tiges dressées à la section carrée et ramifiées. Ces tiges peuvent persister l'hiver à l'état sec.

L'origan est une plante à tiges dressées, généralement poilues, quelques fois glabres. Elles portent les feuilles à bord entier ou denté (jusqu'à 30 paires par tige), généralement ovales et à pointe émoussée (Figure 1.8) ; elles sont poilues ou glabres et portent des glandes sécrétrices sessiles non apparentes (jusqu'à 800 par cm²).

Les fleurs sont groupées en inflorescences ou épis. Chaque fleur est située à l'aisselle d'une bractée ovale, légèrement membraneuse glabre ou quelques fois pubescente, de couleur rouge-violacé ou parfois glauque. La bractée est plus longue que le calice de la fleur. À l'intérieur du calice de 2 à 4 mm de longueur, se trouve la corolle (4 à 10 mm de longueur) de couleur rose ou violette. [30,31]



Figure 1.8 : Planche d'O.vulgare L.

1.2.9.1 Constituants

Huile essentielle, sucres amers, caféine, tanins (8%), acides phénoléniques et flavonoïdes. 4 substances anti-asthmiques, 6 substances expectorantes, 6 substances hypotensives, 19 substances bactéricides (jusqu'à 8,8 % du poids sec) [31].

1.2.9.2 Propriétés et indications en phytothérapie

Antioxydant puissant, antibactérien, hypotenseur. Antitussif et anti-asthmique, dans affections respiratoires (toux, angine, bronchite) et asthme (en tant qu'adjuvant). Stomachique et stimulant digestif, combat les flatulences et stimule la sécrétion biliaire. Infusion ou décoction : 20 g / litre d'eau [31].

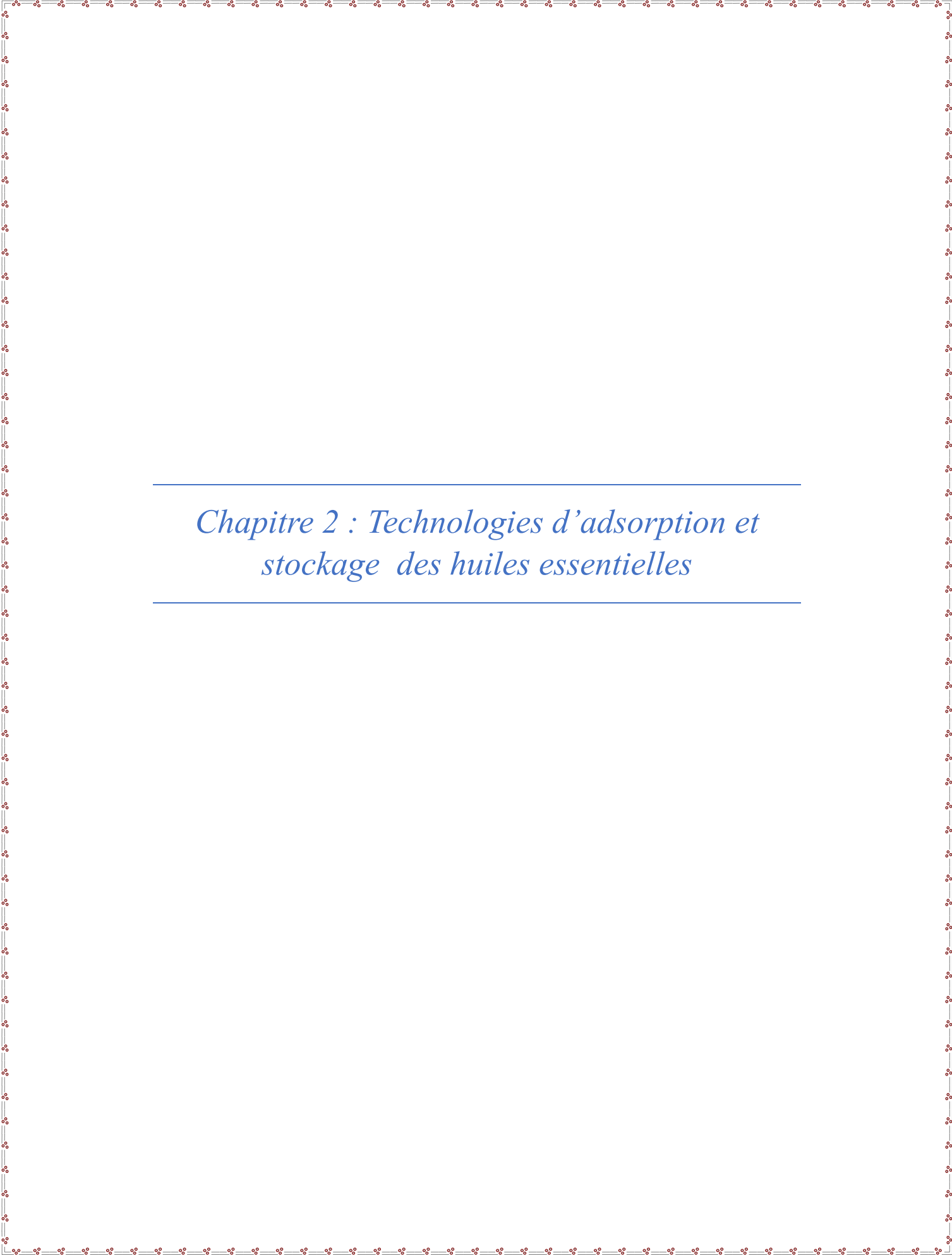
1.2.9.3 Usage médicinal de l'origan :

L'origan est employé depuis l'Antiquité. Les Grecs, par exemple, en faisaient un grand usage. Au XVIII^e siècle, le Dictionnaire de Trévoux (1704-1771) décrivait l'Origan comme une plante appropriée pour soigner les « obstructions du poulmon, la rate, la toux et l'ictère (jaunisse) ».

L'Origan est encore largement prescrit de nos jours par les phytothérapeutes. On récolte l'Origan à sa floraison, en été.

1.2.9.4 Habitat et culture

L'origan se multiplie par division de touffe au printemps ou éventuellement par semis. Les plants doivent être espacés de 30 cm. Il nécessite un sol léger et aéré. Il pousse de préférence sur les sols calcaires et chauds. On le récolte à la floraison, en été. Les parties utilisées sont les fleurs, les tiges et les feuilles [32]



Chapitre 2 : Technologies d'adsorption et stockage des huiles essentielles

Chapitre 2 : Technologies d'adsorption et stockage des huiles essentielles

2.1. Procédés d'adsorption :

Actuellement, les études portant sur les méthodes d'adsorption d'huiles essentielles sont surtout ciblées en agriculture, notamment dans le cadre de formulations insecticides à base d'argiles de type montmorillonite, kaolinite ou encore bentonite [33]. Les argiles brutes ou modifiées sont largement utilisées dans les formulations de pesticides, et ce, en raison de leur pouvoir à limiter les dommages des ravageurs [35]. Récemment, des études ont été menées sur l'utilisation d'un mélange de silice poreuse et de composés organo- métalliques auxquels ont été associés les molécules présentes dans différentes huiles essentielles pour traiter des eaux. Le geraniol, l'acide citronellique, l'acide gérannique ont ainsi été adsorbés sur le mélange de silice afin de parfumer les eaux et jouer un rôle insectifuge [35].

Malgré l'emploi traditionnel et répandu d'argiles de type kaolinite ou montmorillonite associées aux huiles essentielles dans le cadre de préparations cosmétiques domestiques, il est très difficile de trouver des études sérieuses qui traitent de l'intérêt de l'adsorption des huiles essentielles dans ce domaine.

2.2. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface contrairement à l'absorption qui est un phénomène de profondeur. Elle se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Lors d'une adsorption par un solide, les molécules se fixent à la surface du solide grâce à de faibles forces d'interaction de type Van der Waals. L'adsorption dépend principalement de la nature du soluté et du solide. Le solvant est également susceptible d'avoir une influence.

Généralement, il est possible de constater à la surface du solide une compétition entre l'adsorption du solvant et celle du soluté. La quantité adsorbée dépend donc de plusieurs facteurs principaux :

2.2.1 La température

L'adsorption est un phénomène dont le déroulement est favorisé à basse température car il s'agit d'un processus exothermique.

2.2.2 La nature de l'adsorbant

Plus la taille des particules de l'adsorbant est faible, plus l'adsorption d'une substance en particulier sera importante. Cependant, lorsque la dimension des pores est inférieure au diamètre des molécules de l'un des composés de la solution, l'adsorption du composé ne peut se dérouler même si la surface de l'adsorbant a une très grande affinité pour ce dernier.

2.2.3 La nature de l'adsorbat

Une bonne adsorption nécessite une affinité entre le soluté et le solide. De manière générale, les solides qui sont polaires ont tendance à adsorber de manière préférentielle des substances polaires et les solides non polaires ont plutôt tendance à adsorber de manière préférentielle des substances non polaires.

2.2.4. La surface spécifique

La surface spécifique est une information essentielle pour caractériser tout solide ou matériau poreux. La capacité d'adsorption croît en fonction de l'importance de la surface spécifique des adsorbants. Elle correspond à la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

2.2.5 L'orientation des molécules

Les interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution vont jouer un rôle important dans l'orientation des molécules adsorbées en surface (Bougdah, 2007)

2.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption correspond au suivi de l'adsorption d'un composé au cours du temps. Les molécules et les particules adsorbants ne réagissant pas de manière instantanée, il faudrait en

moyenne 18 h d'agitation pour atteindre l'équilibre d'adsorption et de désorption selon Dubus (1997).

Dans une étude sur l'adsorption de composés terpéniques sur des argiles de type montmorillonite menée par Nguemtchouin Goletti (2012) [33], l'équilibre d'adsorption serait atteint au bout d'environ 6 heures de contact par agitation permanente.

2.4. Adsorption des composés terpéniques sur des argiles

Nguemtchouin Goletti (2012) a démontré, dans une étude comparant deux argiles modifiées, que la kaolinite posséderait une capacité d'adsorption en composés terpéniques inférieure à celle de la montmorillonite. Ce phénomène peut s'expliquer par des interactions entre ions qui se passent exclusivement sur les faces externes de la kaolinite. Par contre pour la montmorillonite qui a la particularité d'être une « argile gonflante », les interactions s'effectuent sur les faces externes et internes (inter-feuillets). Ceci entraîne forcément une surface d'échange plus importante et par conséquent une plus grande capacité d'adsorption des composés terpéniques.

De plus, les études menées par Miz et al., (2014) ont démontré que la quantité adsorbée en composés terpéniques sur une bentonite (minéral industriel composé majoritairement de montmorillonite) originaire de Nador (Rif oriental, Maroc) peut être le résultat de plusieurs facteurs. En effet, la quantité et la sélectivité des composés terpéniques adsorbée dépend non seulement de l'abondance de chaque composé dans l'huile essentielle mais aussi de la fraction granulométrique des particules, plus elle sera fine plus la quantité adsorbée en composés organiques sera importante. De plus, la polarité des composés terpéniques peut également influencer la quantité adsorbée. Selon Miz et al. (2014), les composés apolaires comme le limonène ou le verbénone ont tendance à avoir peu d'affinité pour la bentonite, ce qui peut donc impliquer une faible adsorption de ces derniers.

