

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche scientifique
Université A. MIRA - Bejaia

Faculté des Sciences et de la Nature et de la Vie
Département de Sciences Alimentaires
Filière : Sciences Alimentaires
Spécialité: Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire



Réf:.....

Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'obtention du diplôme

MASTER

Thème

**Etude du potentiel antimicrobien des
complexes d'inclusion Huiles Essentielles -
cyclodextrines**

Présenté par :

M^{lle} IHDEN Soraya & M^{lle} IKHLEF Thiziri

Soutenu le : 16 Septembre 2020

Devant le jury composé de :

M. BACHIR BEY Mostapha
M. CHIKHOUNE Amirouche
Mme. BOUBCHIR Kahina

MCA
MCA
MAA

President
Encadreur
Examinatrice

Année universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

*Nous tenons avant tout à remercier le **Dieu** tout puissant, de nous avoir donné le courage, la patience et la force pour mener à terme ce modeste travail, car sans son aide et sa bienveillance, rien de cela n'aura pu être réalisé.*

*Nous adressons à notre encadreur Monsieur **A.CHIKHOUNE**, notre profonde Gratitude, Pour ces conseils, ces encouragements, et sa serviabilité.*

Merci pour l'ensemble des membres du jury de nous avoir fait l'honneur d'examiner et évaluer notre travail et de faire partie de notre jury

Nos reconnaissances vont également envers tous les enseignants et les professeurs qui ont assuré notre formation tout au long du cursus

*Nous adressons nos remerciements à **nos parents** pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que nous avons pu trouver auprès d'eux.*

Enfin, nous remercions tous nos amis, les étudiants de notre promotion pour leur soutien, ainsi à tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous et à toutes.

Dédicaces

A mes parents

A mes chers frère et sœurs

A ma camarade SORAYA et sa famille

A mes amis

A toutes ma famille

A tous ceux que j'aime et m'aiment

Je leur dis merci d'être là a mes cotés

Que dieux vous bénisse

THIZIRI

Dédicaces

A mes parents

A mes chères frères et sœurs

A ma camarade THIZIRI et sa famille

A mes amis

A toutes ma famille

A tous ceux que j'aime et m'aiment

Je leur dis merci d'être là a mes cotés

Que dieux vous bénisse

Soraya

Liste des abréviations

- **α -CD** : Alpha-cyclodextrine
- **β -CD** : Beta-cyclodextrine
- **γ -CD** : Gamma-cyclodextrine
- **CD(s)**: Cyclodextrine(s)
- **CD-G** : Complexe d'inclusion
- **CD-HE** : Complexe d'inclusion de la cyclodextrine et l'huile essentiel
- **CGTase** : Cyclodextrine Glycosyl Transférase
- **CPG** : Chromatographie en phase gazeuse
- **DRX** : Diffraction des Rayon X
- **DSC** : Analyse Calorimétrique Différentielle
- **FTIR** : Infrarouge à Transformée de Fourier
- **HE(s)**: Huile(s) Essentielle(s)
- **I_R** : Indice de réfraction
- **ITC** : Calorimétrie de Titration Isotherme
- **K_r** : Constante de recombinaison
- **K_d** : Constante de dissociation
- **K_f** : Constante de formation d'un complexe d'inclusion
- **LSD** : Différence la moins significative
- **MQ** : Méthodes quantiques
- **MM** : Mécanique moléculaire
- **MIC** : Concentration inhibitrice minimale
- **MBC** : Concentration bactéricide minimale
- **PC** : Pression critique
- **SDE** : Extraction distillation simultanée
- **SM** : Spectrométrie de masse
- **TC** : Température critique

Liste des tableaux

Tableau I: Quelques plantes riches en huiles essentielles	9
Tableau II: Caractéristiques physico-chimiques des principales cyclodextrines	10
Tableau III: Activités antimicrobiennes de quelques HEs encapsulées avec les cyclodextrines	17

Liste des figures

Figure 1: Dispositif d'hydrodistillation	5
Figure 2: schéma démonstratif de la cavitation.	6
Figure 3: spectre électromagnétique.....	7
Figure 4: structure chimique des CDs natives.	11
Figure 5: Schéma représentatif des différentes stœchiométries des complexes d'inclusion.....	12

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Huiles essentielles	2
I-1-Historique	2
I-2-Définition.....	2
I-3-Composition chimique	2
I-4- Propriétés physico-chimiques des HEs	3
I-5-Utilisation des huiles essentielles	3
I-5-1- Pharmacologie.....	3
I-5-2- Aromathérapie.....	4
I-5 3- Industries agroalimentaires.....	4
I-6-Principales méthodes d'extraction des huiles essentielles.....	4
I-7-Techniques traditionnelles.....	4
I-7-1- Entraînement à la vapeur d'eau.....	4
I-7 -2-Hydrodistillation	4
I-7-3- Extraction distillation simultanées.....	5
I-7-4- Extraction au moyen de solvants.....	5
I-7-4-1- Extraction par solvants volatils.....	5
I-7-4-2- Extraction par solvants fixes.....	5
I-8- Techniques innovantes	6
I-8-1- Hydrodistillation assistée par ultrasons.....	6
I-8-2- Extraction assistée par micro-ondes.....	7
I-8-3- Extraction au CO2 liquide ou supercritique.....	7
I-9- Analyse des huiles essentielles	7
I-9-1-Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	7
I-9-2-Spectrométrie de masse (SM)	8
I-9-3-Couplage CG/SM.....	8
I-10- Quelques plantes riches en huiles essentielles	9
Chapitre II : Cyclodextrines	10
II-1-Définition	10
II-2- Synthèse	10
II-3-Structure et propriétés	10
II-4- Domaines d'application	11

II-4-1- Domaine environnemental	11
II-4-2- Domaine alimentaire	11
II-4-3-Domaine pharmaceutique	11
II-4-4-Applications en cosmétologie	12
II-5-Complexe d'inclusion	12
II-5-1-Mécanisme de complexation.....	12
II-5-2-Conséquences de la complexation	13
II-6- Techniques de préparation des complexes d'inclusion CD/invité	13
II-6-1-Méthode de Co-précipitation	13
II-6-2-Inclusion par Co-évaporation.....	13
II-6-3-Lyophilisation (freeze-drying)	14
II-6-4- séchage par pulvérisation (spray drying)	14
II-6-5-Inclusion à sec.....	14
II-6-6- Inclusion par Extrusion	14
II-6-7- Inclusion au CO ₂ supercritique.....	14
II-6-8-Inclusion par neutralisation	14
II-7-Techniques de caractérisation des complexes et d'inclusion	15
II-7-1- Spectroscopie UV-Visible	15
II-7-2-Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	15
II-7-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	15
Chapitre III : Activités antimicrobienne des complexes d'inclusion CDs-HEs	16
III-1-Activité antimicrobienne des HEs	16
III-1-1- Activité antibactérienne.....	16
III-1-2- Activité antifongique	16
III-2-Effet d'encapsulation des HEs avec la CD sur l'activité antimicrobienne	17
III-3-Méthodes d'évaluation de l'activité antimicrobienne des HEs encapsulées.....	18
III-3-1-Méthode de Diffusion du disque	18
III-3-2- Méthode de Diffusion des puits.....	18
III-3-3-Dilution en bouillon.....	18
III-3-4-Dilution en gélose.....	19
III-3-5- Méthode de Micro atmosphère	19
Conclusion.....	20
Référencesbibliographiques	22
Résumé	1

Abstract:	1
-----------------	---

Introduction générale

Les huiles essentielles extraites des plantes aromatiques ont un large domaine d'application grâce à leurs bonnes activités biologiques mais, en général, elles sont volatiles et ont tendance à se détériorer en fonction de la température et peu solubles dans l'eau ce qui limite leur utilisation (Delogu, 2015).

Pour surmonter ces limitations, l'huile essentielle pourrait être encapsulée d'une manière qu'elle soit protégée contre les réactions d'oxydation, la dégradation thermique ainsi que de corriger les problèmes liés à la libération, la volatilité et par conséquent maintenir leurs caractéristiques biologiques et fonctionnelles. Parmi les divers composés potentiellement utiles à cet égard, les cyclodextrines présentent un grand intérêt (Soulamani, 2016).

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques composés de six à huit unités de glucopyranose liées par des liaisons α -(1,4) (Szejtli, 1998), ont une cavité hydrophobe qui leur permet de former des complexes d'inclusion avec un grand nombre de molécules dont les propriétés physicochimiques qui sont alors modifiées : solubilité dans l'eau, réactivité, stabilité. Ce qui leur confère un vaste domaine d'application (Delogu, 2015).

Notre objectif dans ce travail consiste à faire un état de l'art sur le potentiel antimicrobien des complexes d'inclusion huiles essentielles (HEs) et cyclodextrines (CD).

Le présent document est devisé en trois parties, qui seront suivies respectivement par une conclusion générale.

- La première partie est consacrée à une présentation générale des huiles essentielles, leurs propriétés et composition chimique, et de montrer leurs méthodes d'extractions et leurs différents domaines d'applications.
- La deuxième partie présente des généralités sur les cyclodextrines, leurs caractéristiques, et leurs domaines d'application, ainsi que les méthodes de préparation et analyses des complexes d'inclusion.
- La troisième partie comporte un aperçu sur les effets antimicrobiens des HEs encapsulées avec la CD.