Dans le cadre de plusieurs expériences permettant de quantifier la capacité des argiles de type montmorillonite et kaolinite à relarguer des composés terpéniques adsorbés à plusieurs températures, les résultats ont montré que tous les composés terpéniques peuvent se volatiliser à une température minimum de 20°C. La quantité de composés terpéniques libérée varie en fonction de la nature du composé, de l'adsorbant et de la température [33]. Dans le cadre de cet essai, la méthode d'adsorption sur une argile de type montmorillonite a été choisie.

2.5.Procédés d'encapsulation

L'encapsulation est un procédé qui a pour but de piéger une substance ou un mélange de substances précis à l'aide de matériaux adaptés. Les substances qui feront l'objet d'une encapsulation peuvent être liquides, solides ou gazeuses. Généralement, ce sont des principes actifs sensibles ou instables à certains facteurs environnementaux et qui ont une action bien ciblée. Il peut aussi s'agir de substances dont on souhaite modifier l'état comme par exemple la transformation d'un liquide en solide.

Quant aux matériaux d'encapsulation, ils sont principalement des polymères d'origine naturelle ou synthétique, ou des molécules amphiphiles pour leur double polarité. Généralement, les produits d'encapsulation se présentent sous deux formes différentes :

- Soit une capsule : « particule réservoir » comportant un actif liquide ou solide au cœur de sa structure. Le cœur est entouré d'un matériau enrobant constituant une membrane solide ;
- Soit une sphère : particule comportant un réseau polymérique ou lipidique continu constituant une matrice dans laquelle un composé actif finement y est dispersé à l'état de molécules, de particules fines et solides, ou de gouttelettes de solution [36].

C'est dans les années 50 que les premiers produits encapsulés ont vu le jour, avec la fabrication du papier copie sans carbone, sur lequel étaient fixées des microcapsules contenant de l'encre (De Kruif, Weinbreck et De Vries, 2004). Ces microcapsules s'ouvraient lorsqu'une pression s'exerçait, libérant ainsi les actifs protégés. Actuellement, les applications de l'encapsulation sont très nombreuses et généralisées à plusieurs secteurs d'activités partant de la chimie à l'agro-alimentaires en passant par les secteurs pharmaceutiques, cosmétiques, l'agriculture, les textiles ou encore la peinture [36]. Suivant les domaines et les applications, l'encapsulation a pour but d'assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation. Elle permet d'améliorer la présentation d'un produit ou encore de masquer une odeur ou un goût. Enfin, l'encapsulation peut modifier et contrôler le profil de libération d'une substance active pour obtenir, par exemple, un effet prolongé ou déclenché (Tableau 2).

Il n'existe pas de système universel d'encapsulation pour une substance active donnée. En effet, lorsque l'actif à protéger est un complexe de molécules, tels que les extraits naturels, les contraintes et les difficultés de développements sont importantes. Les différences entre les composés (hydrophilie/hydrophobicité, différences de masses moléculaires, fonctions chimiques diverses, etc.) vont conduire à des différences d'interaction avec le ou les matériaux de recouvrement, entraînant par exemple des rendements d'encapsulation variables. Le tableau 2.1 reprend les domaines d'application de l'encapsulation et permet de mieux comprendre les objectifs recherchés

Tableau 2.1 : exemples d'applications pour l'encapsulation [36].

Domaine d'application	Objectifs	Exemples
Cosmétique	- Visuel et marketing avec une libération de l'actif à l'utilisation (millicapsules) - Libération retardée et activité optimisée de l'actif encapsulé (microcapsules) - Optimisation de la solubilité des actifs - Protection d'actifs sensibles (température, air, incompatibilité avec d'autres actifs...)	Encapsulation de vitamines sensibles à l'oxydation
Pharmaceutique	- Libération contrôlée et ciblée des principes actifs - Protection des principes actifs instables et libération ciblée - Amélioration de la biodisponibilité	Encapsulation de la morphine pour réduire sa concentration locale et prolonger son action Encapsulation de l'aspirine pour masquer le goût et libérer l'actif dans l'environnement intestinal.
Peinture	- Amélioration des propriétés des peintures (propriétés adhésives, luminescence des pigments) - Augmentation de la durée de vie des peintures	Encapsulation de biocides pour prolonger la durée de vie des peintures
Agroalimentaire	- Encapsulation d'ingrédients se libérant au cours de la consommation	Encapsulation d'arômes dans les chewing-gums, protection du sel et du sucre contre l'humidité
Textile	- Encapsulation d'actifs se libérant lors des frottements entre le vêtement et la peau	Encapsulation de répulsifs contre les insectes, d'actifs amincissants
Agrochimie	- Amélioration du dépôt et/ou de la pénétration des actifs sur les éléments cibles - Protection des actifs contre une dégradation prématurée	Encapsulation de pesticides et insecticides

Il est facile de constater que les domaines d'application de l'encapsulation sont très larges et diversifiés. Chaque procédé d'encapsulation répond à des critères bien définis. Ainsi le choix d'une technique se fera en fonction de la nature de l'actif à encapsuler, de la taille de particule souhaitée, de l'application envisagée (cosmétique, pharmaceutique, agroalimentaire, peinture...),

de la vitesse et des conditions de libération prévues, des rendements d'encapsulation nécessaires, mais également des contraintes de fabrication et de coût.

2.6. Stockage et encapsulation des huiles essentielles :

Aucune méthode d'encapsulation universelle n'est disponible pour une substance active spécifique. Effectivement, lorsque la substance à protéger est un mélange de molécules, comme les extraits naturels, les contraintes et les obstacles de développement sont considérables. Des variations entre les composés (hydrophilie/hydrophobicité, variations de masses moléculaires, fonctions chimiques différentes, etc.) vont entraîner des variations d'interaction avec le ou les matériaux de recouvrement, ce qui peut entraîner des rendements d'encapsulation variables, par exemple. Diverses techniques d'encapsulation ont été élaborées pour s'adapter à différents types de substances actives et de matériaux enrobant. Ces diverses techniques offrent la possibilité d'obtenir des particules avec des caractéristiques différentes (taille, épaisseur de la paroi, perméabilité) afin de réguler la libération de la substance active. [36]

La mise en place d'encapsulations d'huiles bioactives par différentes techniques (comme l'installation ou l'utilisation interdépendante avec des systèmes d'huiles essentielles) a été effectuée en raison de leur faible solubilité dans l'eau, de leur saveur organoleptique intense et de leur stabilité limitée, ainsi que de leur protection contre l'oxygène, la lumière, l'humidité et la chaleur, ainsi que des utilisations prévues.

Par conséquent, l'encapsulation est perçue comme une méthode efficace pour préserver la qualité des substances sensibles et améliorer les systèmes de libération des huiles essentielles, offrant ainsi une libération contrôlée et prolongée des substances actives.

Il est donc prévu de conserver les HE dans des formulations à base d'argile ou de polymères, telles que des micelles, des micro- et nano capsules, des films membranaires ou des hydrogels, afin de réduire leur volatilité, leur stabilité et leur solubilité dans l'eau, et de ralentir le transfert de masse des composés volatils vers l'environnement extérieur. Ainsi, les propriétés de ces

substances actives restent inchangées ou même améliorées en efficacité, et un contrôle sur la libération des molécules encapsulées est garanti.[37]

Tableau2.2. : types d'encapsulation et stockage des HEs :

Méthode d'Encapsulation	Description	Avantages	Inconvénients	Références
Microencapsulation	Encapsulation de petites gouttelettes d'huiles essentielles dans un matériau de revêtement.	Protège contre l'oxydation, améliore la stabilité et permet une libération contrôlée.	Peut être complexe et coûteux ; l'efficacité dépend du matériau d'encapsulation	[38,39]
Nanoencapsulation	Encapsulation à l'échelle nanométrique en utilisant des nanovecteurs.	Améliore la biodisponibilité, fournit une administration ciblée et augmente la solubilité.	Toxicité potentielle des nanomatériaux ; coût de production élevé.	[40,41]
Émulsion	Dispersion d'huiles essentielles dans l'eau à l'aide de tensioactifs.	Améliore la solubilité et la biodisponibilité ; facile à produire.	Instabilité au fil du temps ; nécessite des tensioactifs.	[42,43]
Liposomes	Vésicules sphériques	Biocompatibles, protègent contre	Stabilité limitée ; coût de	[44,45]

	composées de bicouches lipidiques encapsulant des huiles essentielles.	la dégradation et permettent une libération contrôlée.	production élevé.	
Cyclodextrines	Oligosaccharides cycliques formant des complexes d'inclusion avec les huiles essentielles.	Améliore la solubilité et la stabilité ; masque les odeurs désagréables.	Capacité de charge limitée ; interaction possible avec les composés actifs.	[46,47]
Nanoparticules de Lipides Solides (NPL)	Particules lipidiques solides dans la plage nanométrique encapsulant des huiles essentielles.	Haute stabilité, libération contrôlée et biocompatibilité.	Polymorphisme lipidique possible ; coût de production élevé.	[48,49]

2.7.Les recherches précédentes sur la capsule des huiles essentielles :

Une recherche menée par Mina Voli'c et ses collègues a été menée afin de préparer un support à base d'huile essentielle de thym, réputée pour ses propriétés expectorantes, carminatives, myorelaxantes et diurétiques. Le mélange d'alginate et d'isolat de protéine de soja (SPI) a été utilisé pour créer le système polymère-huile essentielle de thym. L'huile essentielle de thym a été émulsionnée dans une solution aqueuse de mélange d'alginate de sodium-SPI, puis atomisée par extrusion électrostatique et réduite avec des ions Ca^{2+} . On a opté pour le composite afin de

concilier la sensibilité au pH de l'alginate avec la bio activité et les propriétés émulsifiantes du SPI. Le nouveau dispositif était capable de libérer l'huile essentielle dans l'intestin. Une microsphère complexe se forme avec une efficacité d'encapsulation du thym de 72-80% a été confirmée.[50]

La procédure d'électrospinning a été utilisée pour tester un système polymère naturel/synthétique à base d'alginate de sodium et de poly (alcool vinylique) (PVA) incorporé aux huiles de cannelle, de clou de girofle ou de lavande, afin de produire des fibres nanométriques antibactériennes. L'étude a été effectuée en raison des propriétés biocompatibles exceptionnelles des deux polymères, tandis que les HEs étudiées possèdent les propriétés antibactériennes nécessaires. Selon l'étude, il a été confirmé que la solution de polymère augmente sa viscosité après l'ajout des HEs, tout en démontrant de bonnes propriétés antibactériennes contre *Staphylococcus aureus* pour toutes les huiles testées. Les résultats obtenus ont mis en évidence la possibilité d'utiliser les fibres pour les pansements et en combinaison avec les antibiotiques.[51]

D'après W Ramos-Torres et ses collègues, il a été réussi à préparer des microsphères de chitosan et des microsphères hybrides de chitosan composées de 2,5, 5 et 10% de palygorskite (argile) en utilisant la méthode d'émulsion comme matrices pour la libération contrôlée de thymol. Les microsphères hybrides sont fortement influencées par la quantité de palygorskite présente dans le système. Les résultats obtenus ont montré que les profils de libération de thymol des microsphères hybrides sont plus lents et plus forts que ceux des microsphères de chitosane vierge, ce qui peut être attribué aux interactions de thymol avec les groupes fonctionnels de la palygorskite et de la matrice. En se basant sur les résultats de l'expérience, il a été déterminé que les microsphères hybrides chargées de thymol pourraient être des candidats potentiels pour la libération contrôlée de thymol en tant que système potentiel pour les applications de lutte contre les parasites dans les ruches.[52]

L'effet synergique de l'huile essentielle de thym et de la montmorillonite (MMT) (connue sous le nom de composé hybride) ajoutés à de l'amidon thermoplastique (TPS) a été évalué par Alana Gabrieli de Souza et ses collègues. La structure amorphe des hybrides TPS a permis la diffusion de l'HE dans les films. En raison de l'interaction synergique entre le MMT et l'HE, les films hybrides TPS ont démontré un effet antimicrobien puissant contre *E. coli*. Il a été prouvé que

l'utilisation d'un composé hybride est une excellente alternative pour les films antimicrobiens à base d'amidon utilisés dans les aliments frais tels que les fruits et légumes.[53]

2.8. Montmorillonite :

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [54]

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [55]

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite, ça correspond à des Phyllosilicates de type TOT [56] dont le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice [57] deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8Å pour une montmorillonite séchée à 110°C.