Chapitre I : Huiles essentielles

I-1-Historique

L'utilisation des HEs remonte aux plus anciennes civilisations. Tout d'abord dans l'Orient et le Moyen-Orient et par la suite au nord de l'Afrique et en Europe (Jouault, 2012). Les arômes et les parfums furent parmi les premiers signes qui marquèrent la vie de l'homme (Bousbia, 2011).

Le terme « huile essentielle » a été inventé par le médecin suisse Parascelsus Von Hohenheim pour désigner le composé actif d'un remède naturel (Haobin, 2009). Aujourd'hui, des médecins, des chercheurs et des pharmaciens ont définitivement assis la réputation, l'efficacité et l'extraordinaire richesse des HEs (Naeem, 2018).

I-2-Définition

Les HEs désignent les composants liquides, odorants et hautement volatiles des plantes. Elles sont obtenues à partir de toutes les parties de plante (feuille, graines, bourgeons, fleurs, écorces, racine et fruits), mais aussi, à partir des gommés qui s'écoulent du tronc des arbres et parfois des troncs même (Djihane, 2018). Ce sont des substances de consistance huileuse mais sans corps gras, plus au moins fluides, voire résinoïdes, très odorants, volatiles, colorées (Jouault, 2012). Elles sont employées aussi bien pour leurs propriétés pharmacologiques qu'aromatiques, mais elles jouent aussi le rôle de conservateurs alimentaires (Soulamani, 2016).

Selon les standards ISO et AFNOR, d'octobre 1987, une huile essentielle est définie comme un « produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, après séparation de la phase aqueuse par des procédés physiques : soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus, soit par distillation sèche » (Jouault, 2012).

I-3-Composition chimique

Les HEs sont des mélanges complexes de composés volatils extraits à partir d'un grand nombre de plantes. En général, elles représentent une petite fraction de la composition végétale (moins de 5% de la matière végétale sèche) et comprennent principalement des terpènes (mono et sesquiterpènes) et des phénylpropanoïdes (Sebaaly, 2016).

Les composants des HEs peuvent être regroupés en six classes selon leur structure chimique :

- ✓ les hydrocarbures, tel que le limonène dans l'huile de citron ;
- ✓ les alcools, tel que le bornéol dans le camphrier de Bornéo ;

- ✓ les esters, tel que le salicylate de méthyle dans l'huile de thé des bois (wintergreen) ;
- ✓ les aldéhydes, tel que l'aldéhyde benzoïque dans l'huile d'amandes amères ;
- ✓ les cétones, telle que la menthone dans l'huile de menthe poivrée ;
- ✓ les lactones et oxydes, telle que la coumarine des haricots de Tonka (Bousbia, 2011).

Aussi selon la composition chimique les HEs sont divisées en trois classes principales :

- ✓ HEs hydrocarburées (plus nombreuses).
- ✓ HEs oxygénées qui présentent toutes les HEs solide (HEs du camphre) ;
- ✓ HEs sulfurées (chez les Liliaceae et les Brassicaceae) (Basavegowda, 2020).

I-4-Propriétés physico-chimiques des HEs

Les principales propriétés physico-chimiques des HEs:

- ✓ sont généralement liquides à température ambiante ;
- ✓ sont volatiles et rarement colorées ;
- ✓ n'ont pas le toucher gras et onctueux des huiles fixes ;
- ✓ ont une densité généralement inférieure à celle de l'eau ;
- ✓ sont solubles dans les alcools à titre alcoométrique élevé, dans la plupart des solvants organiques, liposolubles, entraînables à la vapeur d'eau, mais peu soluble dans l'eau ;
- ✓ sont stables à température ambiante si elles sont conservées à l'abri de l'air et de la lumière (Bilia, 2014) (Kfoury, 2015).
- ✓ ont un indice de réfraction élevé (I_R : dépend essentiellement de la teneur en monoterpènes et en dérivées oxygénées. Une forte teneur en monoterpènes donnera un indice élevé, cependant une teneur élevée en dérivées oxygénées produira l'effet inverse) (Amin, 2010).

I-5-Utilisation des huiles essentielles

Par leurs nombreuses et diverses propriétés, les plantes et leurs essences trouvent leurs emplois dans de multiples domaines (Boukhatem, 2014). Les principaux domaines d'application sont :

I-5-1- Pharmacologie

De nombreuses HEs se trouvent dans la formule d'un très grand nombre de produits pharmaceutiques. Elles sont recommandées en usage d'antibiotique, antiviral, antiseptique, fongicide, cicatrisant, médicaments digestifs, anti-inflammatoire, sédatif.... (Viljoen, 2009) .

I-5-2- Aromathérapie

En stimulant le système nerveux, les HEs lancent un ordre d'autorégulation. Plus précisément, l'aromathérapie prépare le corps à lutter contre la maladie en stimulant le réflexe d'auto-guérison et en modifiant la structure chimique des liquides corporels (la salive, le sang, la lymphe). Les HEs ont également une influence sur les sécrétions hormonales, sur l'équilibre endocrinien et sur les réactions neurovégétatives corporelles (Wang, 2005).

I-5 3- Industries agroalimentaires

Plusieurs segments alimentaires utilisent, à des degrés divers, les HEs qui leur offrent un formidable potentiel de leurs notes aromatiques dans un registre infiniment varié. Elles sont presque retrouvées dans tous les secteurs alimentaires : boissons non alcoolisées, confiseries, produits laitiers, soupes, sauces, produits de boulangerie, produits carnés...etc. Beaucoup d'attention a été donné à l'application potentielle des HEs comme conservateurs. Ceci est dû à leur présence en composés ayant des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes (Svoboda, 2006).

I-6-Principales méthodes d'extraction des huiles essentielles

Le procédé d'obtention des HEs intervient d'une façon déterminante sur sa composition chimique (Kokoska, 2008). Et pour cela, différentes méthodes ont été mises en œuvre. Cette diversité est due à la variété des matières premières et à la sensibilité considérable de certains de leurs constituants (Mnayer, 2014).

I-7-Techniques traditionnelles

I-7-1- Entraînement à la vapeur d'eau

Cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale fraîche à traiter. La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse le matériel, les cellules se distendent et les particules d'huile se libèrent, la vapeur circule et chasse la plupart des ses composés parfumés volatils. Puis traverse un condenseur. Après 3 heures, le distillat est récupéré dans une fiole réceptrice puis séparé en une phase aqueuse et une phase organique (Mnayer, 2014).

I-7 -2-Hydrodistillation

Il s'agit de la méthode la plus simple et, de ce fait, la plus anciennement utilisée (figure 1). La matière végétale est immergée directement dans un alambic rempli d'eau, placé sur une source de chaleur, le tout est ensuite porté à l'ébullition. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et l'HE se sépare de l'hydrolysât par simple différence de densité. L'HE étant plus légère que l'eau, elle surnage au-dessus de l'hydrolysât (Hamdani, 2017).

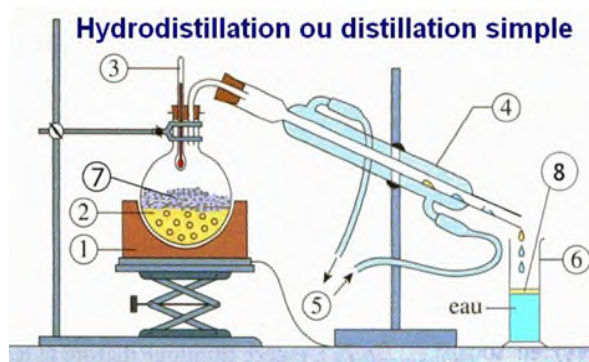


Figure 1: Dispositif d'hydrodistillation (Jouault, 2012)

1: Chauffe-ballon 2:Eau bouillante 3:Thermomètre 4:Réfrigérant a eau 5:Arrivée d'eau froide et Sortie d'eau tiédie
6:Essencier 7:Matière végétale 8:Huile Essentielle

I-7-3- Extraction distillation simultanées(SDE)

L'extraction par distillation simultanée ou **SDE** (Simultaneous Distillation Extraction) est une extraction liquide-liquide qui est menée dans un appareil de Likens et Nikerson modifié. Son principe est le suivant : les composés volatils entraînés à la vapeur d'eau sont extraits par des vapeurs de solvant qu'on les condense ensuite dans un réfrigérant puis on recycle en continu le solvant. Cet appareillage initialement conçu pour l'étude de la bière a. par la suite été étendu à un grand nombre d'arômes (Basavegowda, 2020).

I-7-4- Extraction au moyen de solvants

Certains organes de végétaux, en particulier les fleurs, sont trop fragiles et ne supportent pas les traitements par entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation. C'est le cas des fleurs de jasmin, d'œillet, de tubéreuse, etc. Il faut donc, pour ces végétaux, recourir à d'autres méthodes d'extraction des composés odorants volatils, telle que l'extraction par les solvants fixes (enfleurage et macération) et volatils (extraction par l'hexane) (Bousbia, 2011).

I-7-4-1- Extraction par solvants volatils

Elle consiste à la mise en contact de la matière végétale avec un solvant qui dissout et extrait les constituants odorants solubles de la plante, le solvant ainsi chargé est ensuite évaporé et récupéré. Les solvants les plus utilisés sont : le benzène, l'hexane, les alcools (méthanol et éthanol), les cétones et solvants chlorés (Mnayer, 2014).

I-7-4-2- Extraction par solvants fixes

Les solvants fixes utilisés sont principalement des matières grasses, l'extraction peut être réalisés à froid « procédé d'enfleurage » ou à chaud « macération ou digestion » (Bousbia, 2011).

Enfleurage

Ce procédé met à profit le caractère liposoluble des composants odorants des végétaux (Bousbia, 2011). Il consiste à mettre en contact la fleur avec un corps gras qui se sature d'essence, puis ce dernier sera épuisé par évaporé sous vide. Cette méthode n'est utilisée que pour certaines fleurs très fragiles telle que : le jasmin et la tubéreuse (Mnayer, 2014).

Macération

Ce procédé exige que les graisses utilisées soient chaudes (40-60 °C), ce qui a pour effet d'augmenter leur pouvoir absorbant. Cette technique est rapide et s'applique aux fleurs dont l'activité physiologique cesse à la cueillette. L'extraction est réalisée par immersion des fleurs fraîchement cueillies et constamment renouvelées dans un bac de graisses chaudes jusqu'à atteindre la saturation. Un épuisement à l'alcool absolu est généralement appliqué sur cette graisse. Ensuite une opération de filtration est nécessaire pour séparer la graisse des fleurs. (Basavegowda, 2020).

I-8- Techniques innovantes

I-8-1- Hydrodistillation assistée par ultrasons

Dans ce cas il s'agit d'un traitement de la plante «pré» ou «post» opératoire (figure 3). En effet, la structure des parois des plantes et les tissus cellulaires se désorganisent, sous l'effet des ondes ultrasonores et les micros cavitations générées par les ultrasons. Ainsi, ces changements favorisent la diffusion de l'eau dans les tissus cellulaires, ce qui peut également influencer sur la cinétique d'extraction des molécules aromatiques des HEs. Les principaux avantages de ce procédé sont l'accélération de la cinétique d'extraction et l'amélioration du rendement (Mnayer, 2014).

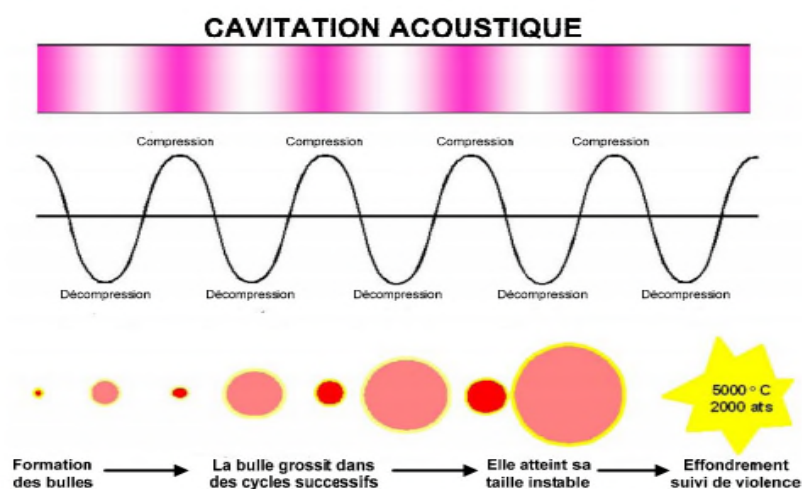


Figure 2: schéma démonstratif de la cavitation (Bousbia, 2011).

I-8-2- Extraction assistée par micro-ondes

Dans ce procédé, la matière végétale est chauffée par micro-ondes à l'intérieur d'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 (figure 4). Ils sont ensuite récupérés à l'aide de procédé de condensation, de refroidissement et de décantation, cette technique possède plusieurs avantages tels que le gain de temps d'extraction et un rendement d'extraction élevé (Christen, 2002).

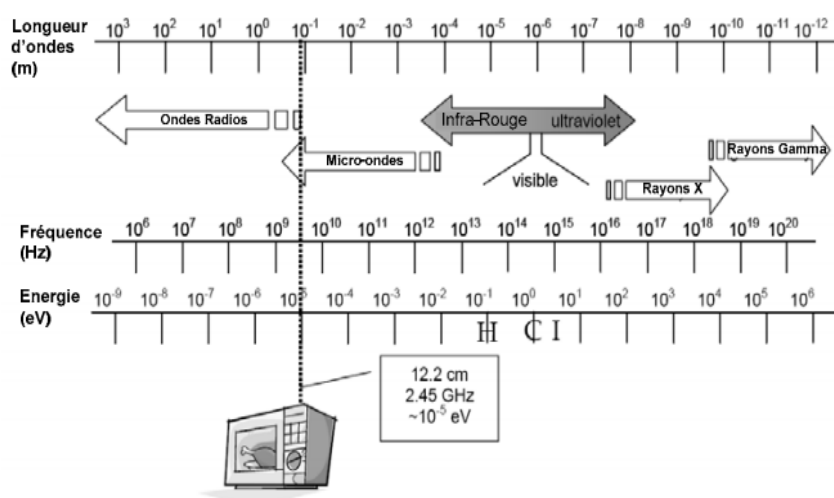


Figure 3: spectre électromagnétique (Bousbia, 2011).

I-8-3- Extraction au CO2 liquide ou supercritique

C'est une méthode d'extraction qui a pris beaucoup d'essor concernant l'élaboration des extraits végétaux. Elle est basée sur le fait que certains gaz, notamment le CO₂, dans des conditions de pression (PC) et de température (TC) dites critiques (PC=73,82 bars et TC=31,06°C) ou supercritiques, présentent un pouvoir de dissolution accru vis-à-vis de divers composés tels que les HEs, les arômes et les colorants naturels (Pellerin, 1991).

I-9- Analyse des huiles essentielles

L'analyse chimique des HEs est généralement réalisée par la chromatographie en phase gazeuse (analyse quantitative) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse qui permet une séparation nette et identification précise des composés d'une essence végétale (Godefroot, 1981),

I-9-1-Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

En CPG, l'échantillon est vaporisé et injecté en tête de colonne. L'élution est assurée par un flux de gaz inerte qui sert de phase mobile. La CPG est basée sur le partage de

l'analyte entre une phase gazeuse mobile et une phase (liquide ou solide) immobilisée sur la surface d'un support inerte. Les solutés injectés se déplacent avec une vitesse inégale entre eux et inférieure à celle de la phase mobile, ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres (McNair, 2009).

I-9-2-Spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse est sans doute, parmi toutes les techniques analytiques celle dont le domaine d'application est le plus étendu. En effet, elle peut fournir des informations concernant la composition élémentaire d'un échantillon : la structure de molécules inorganiques, organiques et biologiques ; la composition qualitative et quantitative de mélanges de complexes...etc. (Lossing, 1972) (Aebersold, 2003).

Le spectromètre de masse présente trois éléments essentiels : une source, un analyseur et un détecteur (Aebersold, 2006). Vu sa capacité à identifier un très grand nombre de composés présents dans le mélange à analyser, elle présente le couplage le plus utilisé dans divers secteurs notamment avec la chromatographie phase gazeuse (Aebersold, 2003).

I-9-3-Couplage CG/SM

Le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse est aujourd'hui l'une des techniques parmi les plus utilisées de la chimie analytique. L'association des deux techniques fournit un instrument d'analyse particulièrement performant (Adhami, 2013). En effet, l'utilisation de la CPG à haute résolution (colonne capillaire) couplée à la spectrométrie à basse échelle de masse, le tout allié à l'outil informatique (micro-processeur), permet le développement de méthodes d'identification fiables et rapides (Chaieb, 2007).

Principe

L'échantillon à analyser est introduit dans le chromatographe puis séparé et analysé. Les différents constituants gazeux arrivent dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse où ils sont fragmentés. Les ions issus de la fragmentation sont dirigés vers le dispositif de séparation, ils sont alors triés suivant leur rapport masse/charge, puis leur répartition est donnée sous la forme d'un spectre de masse (Mnayer, 2014). L'appareillage de spectrométrie de masse comprend donc trois parties principales :

- Une chambre d'ionisation ;
- Un système analyseur pour la séparation des ions ;
- Un ensemble de détection, d'amplification et d'enregistrement.

Un appareillage de CG-SM permet donc de fournir un chromatogramme accompagné d'un ensemble de spectres de masse correspondant à l'identification précise de chaque

constituant séparé par la CPG. C'est donc une technique de pointe permettant la connaissance d'échantillons parfois complexes en un temps très court.

I-10-Quelque plantes riches en huiles essentielles

Les principales plantes réputées pour leur richesse en essences aromatiques sont résumées dans le tableau I.