Une substitution partielle de l'aluminium Al par le magnésium Mg est fréquente (figure 2.1).

Les forces de Van der Waals sont faibles par rapport aux autres forces de liaison. Cela se traduit par une déficience en charge négative nette dans les feuillets en octaèdre. Pour cette raison les ions échangeables peuvent pénétrer dans la structure et séparer les couches. La montmorillonite est donc caractérisée par une structure instable qui est affectée par la présence d'eau. Les plaquettes de montmorillonite ont une forme quelconque est de taille très petite [58].

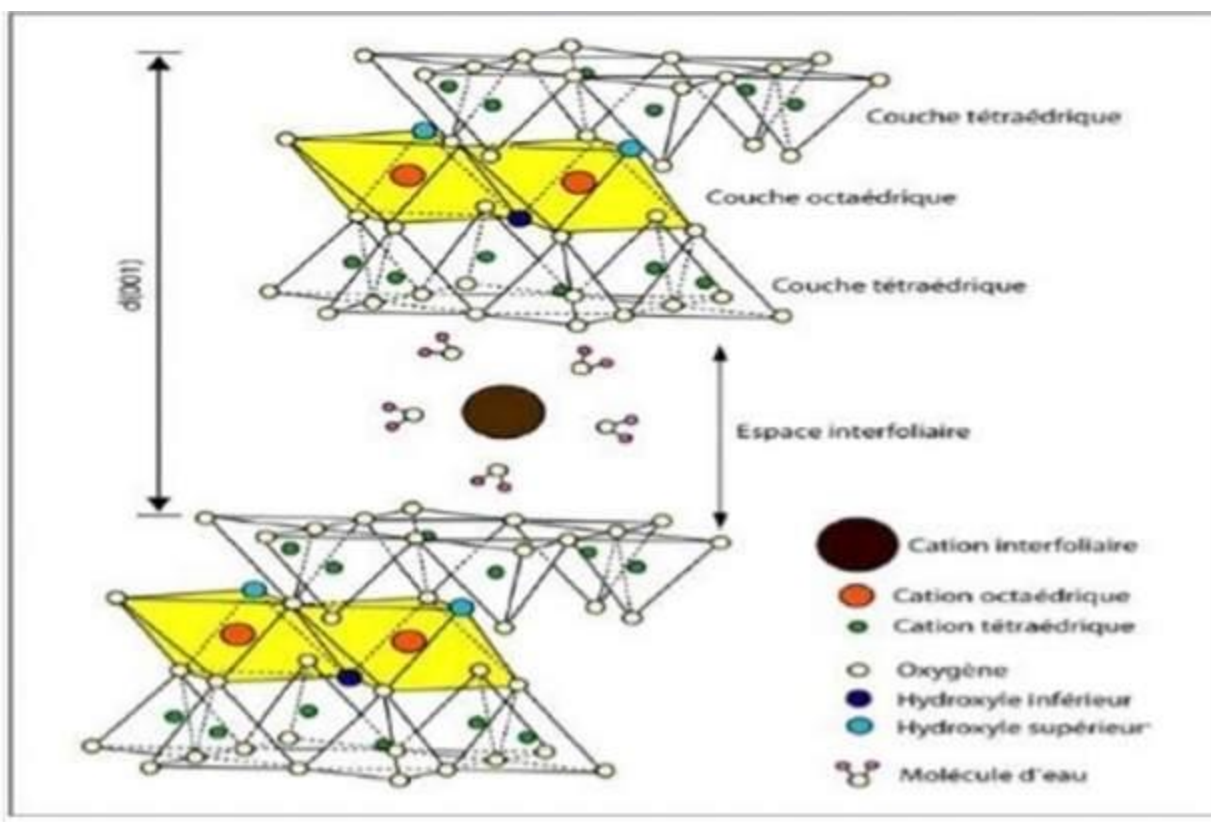


Figure 2.1 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [59].

- La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de 90 m²/g.
- Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la (Figure 2.2) la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi échelle de la montmorillonite.

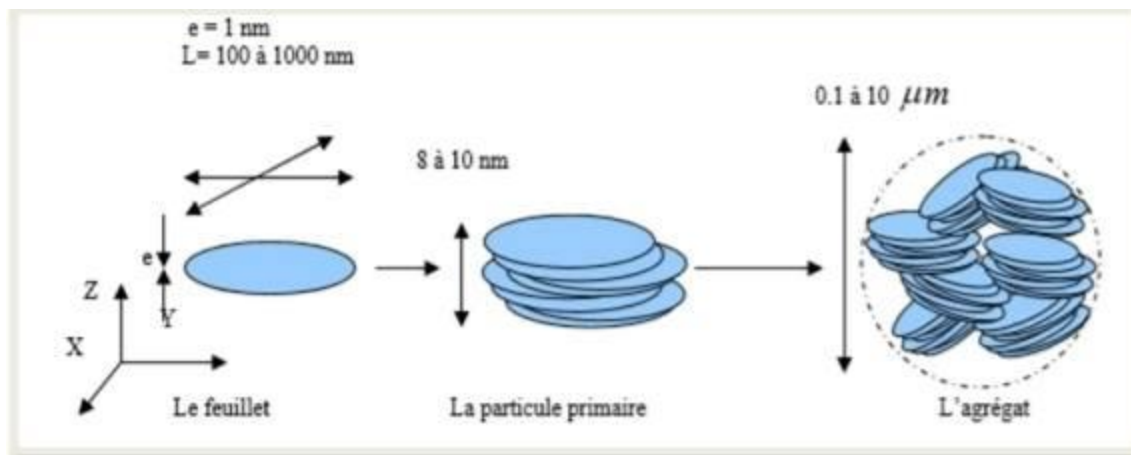


Figure 2.2 : Structure multi échelle de la montmorillonite [59].

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contreions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution. Elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales, dans le cas des montmorillonites. La littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile

2.8.1 Feuille :

Les feuilles est l'unité structure de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physicochimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi maille dans les directions x et y, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0.2 à 0.6 électrons par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédrique [60].

Les cations qui compensent la montmorillonite sont en générale des cations de calcium ou bien de sodium ; les montmorillonites compensées par des cations de calcium sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations de sodium, elles sont appelées des montmorillonites sodiques

2.8.2 Le cristal :

Les phyllosilicates forment des cristaux composés d'un empilement de feuillets, leur nombre détermine l'épaisseur du cristal, les cristaux sont constitués d'un nombre variable de feuillets (3 ou 4 pour les smectites jusqu'à plusieurs dizaines pour les chlorites). Les cristaux de smectites sont très petits (cristallites de moins de 1µm) et ont une épaisseur très faible (quelque nm, c à d quelque feuillets) [61].

2.8.3 Particule primaire :

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractéristiques par un empilement de feuillets identique parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. [60]

2.8.4 L'agrégat :

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 et 10 microns [60,59] Grâce à l'agrégat, on peut voir différents niveaux de porosité à partir de formation ou d'empilement structurale multi échelle de la montmorillonite ce qui explique leur aptitude au gonflement.

2.9 Traitement de montmorillonite :

2.9.1. Activation Thermique :

L'activation thermique consiste à chauffer la montmorillonite pour modifier sa structure cristalline et ses propriétés adsorbantes. Ce processus augmente sa capacité d'adsorption et améliore ses performances dans des applications telles que la purification des huiles et des eaux usées [62].

2.9.2 Activation Acide :

L'activation acide est une autre méthode courante, où la montmorillonite est traitée avec des acides forts comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Ce traitement augmente la surface spécifique et le volume des pores, ce qui améliore ses propriétés catalytiques et adsorbantes.[63]

2.9.3. Modification Organique :

La montmorillonite peut être modifiée avec des agents organiques, tels que des sels d'ammonium quaternaires, pour créer des argiles organophiles. Ces argiles modifiées sont utilisées dans la formulation de polymères nano composites, où elles améliorent les propriétés mécaniques, thermiques et barrières des matériaux.

2.9.4. Intercalation :

L'intercalation implique l'insertion de molécules entre les feuillets de la montmorillonite pour modifier ses propriétés physico-chimiques. Ce procédé est utile pour la fabrication de matériaux composites, les formulations pharmaceutiques, et les applications de libération contrôlée de médicaments.

2.9.5. Traitement par échange ionique :

Ce traitement repose sur l'échange des cations présents dans la structure de la montmorillonite avec d'autres cations désirés (par exemple, les ions ammonium, sodium ou calcium). L'échange ionique modifie les propriétés de gonflement, la stabilité thermique et chimique, ainsi que la capacité d'adsorption de l'argile.

2.10. Microstructure de la bentonite:

2.10.1 Bentonite:

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur. Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation « Benton shale » et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) où la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890, connue aussi sous le terme de terre à foulon. Cette formation tire son nom de Fort Benton situé à 650 Km environ au Nord de Rock River [67].

La bentonite, qui est une argile constituée principalement de montmorillonite, est caractérisée par une couche octaédrique d'atome d'Aluminium (Al) placée entre deux couches tétraédriques d'atomes de silicium (Si). La substitution isomorphe de Al^{3+} par Si^{4+} et Mg^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique conduit à une charge négative nette sur la surface de la bentonite. Ce déséquilibre de charge est compensé par des cations échangeables (Na^+ et Ca^{2+} , etc.) à la surface de la bentonite [68].

De formule brute : $Si_4 (Al_{(2-x)} Rx) (O_{10} H_2O) (Ce_{x,n} H_2O)$ ou $Si_4 (Al_{(2-x)} Rx) (H_2O)_n$ avec :

$R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni$

Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg .

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,). Les caractéristiques physicochimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

Elle possède diverses propriétés, notamment elle absorbe les protéines réduit l'activité des enzymes. Les boues bentoniques (recélant une fraction de bentonite), sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons coulés leur place, elles peuvent être ajoutées au compost

2.10.2. Origine de la bentonite :

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [60].

Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide.

En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, de carbonates, etc.

2.10.3. L'utilisation de la bentonite :

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes...etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. [69]

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

2.11 Le polyvinyle alcool PVA :

2.11.1 Définition de PVA :

Le poly (alcool vinylique) de structure $-(CH_2-CH(OH))_n-$, désigné par PVOH, est un polymère hydrosoluble très utilisé, obtenu par hydrolyse directe du poly (acétate de vinyle) (PVAc).

C'est un des rares polymères vinyliques qui soient biodégradables. Cet alcool est un polymère synthétique largement développé est utilisé pour des applications industrielles (stabilisant pour les suspensions colloïdales, adhésif, agent d'encollage et de revêtement dans les industries du textile et du papier [70]

Le terme « alcool polyvinylique » recouvre une famille de polymères dont le point commun est de contenir en proportion généralement élevée le motif élémentaire (CH_2-CHOH) . Le monomère correspondant, l'alcool vinylique, est inconnu en tant que molécule stable : c'est la forme tautomère de l'acétaldéhyde. Le polymère est obtenu par saponification ou alcoololyse d'un ester polyvinylique. Il est difficile d'obtenir un taux d'hydrolyse de 100% correspondant à l'alcool polyvinylique pur. Il faut répéter la saponification au risque d'obtenir un produit sensiblement dégradé, coloré.

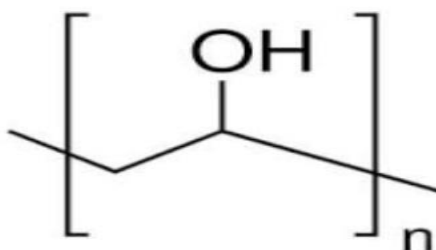


Figure 2.3: La structure chimique de polyvinyle alcool.

2.11.2 Obtention du polyvinyle alcool PVA

Le polyvinyle alcool ne peut pas être synthétisé directement à partir de son monomère vinyle alcool, cela est dû à l'instabilité du vinyle alcool qui se tautomérise en acétaldéhyde plus stable [71].

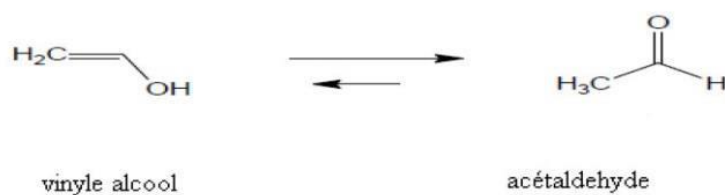


Figure 2.4 : Tautomérisation du vinyle alcool en acétaldéhyde

Le polyvinyle alcool est souvent synthétisé en deux étapes : La première étape, implique la synthèse du poly (vinyle ester) (PVEst) approprié et la deuxième étape consiste en l'hydrolyse du PVEst au PVA. Le PVEst est transformé en PVA par différentes techniques : transestérification/saponification, hydrolyse et aminolyse. La saponification et l'hydrolyse peuvent utiliser soit des catalyseurs basiques tels que l'hydroxyde de sodium ou de potassium, soit des catalyseurs acides tels que l'acide sulfurique [72].

2.11.3 Les propriétés et applications du polyvinyle alcool :

Les propriétés du PVA varient en fonction de la méthode de préparation du polyvinyle acétate (PVAC) par polymérisation en masse, en solution ou bien en émulsion/suspension. Le type de monomère utilisé influe aussi sur les propriétés du PVA. Le mélange divinyle, éthers

et esters du vinyle ont été utilisés dans la synthèse du PVA. Comme les esters du vinyle sont moins coûteux, leur polymérisation est relativement économique comparé aux composés du divinyle et les éthers du vinyle, ils sont les plus utilisés [72].

L'application du polymère est en rapport avec sa structure. Le PVA est un polymère de poly hydroxyle capable de faire des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires [72]. Son caractère hydrophile fait du polyvinyle alcool, une bonne barrière aux huiles, aux graisses et aux solvants organiques. Ils possèdent également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Il est caractérisé par une faible perméabilité aux gaz comme à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Malgré son origine pétrolière, la présence des groupements hydroxyles rend le polyvinyle alcool biodégradable [73-74]. Le polyvinyle alcool est caractérisé principalement par sa masse molaire et par son degré d'hydrolyse qui influent sur ses propriétés.

Grâce à ses propriétés diverses, le polyvinyle alcool trouve de larges applications dans l'emballage [75], dans le domaine biomédical [76], en tant que membrane [77-78], comme des films [79-80] et dans la séparation de polyuréthane [81-82]. Cependant, à cause de son hydrophobicité élevée, le PVA nécessite une modification pour améliorer ses performances et étendre ainsi son application dans le domaine des composites.[83]

Chapitre03 :Materials et méthodes

Chapitre03 :Materials et méthodes

3.1. Matériels

3.1.1. Matériel végétale

Cette recherche s'est concentrée sur une plante aromatique et endémique originaire des montagnes de la région de Ain Defla, qui est : *Thymus Vulgaris*.

On a acheté les plantes de thym sur le marché chez un herboriste spécialisé dans la wilaya de Ain Defla . Les spécimens étaient frais et collectés dans la commune de Boumadfaa à Ain Defla, où l'espèce d'origan pousse spontanément.



Figure 3.1. : Localisation de la région de Boumedfaa.

Boumedfaa est une ville de la wilaya d'Aïn Defla en Algérie, où la culture du thym est cultivée en raison du climat et du sol propices à cette culture. Le thym à Boumedfaa est cultivé selon des techniques traditionnelles et est cultivé par de nombreux agriculteurs locaux.

3.2Présentation de la plante :

Thymus vulgaris (thym), ou thym commun, est une espèce de plantes herbacées vivaces de la famille des Lamiacées (Lamiaceae). Le thym se distingue par sa petite taille, habituellement comprise entre 20 et 30 cm, et ses petites feuilles ovales vert-grisâtre, recouvertes de glandes qui fournissent des huiles essentielles aromatiques. La base de ses tiges est ligneuse et elle se divise en rameaux dressés ou prostrés. Le thym est une plante à fleurs petites, tubulaires, d'un rose pâle au violet, avec des inflorescences terminales. Né en Méditerranée, le thym aime les régions sèches et ensoleillées et se développe sur des sols rocailleux ou sablonneux. Les propriétés antiseptiques et antimicrobiennes du thym sont largement reconnues pour sa saveur intense. [84]



Figure 3.2. : Illustre la morphologie de *thymus vulgaris* L

3.3.Méthode d'extraction de l'huiles Essentials se thymus :

L'extraction a été effectuée Par méthode d'hydrodistillation via un dispositif de type Clevenger.

Après avoir pesé 70 g de matière végétale, (constituée des parties aériennes d'espèce étudiier) ces derniers ont introduit dans un ballon de 1 litre rempli d'eau aux 2/3 de son volume. Le ballon chauffé à l'aide d'un chauffe ballon produit de la vapeur chargée de produits volatils. Cette vapeur se condense au contact du réfrigérant sous l'effet de l'eau froid (alimentation de l'eau à contrecourant dans le réfrigèrent). Les premières gouttes d'huile sont apparues après 25 minutes du chauffage, elles sont superposées sur l'hydrolat, plusieurs extractions été effectuées dont chaque extraction s'effectue pendant 2heures.

L'huile essentielle obtenue a été mise dans des petits flacons sombres bien fermés et conservés au réfrigérateur.

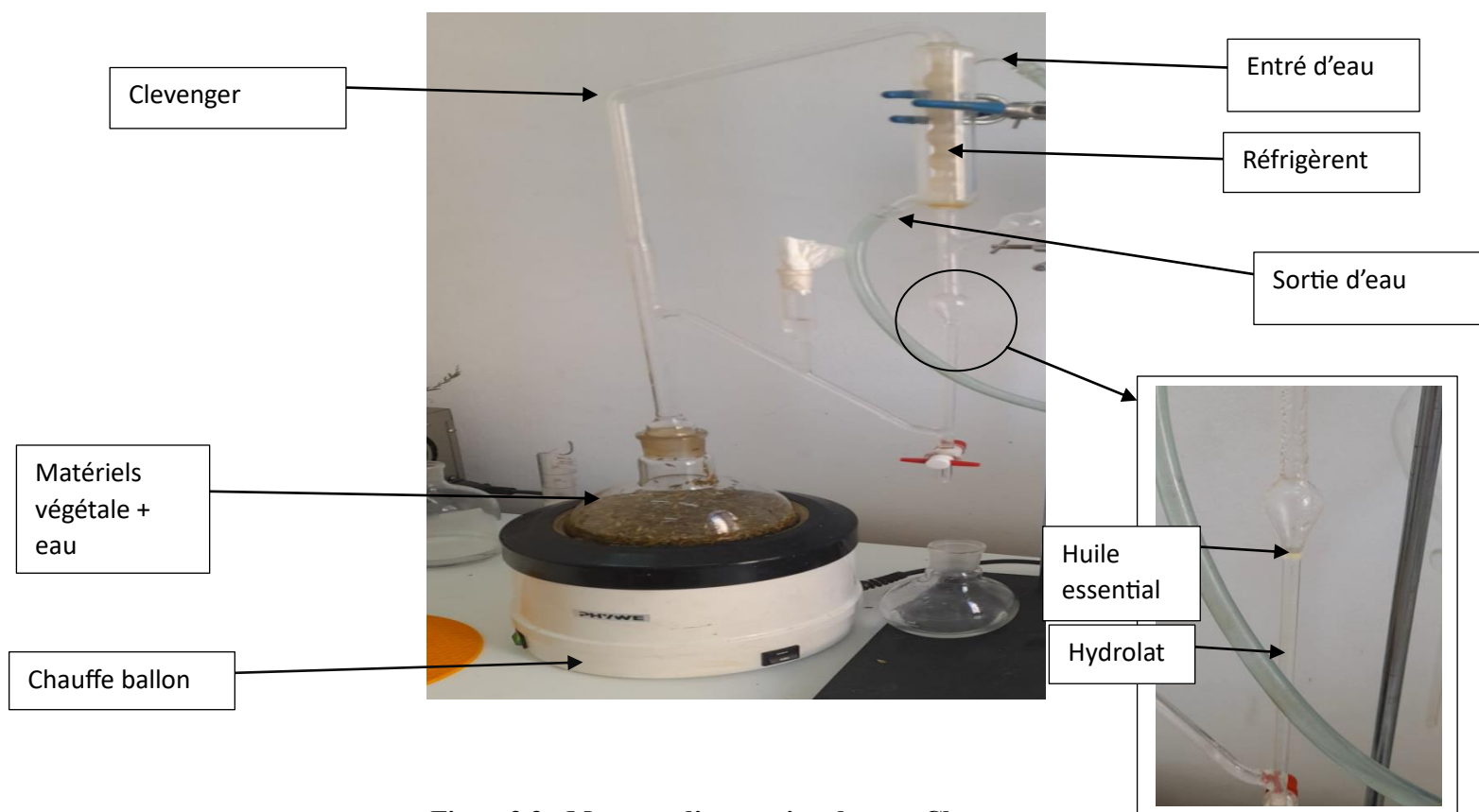


Figure3.3 : Montage d'extraction de type Clevenger

3.4. Etude de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle :

La durée d'extraction est théoriquement le temps nécessaire à la récupération de la totalité de l'huile contenue dans la matière végétale. Or en pratique, il est difficile de récupérer toute l'huile. Ce temps correspond alors au moment pour lequel nous n'observons plus d'huile dans le distillat. Il détermine la fin du processus. Lors de cette étude, un suivi cinétique a été réalisé sur l'extraction de l'huile essentielle.

Pour chaque extraction, nous avons utilisé une quantité de 70g de matériel végétal sec, nous avons effectué des extractions pour des durées de 5,10,15 minutes jusqu'à 65,70 minutes après l'apparition de la première goutte d'HE. Il est noté que le temps de chauffe système est de 25min. les volumes de l'HE ont été déterminé pour chaque extraction.