Tableau I: Quelques plantes riches en huiles essentielles

Plante	Nom scientifique	Partie utilisée	Constituants majeurs HE	Activité biologique
Lavande	<i>Lavandula officinalis</i>	Fleurs Feuilles	1.8-cineole Lavandulyl acétate	Antioxydante (Laib, 2012)
Origan	<i>Origanum vulgare .L</i>	Feuilles	Carvacrol Thymol	Antimicrobienne bactéricide (Mahfouf)
Clou de girofle	<i>Syzygium aromaticum.L</i>	Différents parties	Eugénol Acétate eugénol β -caryophyllène	Antibactérienne Antivirale Acaricide Insecticide Antioxydante Analgésique (Sebaaly, 2016)
Anis vert	<i>Pimpinella anisum.L</i>	Graines	(E) –anéthole β -caryophyllène Phényl	Antispasmodique Antioxydante Parasiticide Carminative Antibactérienne (Bakara, 2017) (Ghouati, 2012)
Romarin	<i>Romarinus officinalis</i>	Fleurs Feuilles	1.8-cinéole β -caryophyllène	Antimicrobienne Antioxydante (Sharifi-Rad, 2020)
Menthe	<i>Mentha pulgium.L</i>	Fleurs Feuilles	Menthol	Antiseptique Antimicrobienne Antioxydante (Mahboubi, 2008)
Thym	<i>Thymus vulgaris</i>	Fleurs Feuilles	Carvacrol Thymol	Antimicrobienne (Imelouane, 2009)
Sauge officinale	<i>Salvia officinalis L</i>	Fleurs Feuilles	La thujone	Antimicrobienne (Benkherara, 2011)
Cannelle	<i>Cinnamomum zeylanicum</i>	Tiges feuilles	Cinnamaldehyde	Antimicrobienne, Hypoglycémiant Antioxydante (Shahwar, 2010)

Chapitre II : Cyclodextrines

II-1-Définition

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques issus de la dégradation enzymatique de l'amidon. Elles possèdent aux seins de leur structure une cavité hydrophobe qui leur permet de formé des complexes d'inclusion avec divers molécules, et ont une aptitude à accroître la solubilité de nombreuse molécules organique par formation des complexes d'inclusions.

II-2- Synthèse

Les cyclodextrines (CD) sont formés à la suite d'une réaction de transglycosylation intramoléculaire pendant la dégradation de l'amidon (Rajput, 2016). Cette dégradation se fait par l'enzyme cyclodextrines glucosyltransférase (CGTase), qui est produite par un grand nombre de micro-organismes (Szejtli, 1988).

II-3-Structure et propriétés

Les trois CDs natives les plus courantes se composent de 6, 7 ou 8 unités α -D-glucopyranose liées par des liaisons glycosidiques de type α -(1,4) (figure 5). Elles sont dénommées respectivement α -, β - ou γ - CD (Zafar, 2013).Le diamètre de leur cavité et la masse moléculaire varient avec le nombre d'unités de glucose dans leur structure, dont ils augmentent en allant de l' α -CD à la γ -CD.(Tableau II)

Tableau II: Caractéristiques physico-chimiques des principales cyclodextrines (Szejtli, 1998)

Cyclodextrines	α	β	γ
Unités de glucose	6	7	8
Formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Masse moléculaire	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/100ml)	14.5	1.85	23.2
Volume approximative de la cavité Å ³	174	262	427
Constante de diffusion à 40°C	3.443	3.224	3.000

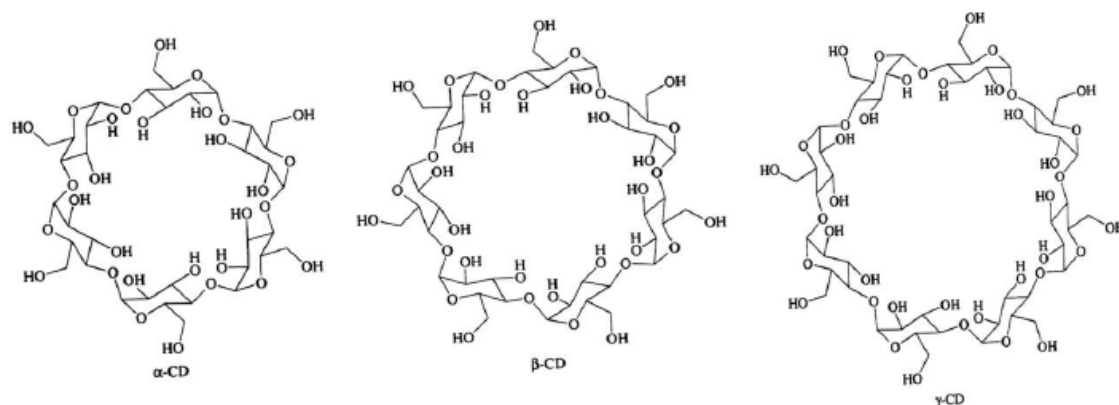


Figure 4: structure chimique des CDs natives (Astray, 2009).

II-4- Domaines d'application

Les CDsont de nombreuses et diverses domaines d'applications, notamment dans les industries alimentaire, environnemental, cosmétiques et pharmaceutiques (Ellouze, 2011).

II-4-1- Domaine environnemental

Les cyclodextrines jouent un rôle majeur dans le domaine environnemental en termes de solubilisation, enrichissement et l'élimination des polluants organique et des métaux lourds présent dans l'eau, le sol et l'atmosphère (Landy, 2012).

Elles forment des complexes avec une grande variété des produits chimique agricoles tel que les herbicides, insecticides, fongicides et des répulsifs, en permettant l'amélioration de leurs effets et diminuer les effets nocifs des pesticides (Sá Couto, 2014; Del Val, 2004).

II-4-2- Domaine alimentaire

Dans l'industrie alimentaire, les cyclodextrines peuvent former des complexes d'inclusion avec une variété de molécules comprenant des graisses, des arômes et des colorants. Elle sert à supprimer ou masquer les composants indésirables tel que le cholestérol des produit d'origine animal et protéger les arômes et limiter leur dégradation durant les étapes de fabrication et de stockage (protection contre l'oxydation, la lumière, la chaleur) (Ciobanu, 2013).

II-4-3-Domaine pharmaceutique

Les (α , β , γ)-CDS présentent un intérêt biomédical et pharmaceutique comme des solubilisant ou des stabilisateurs (Loftsson, 2007), ils ont la capacité d'interagir et de former des complexe d'inclusion avec les molécules des médicaments. La formation d'un complexe

d'inclusion modifié favorablement les propriétés physique, chimiques et biologique des médicaments (Valentino, 2008).

II-4-4-Applications en cosmétologie

En cosmétologie les CDs sont utilisées comme des stabilisateurs des composés chimiquement labiles pour prolongé leur action, diminué les irritations locale et réduire les odeurs désagréables (Loftsson, 2007), elles servent également a diminué la volatilité des parfums et évité la diffusion des senteurs (Singh, 2002).

II-5-Complexe d'inclusion

Un complexe d'inclusion est une association moléculaire entre une ou plusieurs molécules dont l'une est l'hôte (récepteur) et l'autre est l'invitée qui est alors encapsulée de façon totale ou partielle (Crini, 2001). Les liens entre la molécule hôte et la molécule invitée sont des interactions faibles (liaisons non covalente) (Crini, 2001) (Astray, 2009) .

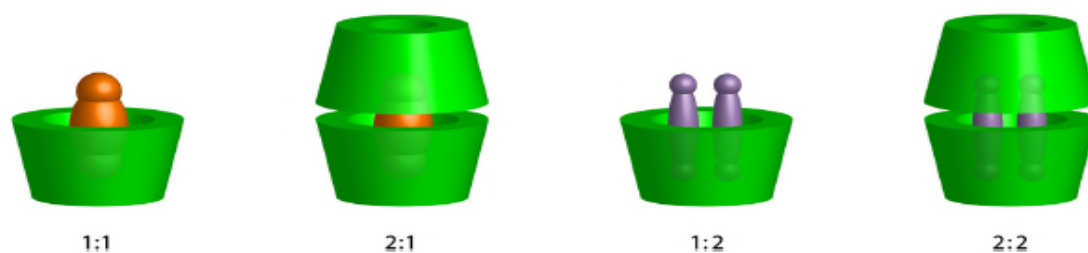


Figure 5: Schéma représentatif des différentes stœchiométries des complexes d'inclusion (Kfoury, 2016).

La formation des complexes d'inclusion peut se produit en solution, à l'état solide ou gazeux. Vue le rôle important de l'eau dans ce processus de complexation, la plus part des études sont réalisé en solution aqueuse (Landy, 2012).

La formation d'un complexe d'inclusion dépend de différentes paramètres tel que le type de la CD et la taille de sa cavité qui devrait convenir pour s'adapter aux molécules invitées de taille particulière, généralement l'augmentation de la température diminue l'importance de la constante apparente de la stabilité du complexe formé (Wadhwa, 2017; Challa, 2005) :

II-5-1-Mécanisme de complexation

La formation d'un complexe peut se faire en plusieurs étapes (Szetjli, 1988) :

- i. approche de l'invité vers la cyclodextrine, les molécules d'eau s'échappent de la cavité de la cyclodextrine et se déplacent vers un niveau d'énergie correspondant à celui à l'état gazeux.

- ii. rupture de la structure de l'eau à l'intérieur de la cavité de la CD et éviction de certaines de ces molécules, car elles sont énergétiquement défavorisées (ΔH élevé en raison de l'interaction polaire-apolaire);
- iii. rupture de la structure de l'eau autour de la molécule invitée et transport de molécules d'eau vers la solution;
- iv. interaction des groupements non polaires de la molécule invitée avec la cavité hydrophobe de la cyclodextrine (modification entropique et enthalpique);
- v. éventuellement, création de la liaison hydrogène entre l'invité et la cyclodextrine;
- vi. reconstitution de la structure de l'eau autour des parties exposées de l'invité après l'inclusion.