3.5. Rendement de l'extraction :

Le rendement en HE est défini comme étant le rapport en pourcentage entre la masse de l'huile récupérer et la masse de la matière végétale sèche. Le rendement en HE est donné par la relation suivante :

$$R \% = m_{HE} / m_v$$

Avec :

$R \%$: Le rendement en HE

m_{he} : la masse de l'huile essentielle récupérer (g)

m_v : masse de la matière végétale (g)

3.6. Caractérisation de l'huile essentielle de thymus :

Les caractérisations de l'HE de l'origan consistent à :

*Vérification des caractéristiques organoleptique (Aspect, couleur, odeur et flaveur) .

- *Détermination des indices physico-chimiques (densité, indice de réfraction, indice d'acide) .
- *L'obtention des profile chromatographique et la quantification des différents constituants .

3.6.1 Caractéristiques organoleptiques :

L'appréciation des caractéristiques organoleptiques des HEs nécessite l'utilisation de nos sens afin d'évaluer l'aspect, l'odeur, et la couleur.

3.6.2 Indices physico-chimiques

Les méthodes utilisées pour déterminer les indices physico-chimiques sont celles indiquées par le recueil de normes de l'association française de normalisation (AFNOR)

3.6.2.1. La densité relative à 20°C :

Définit comme étant le rapport de la masse d'un certain volume d'HE à 20°C, à la masse d'un égal volume d'eau distillé à la même température. Elle se mesure à l'aide d'un pycnomètre et donné par la Avec :

m_0 : La masse de pycnomètre vide

m_1 : La masse de pycnomètre rempli d'eau

m_2 : La masse de pycnomètre rempli d'Huile essentielle

relation suivante :

$$d_{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$



Figure 3.4: pycnomètre vide

3.6.2.2. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction a été déterminé par la lecture directe de l'angle de réfraction à l'aide du réfractomètre CARL ZEISS JENA, en employant la lumière d. Les valeurs de référence des indices de réfraction des liquides sont données dans les « Hand book » à une température de 20°C. Pour les composés organiques, on a trouvé que, lorsque la température augmente de 1°C, l'indice de réfraction diminue de 0,0004. C'est pourquoi il faut toujours ramener les calculs à la température de 20°C.

L'indice de réfraction $\eta D t'$ à la température de référence $t=20^\circ\text{C}$ $\eta D 20$ est déterminée par la formule suivante :

$$\eta D 20 = \eta D t' + 0,0004 (t' - 20)$$

$\eta D 20$: est la valeur obtenue à la température t' .

L'appareil est ajusté de manière à donner, à la température de 20 °C, une valeur de 1.333 pour l'eau distillée.



Figure 3.5 : Réfractomètre

3.6.2.3. Indice d'acide :

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans 1 gramme d'huile essentielle. La neutralisation des acides libres se fait par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium titrée (KOH). Il a été déterminé selon la norme NF T 75-103

L'indice d'acide est donné par la formule suivant :

$$IA = \frac{V \cdot C}{m} \cdot 56,11$$

où :

V : le volume, en ml de la solution de KOH utilisée pour le titrage

C : la concentration exacte en moles par litres de la solution KOH

m : la masse en gramme de la prise d'essai.

3.6.2.4. Indice de saponification(Is) :

3.6.2.4.1. Principe :

L'indice de saponification Is est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres et à la saponification des esters présents dans 1 g de substance (Pharmacopée, 1997).

3.6.2.4.2. Mode opération :

On introduit dans un ballon en verre 1 g d'HE contenant 23.5 ml de la solution d'hydroxyde de potassium (KOH) (0,5 mol/l). L'ensemble est placé sur une source de chaleur et relié à un réfrigérant, puis on laisse

chauffer à 100 °C pendant une heure. Ensuite, on ajoute, après refroidissement, 21.7 ml d'eau distillée et 5 gouttes de phénol phtaléine (2 %) indicateur coloré et on titre l'excès de KOH avec une solution de HCL (0,5 mol/l).

3.6.2.4.3. La formule pour le calcul de cet indice est la suivante :

$$I_s = \frac{56.1 \cdot N \cdot (v_1 - v_2)}{M} \quad \text{Eq. 5}$$

V1 = volume en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique (0,5mol/l) utilisé pour l'essai à blanc

V2= volume en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique (0,5 mol/l) utilisé pour la détermination de l'indice

N= normalité de KOH

M = masse en grammes, de la prise d'essai (2g)

3.6.2.5. Indice d'ester :

L'indice d'ester exprime en mg la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des esters présents dans 1 g de substance. Il est calculé à partir de l'indice de saponification et de l'indice d'acide (Pharmacopée, 1999).

La formule pour le calcul de cet indice est la suivante :

$$I_e = I_s - I_a$$

3.7. Analyses qualitatives

3.7.1. Méthodes spectroscopiques

3.7.1.1 Analyse par UV-Visible :

L'échantillon été analysé par le spectrophotomètre de type SHIMADZU entre 200 et 500nm. On a pris quelques gouttes de l'HE d'origan dans un volume de méthanol. La solution été analysé par l'UV-Visible

en remplissant la cuve en quartz avec la solution et en l'introduisant dans la chambre pour obtenir le spectre et ensuite l'interpréter.



Figure 3.6 : appareil UV-Visible

3.7.1.2. Analyse par FT-IR :

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique utilisée pour obtenir le spectre infrarouge d'absorption ou d'émission d'un solide, liquide ou gaz.

On a préparé une pastille de K-Br puis on étale une goutte d'huile essentielle

On dépose la pastille dans le support pour l'analyse

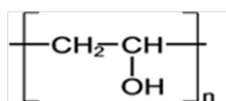
3.8. Préparation des adsorption composites PVA/MMT/HE :

3.8.1 Produits utilisés

3.8.1.1. Le polyvinyle alcool PVA :

Le polymère de base dans la présente étude est le polyvinyle alcool (noté PVA), dont les caractéristiques suivantes :

Nom : polyvinyle alcool.



Structure :

Poids moléculaire : 72000 g/mol

Degré d'hydrolyse : 95

Fournisseur : FLUKA (suisse)

Les PVA commerciaux se présentent généralement sous la forme d'une poudre de couleur blanche à jaunâtre selon leur degré d'oxydation

3.8.1.2. La montmorillonite de sodium (Na +MMT) :

La montmorillonite de sodium (Na +MMT) minéral, qui a été purifié à partir d'une poudre de bentonite naturelle (98% de montmorillonite) issue du gisement naturel Maghnia (ouest de l'Algérie) de formule chimique $(\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$ le protocole de la purification de la bentonite est présenter dans l'annexe). La composition chimique de la montmorillonite utilisée est indiquée dans le Tableau

Tableau 3.2: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF ⁺
% massique	69,4	14,7	1,2	1,1	0,3	0,5	0,8	0,2	0,05	11

Le Tween 80 : Polysorbate 80 provient de : Sigma Aldrich

- L'acide maléique (AM) : proviennent de Acros Organics C₄H₆O₅, L'acide chlorhydrique (HCl) (37 % en masse) et le méthanol proviennent de Sigma Aldrich

3.9 Mode opératoire de préparation des membranes d'adsorption composite PVA/HE/MMT

- Mode opératoire : la méthode en solution (par voie humide)

3.9.1 Préparation des hybrides HE thym /Na +MMT

L'huile essentielle thym (1g) et la montmorillonite (0,1g), en proportion 2 :1, ont été introduites dans une solution contenant du Tween 80 (0.5 g) et de l'eau (7,5 ml). Proportion 20 :50, le mélange a été agité

magnétiquement jusqu'à l'homogénéisation complète. Le mélange est versé dans des boîtes à pétri puis séché dans l'étuve à 110°C pendant 12h.

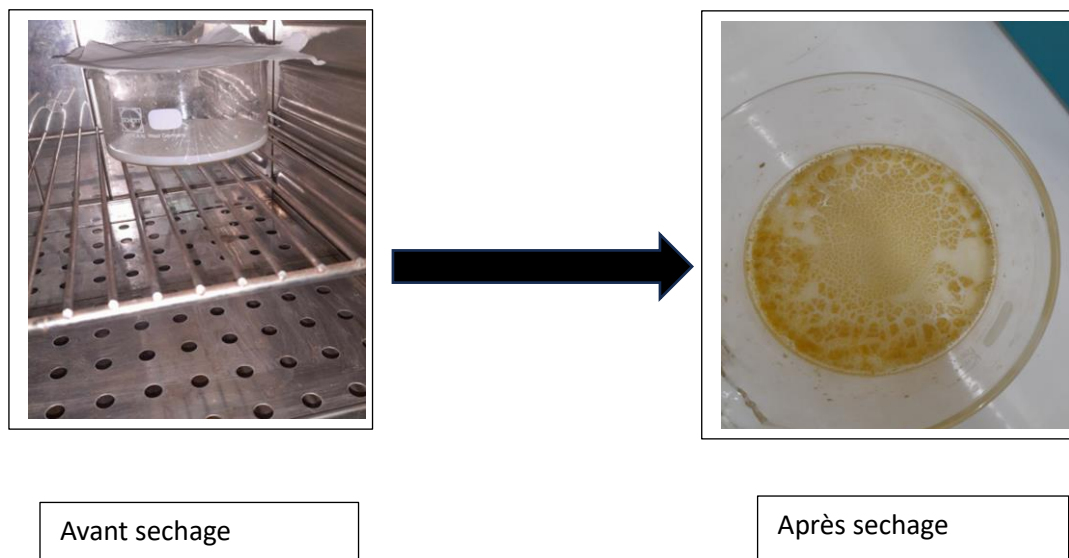


Figure3.9 : représentation la solution avant et après le sechage

3.9.2Préparation des membranes réservoirs composites PVA/NA+MMT/HE et PVA-R NA+MMT /HE :

On mélange les hybrides HE /NA+MMT précédemment préparer avec 10 ml de la solution du PVA pur, le mélange est agité jusqu'à l'homogénéisation complète, ce dernier est coulée sur des boîtes de pétri et séchée dans l'étuve à 50°C pendant 24h, la membrane été retirés des boîtes à pétri, puis on procède un lavage à l'eau distillé et conserver dans le réfrigérateur jusqu'à caractérisation ultérieure.

Pour obtenir des membranes PVA-réticulé /HE/NA+MMT, on refait les même étapes (mélanger les hybrides avec la solution PVA pur jusqu'à homogénéisation) puis on ajoute 0,25 ml de chlorure d'hydrogène (HCl) (2M) et 0,1 g d'acide maléique (AM), le mélange est agité encore pendant 30 min puis coulée sur des boîtes de pétri et séchée dans l'étuve à 50°C pendant 24h.

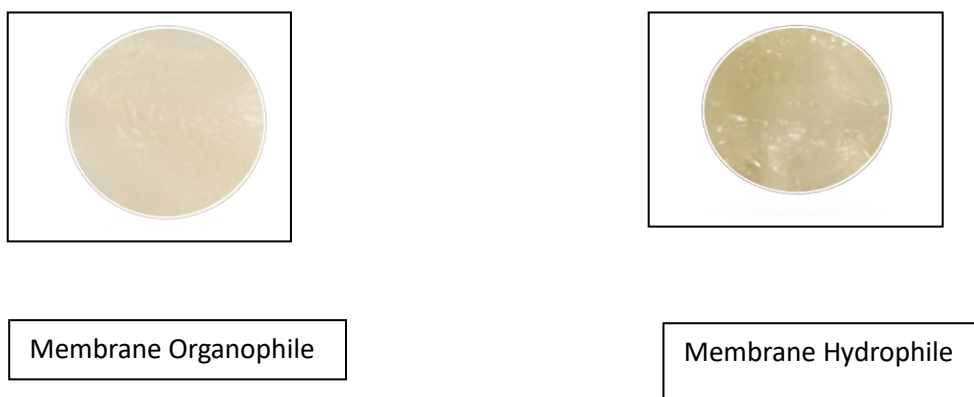


Figure 3.10 : les membranes Organophile et Membrane Hydrophile

3.10. Activité antibactérienne de l'huile essentielle :

L'activité antibactérienne est effectuée sur des souches ATCC (American Type Culture Collection) *Pseudomonas*, *E. coli* au niveau du laboratoire d'hygiène de Blida. Dans des boîtes pétriées, on coule une gélose nutritive. On effectue l'inoculation des colonies bactériennes et on place les disques dans les boîtes pétriées à 37°C pendant 24 heures.

Chapiter 4 : Résultats et discussion

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1. Rendement et cinétique d'extraction :

Le rendement de l'extraction calculé en fonction de la plante sèche est **2,8 %** ce rendement est dans les normes

L'extraction de cette huile essentielle a été obtenu environ de 2 heures comme il est montré par la figure 4.1 :

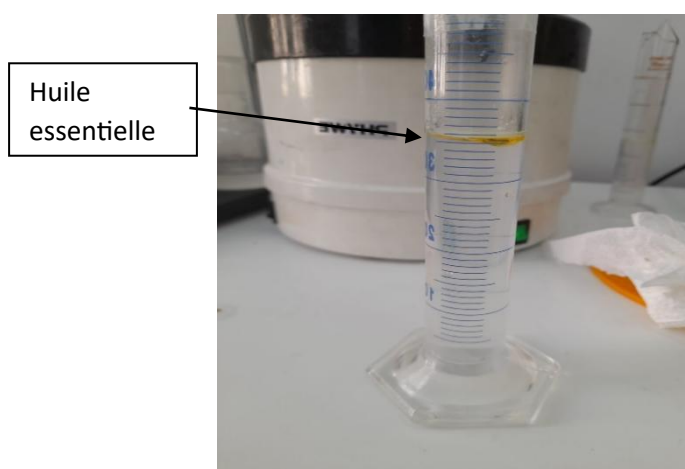


Figure 4.1 : huile essentielle de thymus

Au début de l'extraction, le volume (V) et le rendement (R %) en HE de thymus est plus important. Par rapport au temps d'extraction.

Le Rendement maximal en HE des deux plantes est obtenu après 50 min. D'extraction

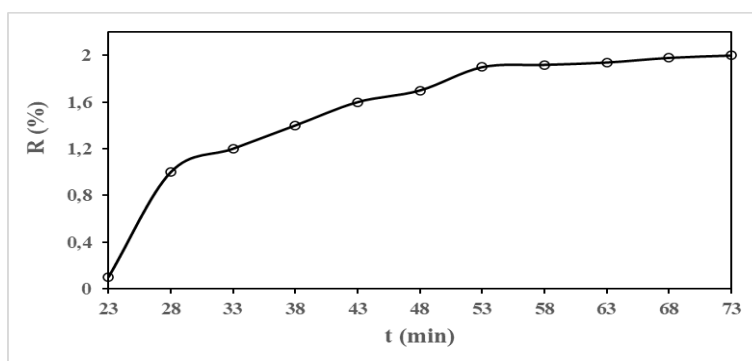


Figure 4.2 cinétique d'extraction de HE

4.2 Caractérisation de l'huile essentielles

4.2.1 Caractéristiques organoleptiques

Les caractéristiques organoleptiques sont résumées dans le tableau suivant

Tableau 4.1 : caractéristique organoleptique d'HE

Huile essentielle	Aspect	Couleur	Odeur
Thymus vulgaris	Liquide limpide	Jaune pale	Aromatique

On constate que ces paramètres organoleptiques de l'huile essentielle étudiée sont conformes avec ceux répertoriés dans les normes AFNOR (2000)

4.3. Indices physico-chimiques :

Les résultats des indices physico-chimiques sont regroupés dans le tableau 4.2 :

Tableau 4.2 : indices physico-chimiques de l'HE

Indice de réfraction	1.5062	[1,4830 -1,5100]
Densité	0.954	(NF T 75 - 111)
Indice d'acide	4.64	[4.1 -5.2]
Indice de saponification	42.08	[49,5 – 52,55]
Indice d'ester	22.44	[49,5 – 52,55]

Les résultats obtenus sont conformes aux normes exigées ,Cette huile essentielle présente des indices physico-chimiques compatibles avec une composition pure et stable, bien que ses faibles indices de saponification et d'ester indiquent une richesse moindre en triglycérides et en esters, suggérant une prédominance de composés volatils spécifiques.

4.4Analyse qualitatif par FT-IR :

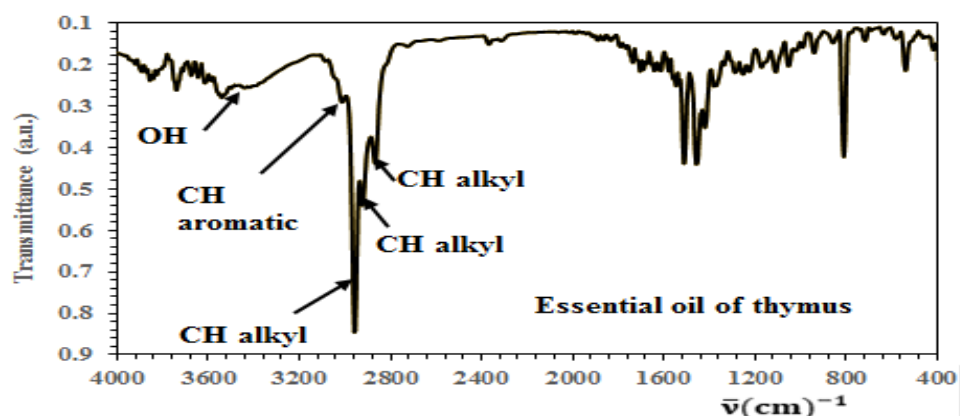


Figure 4.3: spectre FT-IR de l'huile essentielle de thymus

Le spectre IRTF de huiles essentielle de du thymus contient des groupements fonctionnels dans la région 3600 jusqu'à 1500 cm^{-1} . Cette huile est connue par la présence de phénol au sein de leur composition chimique et qui est identifié par la localisation d'une bande caractéristique de la vibration de la liaison OH d'un phénol à $3433\text{-}3410\text{ cm}^{-1}$, d'un pic de faible intensité à $3016\text{-}3008\text{ cm}^{-1}$ attribué à la vibration C-H d'un noyau aromatique et de 2pics de d'intensité moyenne caractéristique de la déformation de la C-H du noyau aromatique.

4.4Analyse qualitatif par UV-VISIBLE

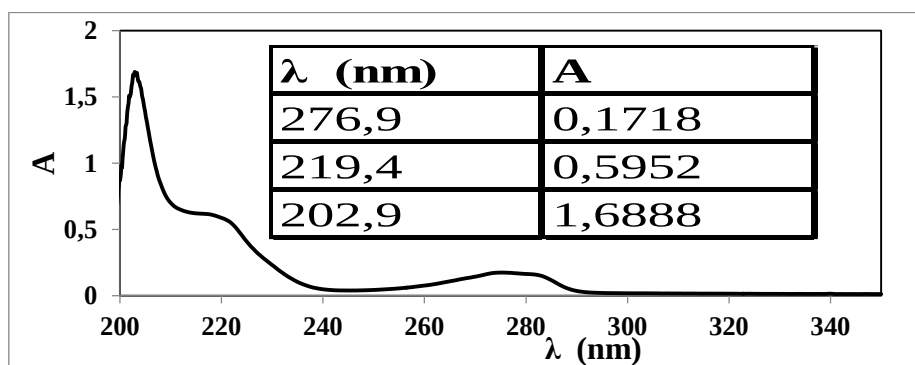


Figure 4.4: résultats spectroscopie UV visible

Le spectre UV-Vis de l'huile essentielle de l'origan est caractérisée par la présence de 3 pics

Le 1er pic localisé à 203 nm est attribué à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ d'une double liaison d'un alterné d'un monoterpène ou d'un sesquiterpène cependant le 2ème pic sous forme de bande épaulée située à 219 nm caractéristique d'une l'excitation électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ d'un double liaison conjuguée et enfin un bande localisée à 277 nm spécifique des double liaison altérées d'un noyau aromatique.

4.5 Evaluation de l'activité antibactérienne :

La lecture des résultats se fait par la mesure des diamètres des zones d'inhibition.

L'échelle de mesure de l'activité antibactérienne des membranes PVA/Na+MMT/HE et PVA/OMMT/HE est testée sur les souches bactériennes référencées est répartit en 4 classes :

Fortement inhibitrice : lorsque le diamètre est $> 20\text{mm}$;

Modérément inhibitrice : le diamètre de la zone est compris entre 15mm et 19 mm ;

Légèrement inhibitrice : le diamètre de la zone est compris entre 9 mm et 14 mm ;

Non inhibitrice : lorsque le diamètre de la zone est $< 10\text{ mm}$

Tableau 4.3 : Représentation des zones d'inhibition de l'HE *Thymus vulgaris* stocké dans les membranes synthétisées sur les différentes souches.

Souche testée	Diamètre de zone d'inhibition (mm) PVA-R /Na+MMT/HE	Diamètre de zone d'inhibition (mm) PVA-R /OMMT/HE
Bacillus	17	24
Pseudomonas aeruginosa	21	28
E. coli	24	33
Staphylococcus aureus	18	25

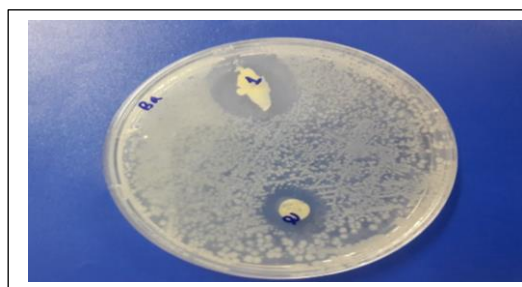


Figure4.4 : zone d'inhibition de la Bacillus



Figure4.5: zone d'inhibition Pseudomonas aeruginosa

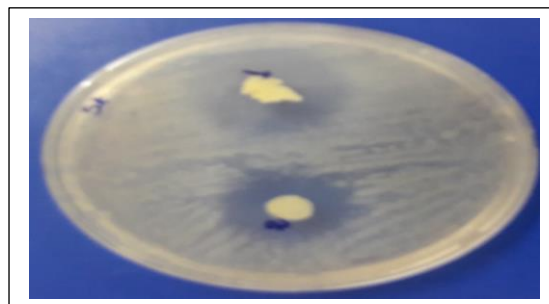


Figure4.6: zone d'inhibition E. coli

Figure 4.7: zone d'inhibition Staphylococcus aureus

Discussions :

Plusieurs études ont porté sur l'activité antibactérienne des huiles essentielles de thymus. Une forte activité antibactérienne a été attribuée aux composés phénoliques présents, à savoir le carvacrol, le thymol et le linalol. Selon la littérature, les bactéries Gram-négatives sont considérées comme plus résistantes que les Gram-positives en raison de leur membrane externe, qui restreint la diffusion des composés hydrophobes à travers leur enveloppe Lipopolysaccharidique. Il est donc largement reconnu que l'HE est très efficace contre les micro-organismes Gram positifs. Cependant, il y a quelques limitations en ce qui concerne les bactéries Gram négatives, puisque les huiles essentielles attaquent principalement la membrane phospholipidique des cellules, mais pas la couche externe. Ainsi, pour optimiser l'activité antibactérienne des HEs, il est courant de les associer à d'autres composés, tels que les argiles, les biopolymères, les sels, et des lipides [84]. Dans ce travail, nous avons associé les HE de thymus à de la montmorillonite supportée dans un polymère PVA pour améliorer les propriétés antibactériennes. Les membranes synthétisées ont entraîné un effet antibactérien, probablement en raison de la déstabilisation et de la destruction partielle de la membrane cellulaire des bactéries.