II-5-2-Conséquences de la complexation

La molécule invitée peut bénéficier d'une protection contre tout type de réaction : la dégradation thermique, l'oxydation, l'hydrolyse ou la sublimation, et d'une amélioration de la biodisponibilité des principes actifs et de leur relargage. La volatilité des produits est réduite à un niveau très bas avec l'augmentation de la solubilité de nombreuses substances naturellement insolubles dans l'eau (Szejtli, 1998).

vii.

II-6- Techniques de préparation des complexes d'inclusion CD/invité

Il existe différentes méthodes de préparation des complexes d'inclusion. Le choix de la méthode de préparation des complexes influence sur l'efficacité d'inclusion des HEs avec la CDs (Wadhwa, 2017), et ce dernier dépend des applications envisagées au produit final (Capelezzo, 2018). Les méthodes souvent utilisées sont les suivantes :

II-6-1-Méthode de Co-précipitation

Cette méthode est la plus utilisée. Elle consiste à agiter à une température entre 40 et 60°C une solution de CD pour la dissoudre avant d'ajouter la molécule invitée. Ensuite, le refroidissement lent permet la co-précipitation du complexe formé. Le précipité est collecté par décantation, centrifugation ou filtration puis lavé dans le but d'éliminer l'excès d'invité non encapsulé. L'avantage de cette méthode est la facilité de s'assurer de l'encapsulation de l'invité et la formation du complexe d'inclusion, mais elle ne peut pas être effectuée à grande échelle à cause des grande quantité d'eau utilisée (Hedges, 1998).

II-6-2-Inclusion par Co-évaporation

Elle consiste à mélanger la CD et l'invité pendant un certain temps nécessaire en présence d'un autre solvant approprié à la même température pour avoir une complexation. Le

complexe solide est récupéré sous forme d'une poudre grâce à l'évaporation et la condensation des solvants à l'aide d'un ballon d'évaporation par rotation sous vide afin de récupérer un complexe d'inclusion sous forme d'une poudre (Demire, 2011).

II-6-3-Lyophilisation (freeze-drying)

Cette méthode est plus intéressante dans le cas de préparation de complexes d'inclusion avec des molécules invitées thermolabiles ou hydrosolubles (Yadav, 2018). C'est une opération de déshydratation à basse température qui permet de réduire les pertes et des complexes de bonne qualité sont obtenus (Capelezzo, 2018).

II-6-4- séchage par pulvérisation (spray drying)

La CD, la molécule invitée et le solvant sont mélangés puis les complexes sont séchés par pulvérisation. Contrairement à lyophilisation, cette méthode ne convient pas pour les substances volatiles ou thermolabiles à cause de la température élevée qu'elle peut atteindre durant le séchage (50 à 70°C) (Yadav, 2018).

II-6-5-Inclusion à sec

La complexation peut être envisagée par simple mélange des poudres des deux composés du complexe. Cette méthode est généralement réalisée à température ambiante et le temps de complexation dépend de l'invité. Son principale avantage est que l'eau n'est pas utilisée sauf si un rinçage est nécessaire, et son inconvénient est l'obtention d'une complexation insuffisante (Del Val, 2004).

II-6-6- Inclusion par Extrusion

Cette technique est un processus continu où la CD, l'invité et l'eau sont mélangés au fur et à mesure dans l'extruder. Selon la quantité d'eau initiale, le complexe extrudé peut sécher en refroidissant ou dans un four. Du fait de la température générée, certaines molécules invitées labiles à la chaleur sont décomposées par cette méthode (Bisson-Bouteillez, 2009).

II-6-7- Inclusion au CO₂ supercritique

Cette technique présente les avantages d'être simple, reproductible et économique (aucun solvant n'est utilisé) et elle peut être développée pour des applications industrielles (Locci, 2004). Elle consiste à abaisser la pression ce qui provoque le passage du gaz carbonique de l'état supercritique à l'état gazeux et permet de récupérer le complexe à l'état solide exempt de tout résidu de solvant (Sauceau, 2008).

II-6-8-Inclusion par neutralisation

Cette technique est souvent utilisée dans le cas d'invités ionisable. Elle consiste à dissoudre un invité acide dans un milieu aqueux alcalin contenant la CD, ce mélange est

remué par un agitateur magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution claire qui est ensuite neutralisée sous agitation à l'aide de l'acide chlorhydrique, après agitation pendant 2 heures, un précipité blanc se forme, correspondant à la formation du complexe d'inclusion, qui a été séparé par filtration sous vide et lavé et séché à température ambiante (Özkan, 2000).

II-6-9-Inclusion par microondes

Elle est une méthode récemment utilisée pour la préparation des complexes d'inclusion de CD, consiste à mélanger l'invité et la CD avec une quantité minimale de solvant, ce mélange est soumis à un traitement à micro-ondes, le plus souvent pendant 90 s à 60°C (150 W). Les produits obtenus par cette technique présentent un état solide pratiquement inchangé et sont très stables dans des conditions ambiantes (Duchene, 2011).

II-7-Techniques de caractérisation des complexes et d'inclusion

Différentes techniques d'analyses physico-chimiques sont utilisées pour analyser les complexes d'inclusion (Hedges, 1998). Elles permettant d'une part de confirmer la formation effective des complexes d'inclusion et d'autre part de déterminer leur stœchiométrie et leur stabilité (Kfoury, 2016). Parmi Les techniques les plus utilisées on trouve :

II-7-1- Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique fréquemment utilisée pour la détermination de la constante de stabilité (K_f) des complexes d'inclusion en appliquant une méthode directe ou par compétition (dite méthode de déplacement spectral) (Decock, 2006; Landy, 2000).

II-7-2-Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire permet de déterminer les structures tridimensionnelles des molécules organiques en solution, cette technique est utilisée pour l'étude des interactions de substances avec les cyclodextrines et la détermination de la géométrie exacte des complexes d'inclusion (Piel, 2004) (Schneider).

II-7-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectrophotométrie FTIR est utilisée pour identifier la présence de l'invité et la molécule hôte et facilite l'étude des interactions possibles entre eux, ainsi que la confirmation de la formation des complexes d'inclusion CD/invité, en comparant le spectre du complexe à ceux de l'invité et de la CD pure (Hedges, 1998) (Jiao, 2001) (Vishwakarma, 2016).

Chapitre III : Activités antimicrobienne des complexes d'inclusion CDs- HEs

III-1-Activité antimicrobienne des HEs

Les HEs ont été considérées comme les agents antimicrobiens les plus efficaces présents dans les plantes. Ces propriétés antimicrobiennes sont dues à la fraction des HEs contenue dans les plantes (Chouitah, 2011-2012). Les effets antimicrobiens de différentes espèces d'herbes et épices sont connus depuis longtemps et mis à profit pour augmenter la durée de vie des aliments (Sun, 2014).

Elles agissent en empêchant la multiplication des bactéries, leur sporulation et la synthèse de leurs toxines. Pour les levures elles agissent sur la biomasse et la production des pseudo-mycéliums alors qu'elles inhibent la germination des spores, l'élongation des mycéliums, la sporulation et la production des toxines chez les moisissures (Viuda-Martos, 2008).

III-1-1- Activité antibactérienne

De nombreuses études ont rapporté les activités des différentes HEs contre un large spectre de bactéries à Gram positif et à Gram négatif. L'activité antibactérienne varie d'une HE à l'autre et d'une souche bactérienne à l'autre (Mnayer, 2014)

Les HEs agissent selon deux modes d'action : soit bactériostatique en bloquant la multiplication des cellules bactériennes, soit bactéricide en les tuent (Mnayer, 2014). Le caractère hydrophobe des HE permet aux molécules d'affecter la membrane cytoplasmique de la bactérie et déstabiliser sa structure. Ceci engendre une augmentation de la perméabilité membranaire et une fuite d'ions et des constituants intracellulaires indispensables à la vie de la bactérie conduisant finalement à la mort de la cellule.

De façon générale, il a été observé une diversité d'actions toxiques des HEs sur les bactéries comme la perturbation de la membrane cytoplasmique, la perturbation de la force motrice de proton, fuite d'électron et la coagulation du contenu protéique des cellules. Les HEs peuvent aussi inhiber la synthèse de l'ADN, l'ARN, des protéines et des polysaccharides (Saad, 2013).

III-1-2- Activité antifongique

Les HEs constituent une source potentielle pour des nouveaux médicaments antifongiques, soit sous leur forme pure soit sous forme de dérivés des composés originaux pour une optimisation thérapeutique plus efficace et plus sûre. Les HEs ou leurs composés

actifs sont également employés comme agents antifongiques dans les industries agro-alimentaires.

Elles ont la capacité de pénétrer et de perturber la paroi cellulaire des champignons et des membranes cytoplasmiques grâce à un processus de perméabilisation, ce qui conduit à la désintégration des membranes mitochondriales. Ceci est causé par des altérations dans le flux. Cela peut aussi endommager les lipides, les protéines et les acides nucléiques contenus dans les cellules infectées par les champignons pathogènes (Djihane, 2018), cette modification peut entraîner l'apoptose des cellules (Saad, 2013).

III-2-Effet d'encapsulation des HEs avec la CD sur l'activité antimicrobienne

L'encapsulation moléculaire avec les CDs améliore la stabilité des HEs (Ribeiro-Santos, 2017) et elle peut également garantir une excellente protection des HEs par la protection des composant volatiles contre la dégradation thermique, l'évaporation et l'oxydation (Astray, 2009) par conséquent l'amélioration de leur activité antimicrobienne en diminuant les concentrations active (CMI, CMB) ou en augmentant l'inhibition de la croissance (Kfoury, 2018) (Laura, 2013).