On peut conclure que les HEs sont actif vis- à- vis les souches bactériennes, cependant les HEs stocker entre des lamelles de OMMT et supporté dans le PVA possédant des avantages par rapport au MMT, tels que l'imprégnation et la quantité des HEs stocké dans les membranes, ce qui permet de les utiliser directement comme un patch pour une application antiseptique a un effet prolong

Conclusion

Conclusion générale :

Les huiles essentielles sont considérées comme des composés volatils et instables, pour résoudre ce problème on a recourt à l'encapsulation dans des réservoirs pour protéger ces principes volatils et contrôler leur libération.

Dans cette étude on a mis en évidence le stockage de l'huile essentielle de thymus (extraire par hydrodistillation) dans la montmorillonite qui est supportée par un polymère PVA

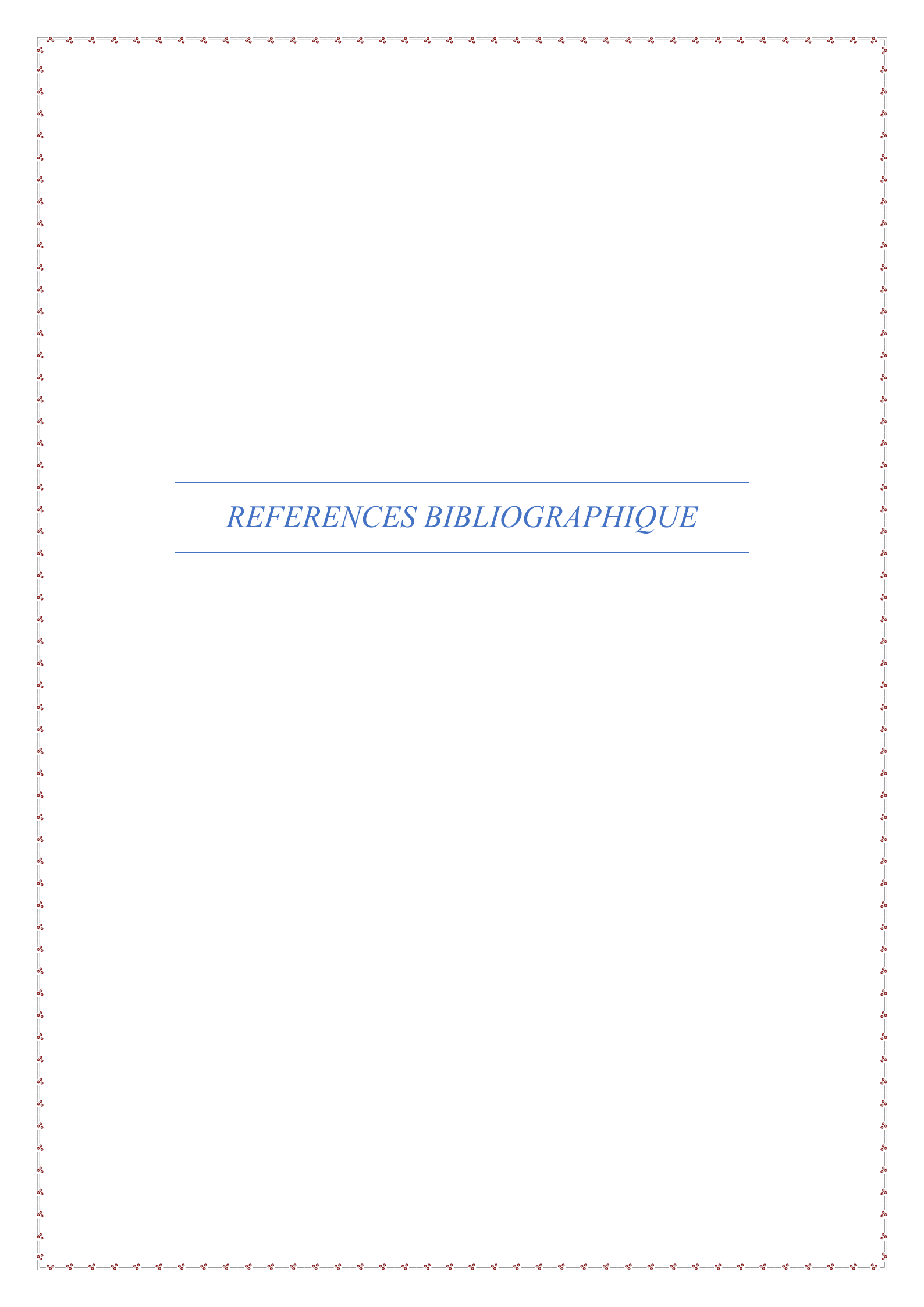
Les résultats obtenus lors de cette étude sont les suivants :

Le rendement en HE obtenu par hydrodistillation est de 2.8%, la cinétique d'extraction de HE thymus a été obtenue qu'après 1h30 d'extraction, la totalité de l'HE est récupérée.

Pour la deuxième partie de cette étude, nous avons développé une série de membranes composites PVA /Na +MMT /HE et PVA /OMMT/HE, en dispersant l'HE adsorbé dans la MMT (sodique et modifiée) dans la matrice PVA, l'un des avantages intéressants de ce polymère est sa capacité à se gonfler efficacement dans l'eau, pour minimiser ce gonflement excessif, causé par l'incorporation de l'argile nous avons utilisé une réticulation in-situ avec l'acide maléique.

Les membranes composites ont montré une activité antibactérienne importante vis-à-vis de tous les microorganismes testés tels que : E. coli, Bacillus, pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, en raison de la diminution de la concentration de l'HE de thymus encapsulé dans les membranes, ce qui attribue une meilleure efficacité antibactérienne.

Ainsi, en associant des éléments tels que la capacité d'adsorption de chaque sorte d'argile et le type de polymère présent dans le réservoir il a été possible de modifier le taux de libération des composants aromatiques des huiles essentielles. Ceci peut aider concevoir des réservoirs pour la libération prolongée d'HE pour de nombreuses utilisations telles que l'application antibactérienne.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Paris R.R., Moyse H. (1976) Matière médicale, Ed Masson, Paris.
- [2] Sell C. S. (2006) The chemistry of fragrance. From perfumer to consumer. Ed. Royal society of chemistry. Cambridge. p329
- [3] • AFNOR. « Recueil de normes : les huiles essentielles. Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles ». AFNOR, Paris ; 2000 :661-3
- [4] Baser K.H.C., 2008. Biological and pharmacological activities of carvacrol and carvacrol bearing essential oils. Curr. Pharm. Des. 14(29), 3106-3119
- [5] "Essential Oils: Science, Technology, and Applications" par S. M. Ghannoum, et al., 2002.
- [6] Guenther, E. (1948) The Essential Oils. D. Van Nostrand Company. Inc. Van Nostrand Co. Inc. New York.
- [7]Croteau R., Kutcahn T. M., 2000. Natural products. In Biochemistry and Molecular Biology of Plants (Buchanan, B., Gruissem, W. and Jones, R., eds). Rockville, MD: American Society of Plant Physiologists, pp. 1250-1318.
- [8]Bowles E.J., 2003. The Chemistry of Aromatherapeutic Oils, 3rd Edition Griffin Press.
- [9] Amiour, A. (2017). Mémoire de Master : Les plantes aromatiques et les antioxydants. Université des Frères Mentouri Constantine. Algérie
- [10] Valnet J. (1984). Aromathérapie. Traitement des maladies par les essences des plantes. Maloine S.A. éditeur. Paris p 544, ce point varie de 160°C à 240°C.
- [11] Duraffourd C., D'Hervicourt L. et Lapraz J. C. (1990). Cahiers de phytothérapie clinique. 1. Examens de laboratoires galéniques. Eléments thérapeutiques synergiques. 2ème éd. Masson, Paris.
- [12] Besombes, C. (2008) Thèse de Doctorat : Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermomécanique d'herbes aromatiques, Applications généralisées. Université de La Rochelle. France.
- [13] • Bouras, M. (2018) Thèse de Doctorat : Évaluation de l'activité antibactérienne des extraits de certaines plantes de l'est algérien sur des souches résistantes aux antibiotiques. Université Badji mokhtar-annaba.Algérie

- [14] • Zenasni Leila. (2014) Thèse de doctorat : Etude du polymorphisme chimique des huiles essentielles de *Thymus satureioides* Coss et d'*Origanum compactum* Benth gu genre Nepta et évaluation de leur propriété antibactérienne. Univérisité Mohammed-Agdal, Rebat. Maroc.
- [15] . Calpouzios L. Aspects botaniques de l'origan. *Écon. Bot.* 1954 ; 8 : 222–233. doi : 10.1007/BF02984891. [CrossRef] [Google Scholar]
- [16] .Kintzios SE 21 Origan. Dans : Peter KV, éditeur. Manuel des herbes et des épices. 2e éd. Édition Woodhead; Cambridge, Royaume-Uni : 2012. pp. 417–436. [Google Scholar]
- [17] . Pascual ME, Ralentissement K., Carretero E., Sánchez Mata D., Villar A. Lippia : Usages traditionnels, chimie et pharmacologie : Une revue. *J. Ethnopharmacol.* 2001 ; 76 : 201–214. doi : 10.1016/S0378-8741(01)00234-3. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [18]. Leyva-López N., Nair V., Bang WY, Cisneros-Zevallos L., Heredia JB Rôle protecteur des terpènes et des polyphénols de trois espèces d'origan (*Lippia graveolens* , *Lippia palmeri* et *Hedeoma patens*) sur la suppression des lipopolysaccharides- inflammation induite dans les cellules macrophages 264.7 brutes. *J. Ethnopharmacol.* 2016 ; 187 :302–312. doi : 10.1016/j.jep.2016.04.051. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [19]. Karioti A., Milošević-Ifantis T., Pachopos N., Niryiannaki N., Hadjipavlou-Litina D., Skaltsa H. Antioxydant, potentiel anti-inflammatoire et constituants chimiques d' *Origanum dubium* boiss., poussant à l'état sauvage à Chypre. *J. Enzym. Inhib. Méd. Chim.* 2015 ; 30 : 38–43. doi : 10.3109/14756366.2013.871008. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
- [20]. Economou G., Panagopoulos G., Tarantilis P., Kalivas D., Kotoulas V., Travlos IS, Polysiou M., Karamanos A. Variabilité de la teneur en huile essentielle et de la composition d' *Origanum hirtum* L., *Origanum onites* L., Populations de *Coridothymus capitatus* (L.) et de *Satureja thymbra* L. de l'île grecque d'Ikaria. *Ind. Culture. Prod.* 2011 ; 33 : 236–241. doi : 10.1016/j.indcrop.2010.10.021. [CrossRef] [Google Scholar]
- [21]Deysson, G., (1965). *Eléments d'anatomie des plantes vasculaires*. Société d'Édition d'Enseignement Supérieur (SEDES), Paris, 266p.
- [22]Atlan, M. (1987). *Les labiées : études botaniques, économiques, chimiques et pharmacologiques*. Doctorat en Pharmacie. Université de Bordeaux II.
- [23] (Moyse, 1971 ; Chadeaud & Emberger, 1960)