Tableau III: Activités antimicrobiennes de quelques HEs encapsulées avec les cyclodextrines

HEs	Microorganismes	Type CD	Observations	Références
<i>Origanum vulgare</i>	<i>Tricholosporum violaceum</i> <i>Trichophyton tonsurans</i>	β -CD	Forte activité antifongique	(Papajani, 2015)
<i>Syzygium aromaticum</i>	<i>Fusarium oxysporum</i>	β -CD	Forte activité antifongique	(Estrada-Cano, 2017)
<i>Prostanthera ovalifolia</i>	<i>Salmonella typhimurium</i> <i>S. aureus</i>	α -CD	Forte activité antimicrobienne	(Sadgrove, 2015)
<i>Satureja montana</i>	<i>T. violaceum</i>	β -CD	Forte activité antifongique	(Haloci, 2014)
<i>Thymus vulgaris</i>	<i>Escherichia coli</i>	β -CD	Forte activité antibactérienne	(Tao, 2014)

III-3-Méthodes d'évaluation de l'activité antimicrobienne des HEs encapsulées

Ces méthodes reposent sur la détermination de la sensibilité des micro-organismes aux antibiotiques et de la concentration inhibitrice minimale et la concentration bactéricide minimale.

III-3-1-Méthode de Diffusion du disque

C'est une ancienne méthode mais toujours d'actualité. Elle permet l'estimation qualitative de l'effet de l'HE. La méthode consiste à déposer des disques de papier buvard, imprégnés d'une quantité définie de l'huile essentielle, ou de puits creusés dans la gélose et remplis de l'huile sur une gélose ensemencée d'une souche bien précise. Après une incubation à 37°C pendant 24 h, on mesure les diamètres des halos d'inhibition. Cette méthode sert en général à la présélection de l'activité antimicrobienne des HEs (Zaibet).

III-3-2- Méthode de Diffusion des puits

Le principe de cette technique est semblable à la méthode de disque, mais ce dernier est remplacé par un puits creusé stérilement sur la gélose ensemencée. L'incubation des boîtes de Pétri à la température optimale de croissance du micro-organisme permet le développement des colonies. La formation d'un halo clair autour du puits indique l'absence de la croissance microbienne dont le diamètre dépend de la sensibilité à l'HE. Ces deux méthodes (des disques et des puits) sont largement employées pour l'indication qualitative de la sensibilité ou la résistance des micro-organismes (Mnayer, 2014).

III-3-3-Dilution en bouillon

La dilution en bouillon est une technique utilisée pour déterminer la concentration inhibitrice minimale (MIC) qui est la concentration la plus faible de l'HE qui inhibe la croissance de la bactérie testée exprimée en $\mu\text{L/mL}$ ou mg/mL , et la concentration bactéricide minimale (MBC) qui est la plus faible concentration à laquelle aucune croissance visible du micro-organisme n'avait eu lieu (Bassole, 2003),

Cette méthode consiste à tester une suspension bactérienne (à une concentration optimale ou appropriée prédéterminée) contre des concentrations variables d'un agent antimicrobien dans un milieu liquide.

La méthode de dilution en bouillon peut être effectuée dans des tubes contenant un volume minimum de 2 ml (macrodilution) ou dans de plus petits volumes à l'aide de plaques de micro-titration (microdilution), cette dernière présente l'avantage d'utiliser de faibles concentrations pour un grand nombre de répliques et d'utiliser de petits volumes de l'agent d'essai et du milieu de culture (Saad, 2013).

III-3-4-Dilution en gélose

La dilution en gélose implique l'incorporation d'un agent antimicrobien dans un milieu gélosé à des concentrations variables, en général une dilution en série de 2 en 2, suivie de l'ensemencement d'un inoculum bactérien défini à la surface de la gélose de la boîte (Southwell, 1993).

III-3-5- Méthode de Micro atmosphère

Le disque imprégné de l'HE à étudier est déposé au centre géométrique du couvercle de la boîte de Pétri, et n'entre pas en contact avec la gélose. La boîte est fermée, couvercle en bas et placée dans une étuve à 37°C, au bout d'un certain temps de latence, les colonies microbiennes situées sur l'air d'évaporation de l'huile ont disparu. Si on prolonge l'expérience, on constate que toutes les colonies subissent le pouvoir bactéricide de l'huile qui a alors diffusé à toute la surface de la gélose. Chaque essai est répété en double.

Après l'incubation, la croissance est comparée à celle du témoin. La quantité minimale inhibitrice est définie comme la plus petite quantité pour laquelle aucune croissance n'est visible comparativement au témoin sans produit. Cette méthode ne quantifie pas l'activité antimicrobienne réelle des HES. Elle montre seulement l'activité des constituants volatils à la température d'incubation (Zaibet).

Conclusion

Diverses plantes représentent un réservoir immense de composés bioactifs attribués aux métabolites secondaires qui ont l'avantage de posséder un très large éventail d'activités biologiques. C'est pourquoi l'étude des plantes aromatiques est toujours d'actualité car elle offre de nouvelles perspectives en aromathérapie. Parmi ces métabolites secondaires on retrouve les huiles essentielles, qui sont des liquides extrêmement puissants synthétisés naturellement dans diverses parties des plantes.

Les différents aspects développés dans cette synthèse bibliographique sur les huiles essentielles indiquent que ces essences végétales jouent un rôle important dans divers et multiples domaines. Ces substances de compositions chimiques complexes, peuvent être isolées à partir des différents organes de la plante (feuilles, fruits, fleurs, graines etc.) et cela par des techniques traditionnelles d'une part, et par des procédés innovants d'autre part.

Les cyclodextrines (CDs) naturelles ou chimiquement modifiées font partie de la famille des «molécules-cage ». Elles sont connues pour leur aptitude à accroître la solubilité de nombreuses molécules organiques par formation de composés, ou complexes d'inclusion, et cela est dû à leur grande solubilité dans l'eau. Cette propriété confère aux cyclodextrines un large champ d'application dans des domaines très variés allant de la pharmacie à l'agriculture en passant par l'industrie textile, la chimie des parfums et des arômes, etc.

L'inclusion d'une molécule invitée dans une molécule de CD constitue donc une encapsulation moléculaire susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques, voire biologiques, du substrat. Les avantages qui en découlent sont multiples : l'invité peut bénéficier d'une protection contre la dégradation thermique ou photochimique, l'oxydation, l'hydrolyse ou la sublimation, d'une amélioration de la biodisponibilité des principes actifs et de leur relargage.

Diverses propriétés antimicrobiennes sont attribuées aux huiles essentielles. Ces dernières ont manifesté un très large spectre d'action puisqu'elles inhibent aussi bien la croissance des bactéries que celles des moisissures et des levures. Leur activité antimicrobienne diffère principalement en fonction de leur composition chimique, et en particulier de la nature de leurs composés volatils majeurs. Elles agissent en empêchant la multiplication des bactéries, leur sporulation et la synthèse de leurs toxines. Pour les levures, elles agissent sur la biomasse et la production des pseudo-mycéliums alors qu'elles inhibent la

germination des spores, l'élongation du mycélium, la sporulation et la production de toxines chez les moisissures.

Cette étude montre également que l'activité antimicrobienne des HEs est hautement dépendante de leurs compositions chimiques (principalement les phénols). On conclut également que l'encapsulation améliore cette activité en protégeant les composants volatiles de l'HE contre l'oxydation et les dégradations thermiques, l'encapsulation avec la CD est considérée un moyen efficace pour le maintien et l'amélioration des activités biologique des HE.

Références bibliographiques

-A-

Adhami Y et Sardashti A. (2013). Chemical composition of the essential oil of *Mentha*. Journal of Medicinal Plant Research, 7: 3003-3007.

Aebersold R et Domon B. (2006). Mass spectrometry and protein analysis. Tools for Chemistry, 312 : 212-217.

Aebersold R et Mann M. (2003). Mass spectrometry-based proteomics. Nature Publishing Group, 422: 198-207.

Amin M, Kalantar E, Mohammad-Saeid N, Ahsan B. (2010). Antibacterial effect and physicochemical properties of essential oil of *zataria multiflora* boiss .Asian Pacific Journal Of Tropical Medicine, 3: 439-442.

Astray G, Gonzalez-Barreiro C, Mejuto J C, Rial-Otero R, Simal-Gandara J. (2009). A review on the use of cyclodextrins in foods. Food Hydrocolloids, 23 :1631–1640.

-B-

Bakara A. (2017). Evaluation de l'effet thérapeutique de l'extrait aqueux de l'anis vert (*pimpinella anisum* L) chez les jeunes rats exposés à l'acétate de plomb pendant la gestation et la lactation: étude neurocomportementale et évaluation de statut oxydatif. Thèse de doctorat. Université d'Oran 1 (Ahmed Ben Bella) Faculté des Sciences.185.

Basavegowda N, Patra J K, Baek K H. (2020). Essential oils and mono/bi/tri-metallic nanocomposites as alternative sources of antimicrobial agents to combat multidrug-resistant pathogenic microorganisms: an overview. Molecules. 25: 24.

Bassole I H N, Ouattara A S, Nebie R, Ouattara C A T, Kabore Z I, Traore S A. (2003). Chemical composition and antibacterial activities of the essential oils of *Lippia chevalieri* and *Lippia multiflora* from Burkina Faso. Phytochemistry, 62 : 209–212.

Benkherara S, Bordjiba O, Boutlelis Djahra A. (2011). Etude de l'activité antibactérienne des huiles essentielles de la Sauge officinale : *Salvia officinalis* L. sur quelques entérobactéries pathogènes. Université Badji Mokhtar, 23 :72-80.

Bilia A R, Guccione C, Isacchi B, Righeschi C . (2014). Essential oils loaded in nanosystems: a developing strategy for a successful therapeutic approach. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 6 : 1-14.

Bisson-Bouteillez C. (2009). *Desulfovibrio* spp. dans la maladie parodontale : Interactions avec les cellules épithéliales KB et activité de l'amoxicilline libre ou complexée sur ces formes extracellulaires et intracellulaires. Sciences agricoles. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré Nancy-1. 188.

Boukhatem M N, Ferhat M A, Kameli A, Saidi F, Taibi H, Djamel T. (2014). Valorisation de l'essence aromatique du Thym (*Thymus vulgaris* L.) en aromathérapie anti-infectieuse [Potential application of Thyme (*Thymus vulgaris* L.) essential oil as antibacterial drug in aromatherapy]. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 8 : 1418-1431.

Bousbia N. (2011). Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires. Thèse de doctorat. L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique.176.

-C-

Capelezzo A P, Cassol Mohr L, Muneron de Mello J M, Fiori M A. (2018). β -Cyclodextrins as Encapsulating Agents of Essential Oils. *Cyclodextrin - A Versatile Ingredient*, 73568: 170-200.

Chaieb K, Zmantar T, Ksouri R, Hajlaoui H, Mahdouani K, Abdelly C, Bakhrouf A. (2007). Antioxidant properties of the essential oil of *Eugenia caryophyllata* and its antifungal activity against a large number of clinical *Candida* species. *Journal Compilation*, 50 : 403–406.

Challa R, Ahuja A, Al Ji, Khar R K. (2005). Cyclodextrins in drug delivery: an updated review., *Hamdard University, India New Delhi* , 6(2) : 329-357.

Chouitah O. (2011-2012). Composition chimique et activité antibactérienne des huiles essentielles des feuilles de *Glycyrrhiza glabra*. Université d'Oran.143.

Christen B et Kaufmann P. (2002). Recent Extraction Techniques for Natural. *Phytochemical Analysis*, 13 : 105–113.

Ciobanu A, Landy D, Fourmentin S. (2013). Complexation efficiency of cyclodextrins for volatile flavor compounds. *Food Research International*, 53 : 110–114.

Crini G, Morcellet M, Morin N. (2001). Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/ substrat. *L'actualité Chimique*, : 18-25.

-D-

Decock G, Fourmentin S, Surpateanu G G, Landy D, Decock P, Surpateanu G. (2006). Experimental and Theoretical Study on the Inclusion Compounds of Aroma Components with β -Cyclodextrins. *Supramolecular Chemistry*, 18(6) : 477-482.

Del Val E M M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*. 39: 1033–1046.

Delogu G, Juliano C C A, Usai M. (2015). *Thymus catharinae* Camarda essential oil: β -cyclodextrin inclusion complexes, evaluation of antimicrobial activity. *Natural Product Research*, : 1478-6419.

Demirel M, Yurtdas G, Genc L. (2011). Inclusion complexes of ketoconazole with beta-cyclodextrin: physicochemical characterization and in vitro dissolution behaviour of its vaginal suppositories. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 70 : 437–445.

Djihane B. (2018). Evaluation de l'activité biologique de l'huile essentielle d'une plante endémique *Hélichrysum italicum* (Roth) G. DON. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1. 130.

Duchene D. (2011). Cyclodextrins and their inclusion complexes. Erem Bilensoy et John Wiley & Sons.1-18.

-E-

Ellouze F, Ben Amar N, Deratani A. (2011). Les cyclodextrines a large cycle : synthèse, purification et applications. *C. R. Chimie*, 14 : 967–971.

Estrada-Cano C, Castro M A A, Muñoz-Castellanos L, Amaya-Olivas N, García-Triana A, Hernández-Ochoa L. (2017). antifungal activity of microcapsulated clove (*eugenia caryophyllata*) and mexican oregano (*lippia berlandieri*) essential oils against *fusarium oxysporum*. *Journal of Microbial & Biochemical Technology*,10 : 1948-5948.

-G-

Ghouati Y, Belaiche T, Ouhssine M , Ali Amechrrouq A, Tahiri A, Chakir S. (2012). Composition chimique et activité antibactérienne de l'huile. *Ecole Nationale d'Agriculture de Meknès*, 151 : 25-34.

Godefroot M, Sandra P, Verzele M. (1981). New method for quantitative essential oil analysis. *Journal of Chromatography*, 203 : 325-335.

-H-

Haloci H, Toska V, Shkreli R, Goci E, Vertuani S, Manfredini S. (2014). Encapsulation of *Satureja montana* essential oil in β -cyclodextrin. *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 80 : 147–153.

Hamdani I, Chikri M, Fethi F, Salhi A, Bouyanzer A, Zarrouk A, Hammouti B, Costa J, Desjobert J M. (2017). Essential oil *Mentha Suaveolens* L : Chemical composition, anticorrosive properties on mild steel in 0.5 M H_2SO_4 and chemometric approach. *Journal of materials and*, 8 : 526-538.

Hamedo H A. (2015). Activity of *Cinnamomum zeylanicum* essential oil and ethanolic extract against extended-spectrum β -lactamase-producing bacteria. *African Journal of Biotechnology*, 14 : 292-297.

Haobin H, Xudong Z, Huaisheng H, Yan L. (2009). Chemical Compositions and Antimicrobial Activities of Essential Oils. College of Chemistry and Chemical Engineering, Longdong University, Qingyang 745000, P. R. China, 32 : 699-710.

Hedges A R. (1998) . Industrial Applications of Cyclodextrins. Chem. Rev, 98 :2035-2044.

-I-

Imelouane B, Amhamdi H, Wathelet J P, Ankit M, Khedid K, El Bachiri A. (2009). Chemical composition and antimicrobial activity of essential. International Journal of Agriculture and Biologie, 11 : 205–208.

-J-

Jiao H, Goh S H ,Valiyaveetil S. (2001). Inclusion complexes of poly(neopentyl glycol sebacate) with cyclodextrins. Macromolecules, 34 : 8138-8142.

Jouault S. (2012). La qualité des huiles essentielles et son influence sur leur efficacité et sur leur toxicité. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine.147

-K-

Kfoury M. (2015). Préparation, caractérisation physicochimique et évaluation des propriétés biologiques de complexes d'inclusion à base de cyclodextrines : applications à des principes actifs de type phénylpropanoïdes. Thèse de Doctorat. L'université du Littoral – Cote d'Opale et L'université libanaise.226.

Kfoury M, Auezova L, Greige-Gerges H, Fourmentin S. (2018).Encapsulation in cyclodextrins to widen the applications of essential oils. Environmental Chemistry Letters.17: 129-143.

Kfoury M, Hadaruga N G, Hadaruga D I, Fourmentin S. (2016). Cyclodextrins as encapsulation material for flavors and aroma. Elsevier Inc,128-192.

Kokoska L, Havlik J, Valterona I, Sovova H, Sajfrtova M, Jankovska I. (2008). Comparison of chemical composition and antibacterial activity of *Nigella sativa* seed essential oils obtained by different extraction methods. Journal of Food Protection, 71 : 2475–2480.

-L-

Laib I. (2012). Etude des activités antioxydante et antifongique de l'huile essentielle des fleurs sèches de *Lavandula officinalis* : application aux moisissures légumes secs. Nature & Technologie, (7) :44-52.

Landy D, Fourmentin S, Salome M, Surpateanu G. (2000). Analytical improvement in measuring formation constants of inclusion complexes between β -cyclodextrin and phenolic compounds. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 38 : 187–198.

Landy D, Mallard I, Ponchel A, Monflier E, Fourmentin S. (2012). Remediation technologies using cyclodextrins: an overview. Environ Chem Lett, 10 : 225–237.

Laura E. Hill, Carmen Gomes, T. Matthew Taylor. (2013). Characterization of β -cyclodextrin inclusion complexes containing essential oils (trans-cinnamaldehyde, eugenol,

cinnamon bark, and clove bud extracts) for antimicrobial delivery applications. Food Science and Technology , 51 : 86-93.

Locci E, Lai S, Piras A, Marongiu B, Lai A. (2004). C-CPMAS and ¹H-NMR study of the inclusion complexes of béta-cyclodextrin with carvacrol, thymol, and eugenol prepared in supercritical carbon dioxide. Chemistry & Biodiversity, 1 : 1354-1366.

Loftsson T, Duchene D. (2007). Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. International Journal of Pharmaceutics, 329 : 1–11.

Lossing F P. (1972). Free radicals by mass spectrometry. XLV. ionization potentials and heats of formation of C₃H₃, C₃H₅, and C₄H₇, radicals and ions¹. Canadian Journal of Chemistry, 50 : 3973-3981.

-M-

Mahboubi M et Haghi G. (2008). Antimicrobial activity and chemical composition of Mentha pulegium L. essential oil. Journal of Ethnopharmacology, 119 : 325–327.