- [24] Ietswaart, J.H. (1980). A Taxonomic Revision of the Genus *Origanum* (Labiatae).* Leiden University Press.
- [25] Baratta, M.T., Dorman, H.J.D., Deans, S.G., Figueiredo, A.C., Barroso, J.G., & Ruberto, G. (1998). Antimicrobial and antioxidant properties of some commercial essential oils.*
*Flavour and
- [26] Baser, K.H.C. (1993). Essential oils of Anatolian Labiateae: A profile. *Acta Horticulture*, 333, pp. 217-238.
- [27]: Greuter, W. (1986). Revision of the genus *Origanum*. *Journal of Plant Taxonomy*, 24(3), 123-150.
- [28]: APG III. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 161(2), 105-121.
- [29]: Quezel, P., Santa, S. (1963). *Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*. CNRS (Ed.), Paris. Tome 2.
- [30] Daoudi-Merbah, F. and Dahmani-Megrerouche, M. (2013). Contribution à la caractérisation de la niche écologique d'espece menacée : Elément pour sa conservation et sa valorisation.
- [31] Dubois, J., Mitterand, H., Dauzat, A. 2006. *Dictionnaire étymologique et historique du français*, Éditions Larousse.
- [32] Caillaud, M. (2013). Etude de l'espèce *Origanum vulgare* L. Thèse de doctorat. Spécialité : Pharmacie. UFR Sciences Pharmaceutiques et Biologiques. Université de Nantes.
- [33] : Nguemtchouin Goletti M., 2012. Formulation d ' insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopia aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées. *These Dr.* 268.
- [34]: Miz M.E.L., Salhi S., Bachiri A.E.L., Wathelet J.P. & Tahani A., 2014. Adsorption of essential oil components of *Lavandula angustifolia* on sodium modified bentonite from Nador. *African J. Biotechnol.* 13(33), 3413-3425.
- [35] : Paseta L., Simón-Gaudó E., Gracia-Gorría F. & Coronas J., 2016. Encapsulation of essential oils in porous silica and MOFs for trichloroisocyanuric acid tablets used for water treatment in swimming pools. *Chem. Eng. J.* 292, 28-34.

- [36]: Kerdudo A., Kerdudo A., De O., Kerdudo A., Antipolis N.S. & Directeur C., 2015. Optimisation de la conservation des cosmétiques : impact de la formulation, recherche de nouveaux conservateurs naturels , encapsulation. *Thèse*.
- [37]: Bilia, A.R., Guccione, C., Isacchi, B.; Righeschi, C., Firenzuoli, F., Bergonzi, M.C., “Essential oils loaded in nanosystems: A developing strategy for a successful therapeutic approach”. *Evid. Based Complement. Alternat. Med.* (2014), pp, 51-60.
- [38] Da Silva, B. D., et al. (2020). "Microencapsulation of essential oils: A review." *Materials Science & Engineering C*, 110, 110736.
- [39] Rao, J., & McClements, D. J. (2020). "Microencapsulation and stabilization of essential oils in edible biopolymer particles: A review." *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 96, 3-20.
- [40] Sharifi-Rad, J., et al. (2020). "Nanoencapsulation of essential oils: A new avenue for food packaging." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 68(28), 7545-7556.
- [41] Shishir, M. R. I., et al. (2020). "Nanoencapsulation of essential oils for food applications." *Pharmaceutics*, 12(2), 121.
- [42]. Asbahani, A. E., et al. (2021). "Emulsions as delivery systems for essential oils: Formulation, stability, and applications." *Food Chemistry*, 342, 128250.
- [43] Mahdi, J. Y., et al. (2019). "Emulsions and their role in encapsulation and delivery of essential oils: A review." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(15), 2447-2461.
- [44] Shaji, J., et al. (2020). "Liposome encapsulation of essential oils: A comprehensive review." *Food Chemistry*, 328, 127173.
- [45] Fathi, M., et al. (2020). "Liposome encapsulation of essential oils: Production, characterization, and stability evaluation." *Nanomaterials*, 10(7), 1383.
- [46] Loftsson, T., & Brewster, M. E. (2003). "Cyclodextrins as functional excipients: Methods to enhance complexation efficiency." *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92(3), 475-487.
- [47] Fernandes, C. M., et al. (2019). "Cyclodextrins as encapsulating agents for essential oils." *European Food Research and Technology*, 245(10), 2083-2091.

- [48]. Mehnert, W., & Mäder, K. (2020). "Solid lipid nanoparticles: Production, characterization, and applications." *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(1), 83-101.
- [49] Müller, R. H., et al. (2020). "Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery – A review of the state of the art." *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 46(10), 1539-1552*.
- [50] Fernandes Nassar, S., Dombre, C., Gastaldi, E., Touchaleaume, F., Chalier, P. "Soy protein isolate nanocomposite film enriched with eugenol, an antimicrobial agent: Interactions and properties". *J. Appl. Polym. Sci.* (2018), 135P.
- [51] Sibanda, W., Pillay, V., Danckwerts, M.P., Viljoen, A.M., Van Vuuren, S., Khan, R.A., "Experimental design for the formulation and optimization of novel cross-linked oilispheres developed for in vitro site-specific release of *Mentha piperita* oil". *AAPS Pharm SciTech* (2004), 5P, E18.
- [52] Ramos-Torres, R., Borges-Argáez, L., and Gonzalez-Ch, F., "Nanostructured chitosan-palygorskite hybrid microspheres for controlled delivery of thymol" *Mater. Res. Express* 8 (2021), 105010.
- [53] Alana Gabrieli de Souza, A., Nathalie Mirelle Agostinho dos Santos, B., Rondes Ferreira da Silva Torin, B., Derval dos Santos Rosa, A., « Synergic antimicrobial properties of Carvacrol essential oil and montmorillonite in biodegradable starch films » *International Journal of Biological Macromolecules* Volume 164, 1 December 2020, pp, 1737-1747.
- [54] L. Pluart, Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [55] Jean Cos.et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition. Ed Borderas, paris. ISBN : 204015.793X».
- [56] H. Ziani, F. Ouazzani, Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida,Mémoire de master Université Dr Moulay Tahar De Saida, 2016
- [57] N. Choufa, Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, Mémoire de Magister, Université Mohammed Chérif Messaadia, Souk Ahras ,2013.

- [58] L. Mekki, Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila). Université Mohamed Boudiaf M'SILA. ,2006
- [59] Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».
- [60] N. Jozja, Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, These de doctorate, l'Université d'Orléans, 2003.
- [61] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université Ferhat AbbasSetif1,2014.
- [62] Yamanaka, S., et al. "Thermal behavior of montmorillonite." *Clays and Clay Minerals* 28.2 (1980): 119-124.
- [63] Srasra, E., et al. "Textural properties of acid-activated montmorillonite." *Applied Clay Science* 3.4 (1988): 257-266.
- [64] : Alexandre, M., and Dubois, P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 28.1-2 (2000): 1-63
- [65] : Lagaly, G. "Principle of organophilic modification of layered silicates." *Journal of Materials Chemistry* 11.4 (2001): 1294-1298
- [66] : Rytwo, G., et al. "Sorption and diffusion of organic compounds in pillared clays and montmorillonite." *Clays and Clay Minerals* 47.1 (1999): 12-19.
- [67] H.V. Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du Ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [68] B. Nabil, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007)
- [69]S. Mouaziz, Préparation et Caractérisation des bentonites modifie par des sels de Bisimidazoliumapplication à l'adsorption du bleu de Toleon, Mémoire de Master, Universite Abou Bekr BelkaidTlemcen, 2012.

- [70] Leonard-Ionut Atanase : Contribution a l'étude des complexe poly (vinyle alcool- vinyle acétate)tensioactifs anioniques : Caractéristiques colloïdales des nanogels et Extension aux copolymères à blocs. Thèse de doctorat (2010).
- [71] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C Mijangos and J.M. Perene ."Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of ply (vinyl alcohol)". Polymer 41 (2000), pp.9265-9272
- [72].H.Chirowodza. "Synthesis and characterization of cationically and anionically modified ploy (vinyl alcohol)"University of Stellenbosh,pp.5230-52374].
- [73].W.Amass, A .Amass and B .tighe. "a review of biodegradable polymers: uses current developments in the synthesis and characterization in biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradati studies ".Polym.Int,47.(1998), PP.89-144.
- [74] A. Corti, R. Solar and.E Chiellini. >>Biodegradation of poly (vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate". Ploymer Degradation and Stability, Vol 75, Issue 3, (2002), pp 447-458.
- [75] C. A. Finch. "Poly (vinyl alcohol): properties and Applications". John Wiley and Sons London, 1973.
- [76] M. Kobayashi, K. Matssummura and H.S. Hyu." A Preliminary In Vivo Study of Artificial Meniscus Using the Uniaxial Oriented Reinforced Compressive Polyvinyl Amcohol Hydrogel". Trends Biomater. Artif Organs, 25(3), (2011), pp3107-111.
- [77] Y.Zhang. H. Li, H. Li, R. Li and C Xiao." Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes". Desalination 192, (2006), pp.214-223
- [78] S. Clémenson, P. Alcouffe, L. David and E. Espuche. "Structure and morphology of membranes prepared from polyvinyl alcohol and silver nitrate: influence of the annealing treatment and of the film thickness". Desalination 200, (2006), pp.437- 439
- [79] A.Hasimi, A. Stavropoulou, K.G.Papadokostaki and M. Sanopoulou. "Transport of water in polyvinly alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking ".European polymer journal 44, (2008),pp.4098-4107.
- [80] A.El-khodary." Vibrational thermal optical and magnetic investigation of PVA Afilms filled with FeCL3 AND Cocl2". Physica B 404,(2009),pp.1287-1294.

- [81]. A Straksys, J. Matuseviciute, T.Romaskeve and S. Budriene." Preparation of Polyurethane microparticles using poly (vinyl alcohol) and isophorone diisocyanate". Department of polymer chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24. LT-03225 Vilnius.
- [82] T. Romaskevicius, E. Viskantienė, S. Budrienė, A. Ramanavičienė and G. Dieys. "immobilization of maltogenase onot polyurethane microparticles from poly (vinyl alcohol) and hexamethylene diisocyanat ". Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 64,(2010),pp.172-176.
- [83] M. Kaiwang, W.Xiang, D. Yingping and C. Shaoxi. "Primary study on the assay of superficial hydroxyl group content upon the solid polyvinyl alcohol".Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 51, (2006), pp.72-75.
- [84] *”Medicinal Plants of the World” by Ben-Erik Van Wyk and Michael Wink*