Mahfouf N. Recherche sur les huiles essentielles: le cas de l'origan. AMR Control – Édition Française, 1 : 124-125.

McNair H M et Miller J M. (2009). Basic gaz chromatographie. A John Wiley and sons, INC Publication.26.

Mnayer D. (2014). Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse.157.

Naeem A, Abbas T, Mohsin Ali T, Hasnain A. (2018).Essential Oils: Brief Background and Uses.Annals of Short Reports, 1 : 1-4.

-O-

Özkan Y, Atay T, Dikmen N, Isimer A, Aboul-Enein H Y. (2000). Improvement of water solubility and in vitro dissolution rate of gliclazide by complexation with b-cyclodextrin. Pharmaceutica Acta Helvetiae, 74 : 365–370.

-P-

Papajani V, Haloci E, Goci E, Shkreli R, Manfredini S. (2015). Evaluation of antifungal activity of Origanum Vulgare and Rosmarinus Officinalis essential oil before and after inclusion β-cyclodextrine. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 7 : 270-273.

Pellerin P.(1991). Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavor and perfume industry. Flavor and Perfume Industry, 16 : 37-39.

Piel G, Moutard S, Perly B, Henry de Hassonville S, Bertholet P, Barillaro V, Piette M, Delattre L, Evrard B. (2004). Comparison of two methods currently used to determine the

interaction between cyclodextrins and drugs: phase solubility diagrams and NMR spectroscopy. *J. Drug Del. Science. Technologie*, 1 : 87-91.

-R-

Rajput K N, Patel K C, Trivedi U B. (2016). β -Cyclodextrin Production by Cyclodextrin Glucanotransferase from an Alkaliphile Microbacterium terrae KNR 9 Using Different Starch Substrates.. *Biotechnology Research International*, 2034359.

Ribeiro-Santos R, Andrade M, Sanches-Silva A. (2017). Application of encapsulated essential oils as antimicrobial agents in food packaging. *Food Science*, 14 : 78–84.

-S-

Sá Couto A, Salústio P, Cabral-Marques H. (2014). Cyclodextrins. Springer International Publishing Switzerland, 1-36.

Saad N Y, Muller C D, Lobstein A. (2013). Major bioactivities and mechanism of action of essential oils and their components. *Flavour and Fragrance Journal*, 28 : 269–279.

Sadgrove N, Greatrex B, Jones G L. (2015) α -Cyclodextrin encapsulation enhances antimicrobial activity of cineole-rich essential oils from Australian species of *Prostanthera* (Lamiaceae). *Natural Volatiles & Essential Oils*, 2 : 30-38.

Sauceau M, Rodier E, Fages J. (2008). Preparation of inclusion complex of piroxicam with cyclodextrin by using supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, Elsevier, 47 : 326-332.

Schneider H J, Hacket F, Rüdiger V. (1998). NMR Studies of Cyclodextrins and Cyclodextrin Complexes. *Chemical Reviews*, 98 : 1755-1785.

Sebaaly C. (2016). Préparation à petite et grande échelle des liposomes encapsulant l'huile. Thèse de Doctorat .L'université Claude Bernard Lyon1.247.

Shahwar D, Ur-Rehman S, Ahmad N, Ullah S, Asam Raza M. (2010). Antioxidant activities of the selected plants from the. *African Journal of Biotechnology*, 9 : 1086-1096.

Sharifi-Rad J, Ezzat S M, El Bishbishy M H, Mnayer D, Sharopov F, Kılıç C S, Neagu M, Constantin C, Sharifi-Rad M, Atanassova M, Nicola S, Pignata G, Salhi B, Fokou P V T, Martins N. (2020). Rosmarinus plants: Key farm concepts towards food applications. *John Wiley & Sons, Ltd*, 34 (5): 1-45.

Singh M, Sharma R, Banerjee U C. (2002). Biotechnology applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances*, 20 : 341–359.

Soulimani N et Soualeh R. (2016). Plant essential oils and volatile organic compounds: roles and interests. *Université de Lorraine, Campus de Bridoux*, 14: 44-57.

Southwell I A, Hayes A J, Markham J, Leach D N. (1993).Search for optimally bioactive Australian tea tree oil. The National Agricultural Library, 344 : 256-265.

Sun X, Su Sui, Ference C, Zhang Y, Sun S, Zhou N, Zhu W,Zhou K. (2014).Antimicrobial and mechanical properties of β -cyclodextrin inclusion. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 62 : 8914–8918.

Svoboda K, Brooker J D, Zrustova J. (2006). Antibacterial and Antioxidant Properties of Essential Oils: Their Potential Applications in the Food Industries.Scottish Agricultural College, 709: 35-43.

Szejtli J. (1988). Cyclodextrin technology. Springer Science and Business Media. 9401577978, 9789401577977: 450.

Szejtli J.(1998). Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. Cyclolab. 98(5): 1743-1753.

Szejtli J. (1988). Cyclodextrins and their inclusions complexes. Académiai Kiadó,Budapest, 34(11): 296.

-T-

Tao F, Hill L E, Peng Y, Gomes C L. (2014). Synthesis and characterization of β -cyclodextrin inclusion complexes. Food Science and Technology, 59 : 247-255.

-V-

Valentino J S et Quanren H. (2008).Cyclodextrins. Université du Kansas, Lawrence, Kansas 66047, Etats-Unis, 36 (1) : 30-42.

Viljoen A et Kamatou G P P. (2009).A review of the application and pharmacological properties of α -Bisabolol and α -Bisabolol-Rich oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, 87 : 1–7.

Vishwakarma G S, Gautam N, Nagendra Babu J, Mittal S, Jaitak V. (2016). Polymeric Encapsulates of Essential Oils and Their Constituents: A Review of Preparation Techniques, Characterization, and Sustainable Release Mechanisms. 56(4): 1558-3724.

Viuda-Martos M, Ruiz-Navajas Y, Fernandez-Lopez J, Perez-Alvarez J A. (2008).Antibacterial activity of different essential oils obtained from. International Journal of Food Science and Technology, 43:526–531.

-W-

Wadhwa G, Kumar S, Chhabra L,Mahant M, Rao R. (2017). Essential oil–cyclodextrin complexes: an updated review. J Incl Phenom Macrocycl Chem, 89(1): 39–58.

Wang C X et Chen Sh L. (2005). Aromachology and its Application in the Textile Field. Fibres et Textiles in Eastern Europe, 13: 41-44.

-Y-

Yadav V, Kumar S, Dutt B, Choudhary M, Budhwar V. (2018). Cyclodextrin complexes: an approach to improve the physicochemical properties of drugs and applications of cyclodextrin complexes. Asian Journal of Pharmaceutics, 12: 394- 409.

-Z-

Zafar N, Fessi H, Elaissari A. (2013). Cyclodextrin containing biodegradable particles: From preparation to drug delivery applications. International Journal of Pharmaceutics, 461: 351-366.

Zaïbet W. Composition chimique et activité biologique des huiles essentielles de *Daucus aureus* (Desf) et de *Reutera lutea* (Desf.) Maire, et leur application comme agents antimicrobiens dans le polyéthylène basse densité (PEBD). Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif-1.119

Résumé

Ce travail s'intéresse à une étude bibliographique du pouvoir antimicrobien des complexes d'inclusion des huiles essentielles extraites à partir des plantes aromatiques encapsulées avec la cyclodextrine. La première partie de ce manuscrit met en évidence la composition chimique des HEs, leurs propriétés physico-chimiques, leurs différentes méthodes d'extraction et leurs techniques d'analyse, ainsi leurs divers domaines d'application. Dans la deuxième partie, on s'est intéressé à l'étude globale sur les cyclodextrines, leur structure et leurs propriétés, leurs domaines d'application, ainsi sur les complexes d'inclusion de CD /molécule invitée et leurs diverses techniques de préparation et d'analyse. L'utilisation des HEs est limitée en raison de leur faible solubilité aqueuse, volatilité et sensibilité à la lumière, on réalise leur encapsulation avec la CD, afin de contrôler la libération des molécules volatiles pour qu'on puisse les utiliser comme des agents antimicrobiens. La troisième et la dernière partie de ce travail s'est orientée vers l'évaluation de l'activité antimicrobienne des complexes d'inclusion HE/CD, les principales méthodes utilisées, et l'effet d'encapsulation avec la CD sur l'activité antimicrobienne des HEs.

Mots clés: huiles essentielles, cyclodextrine, complexes d'inclusion, activité antimicrobienne.

Abstract:

This work focuses on a bibliographical study of the antimicrobial power of inclusion complexes of essential oils extracted from aromatic plants encapsulated with cyclodextrin. The first part of this manuscript highlights the chemical composition of EOs, their physico-chemical properties, their different extraction methods and analysis techniques, as well as their various fields of application. In the second part, we are interested in the global study of cyclodextrins, their structure and properties, their fields of application, as well as the CD inclusion complexes / guest molecule and their various preparation and analysis techniques. The use of EOs is limited due to their low aqueous solubility, volatility and sensitivity to light, their encapsulation with CD is carried out in order to control the release of volatile molecules so that they can be used as antimicrobial agents. The third and last part of this work was oriented towards the evaluation of the antimicrobial activity of EO/CD inclusion complexes, the main methods used, and the effect of encapsulation with CD on the antimicrobial activity of HEs.

Key words: Essential oils, cyclodextrin, inclusion complexes, antimicrobial activity.