



UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA-1

Faculté des sciences

Département de chimie

MEMOIRE

En vu d'obtention

DU DIPLOME DE MASTER EN

Chimie Des Produits Naturels

Par

AISSANI Wissam

NEDJARI Nadia



ETUDE ET EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE
DE L'HUILE ESSENTIELLE DE CANNELLE DE CEYLAN
(*CINNAMOMUM ZEYLANICUM*) IMMOBILISEE DANS UN
MATERIAU NATUREL (ARGILE)

Devant le jury composé de :

R.ZIANE

Présidente

Université Blida 1

A.EL HADJ

Examineur

Université Blida 1

S.SABOUR

Promoteur

Université Blida 1

Blida, septembre 2021

Remerciements

Avant tout, nous tenons à exprimer nos remerciements et notre profonde gratitude à Dieu qui nous a guidé tout au long de notre vie, qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour passer tous les moments difficiles, pour que nous puissions d'accomplir ce modeste travail.

*Nous tenons à adresser nos respectueux remerciements à notre promoteur **SMAÏN SABOUR**, qui n'a pas hésité à nous encadrer et nous suivre dans ce travail, de nous avoir permis de travailler sur un sujet très intéressant, qui nous a accordé de son temps malgré ses responsabilités. On le remercie pour la confiance qu'il nous a témoignée, pour ses efforts, ses précieux conseils et aussi pour ses remarques successives qui nous ont permis d'améliorer les différentes versions de ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent aux membres de jury : à madame **ZIANE RANIA** qui nous a fait l'honneur de présider le jury et de participer à l'évaluation de notre travail. A monsieur **ABDALLAH EL HADJ**, pour l'aide qu'il a porté à notre travail, ainsi pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.*

*Nous tenons à remercier profondément **Mme LILA** pour l'aide qu'elle nous a apporté au sein de laboratoire.*

Enfin, nous remercions tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin, que ce soit par leur amitié, leurs conseils et leur soutien moral, qu'ils trouvent dans ces quelques lignes l'expression de nos remerciements les plus vifs.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail :

Aux êtres les plus chères : mes parents

- ✓ *A mon père : à mon plus haut exemple et mon modèle de persévérance pour aller toujours de l'avant et ne jamais baisser les bras. Pour son labeur pour moi , pour tous ses sacrifices.*
- ✓ *A ma mère : A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse.*
- ✓ *A mon chère frère Mohamed*
- ✓ *A ma chère soeur Amel*
- ✓ *A ma chère cousine Samia , pour son aide et ses encouragements.*
- ✓ *A ma chère binôme et amie d'une vie Wissam, pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet*
- ✓ *A tous mes amis, qui m'ont accordé leur soutien dans les instants les plus difficiles, je ne saurais point les remercier comme il se doit.*

Nadia

Dédicaces

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux

Tout d'abord je tiens à remercier le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour arriver à ce stade afin de réaliser ce modeste travail que je dédie :

A la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie ma mère , qui m'a appris à aimer le travail et le comportement pour son amour infini et sa bienveillance jour et nuit, qui m'a apporté son appui durant toutes mes années d'étude, pour son sacrifice et soutien qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.

♥Merci maman ♥

*A mon Adorable père **Mohamed**, qui m'a appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, pour son sacrifice ses conseils et ses encouragements.*

« Que dieu les garde et les protège »

*A mon **mari** qui m'a beaucoup encouragée tout au long de ce travail. Merci d'avoir montré beaucoup de patience avec moi durant les moments les plus stressants, merci pour ta fidélité et ta gentillesse.*

*A Mes Frères surtout **Amine**, à mes sœurs*

A mon grand-père et ma grand-mère , à mes oncles.

*A ma chérie **Nedjari nadia**, mon binôme, j'ai partagée avec elle les joies et les difficultés au suivi de notre travail.*

A mes meilleures amies partout, vous êtes mes bons amies qui ne peuvent que jamais oublier.

*A toute les étudiantes de promotion 2^{ème} Master **CPN**.*

RESUME

Les substances d'origine naturelle, et plus précisément les huiles essentielles ont attiré de plus en plus l'intérêt des chercheurs au cours de la dernière décennie, cet intérêt est traduit par leur utilisation intense dans différents domaines notamment dans l'industrie alimentaire et cosmétique.

Dans le cadre de l'évaluation des activités biologiques de cette ressource végétale, on a étudié l'immobilisation de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* sur un adsorbant naturel très abondant (l'argile de type montmorillonite).

Les résultats obtenus par les techniques utilisées (la réfractométrie et IR), ont montré une faible adsorption de l'huile essentielle de C.Z sur le matériau argileux étudié. Cette faible adsorption peut être causée par le phénomène d'adsorption compétitive entre le solvant (éthanol) et l'huile de CZ.

L'évaluation de l'activité antioxydante de l'huile de CZ, a été effectuée à l'aide du test de DPPH. Les résultats trouvés montrent que cette huile possède une activité antioxydante très importante (IC₅₀=4 mg/ml) comparable à celle de la molécule de référence (acide ascorbique) (IC₅₀=13 mg/ml).

Mots clés : *cinnamomum zeylanicum*, huile essentielle, argile, montmorillonite, adsorption, activité antioxydante

ABSTRACT

Substances of natural origin, and more specifically essential oils, have attracted increasing interest from researchers over the last decade, and this interest is reflected in their intense use in various fields, particularly in the food and cosmetics industry.

Within the framework of the evaluation of the biologicals activities of this plant resource, the immobilisation of the essential oil of *cinnamomum zeylanicum* on a very abundant natural adsorbent (montmorillonite clay) was studied.

The results obtained by the techniques used (refractometry and IR), showed a weak adsorption of the essential oil of C.Z on the studied clay material. This weak adsorption can be caused by the phenomenon of competitive adsorption between the solvent (ethanol) and the CZ oil.

The evaluation of the antioxidant activity of CZ oil was carried out using the DPPH test. The results found show that this oil has a very high antioxidant activity (IC₅₀=4 mg/ml) comparable to that of the reference molecule (ascorbic acid) (IC₅₀=13 mg/ml).

Keys words: *cinnamomum zeylanicum*, essential oil, clay, montmorillonite, adsorption, antioxidant activity

ملخص

جذبت المواد ذات الأصل الطبيعي ، وبالأخص الزيوت الأساسية ، اهتمامًا متزايدًا من الباحثين على مدار العقد الماضي ، وينعكس هذا الاهتمام في استخدامها المكثف في مختلف المجالات ، لا سيما في صناعة الأغذية ومستحضرات التجميل.

و في إطار تقييم الأنشطة البيولوجية لهذا المورد النباتي ، تمت دراسة تثبيت زيت القرفة العطري سيناموم زيلانيكوم) على مادة ماصة طبيعية وفيرة جدًا (طين مونتوريلونيت).

و أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التقنيات المستخدمة (قياس الانكسار والأشعة تحت الحمراء) امتزاز ضعيف للزيت الأساسي على المادة الطينية المدروسة. يمكن أن يحدث هذا الامتصاص الضعيف بسبب ظاهرة الامتصاص التنافسي بين المذيب (الإيثانول) وزيت قشرة القرفة (سيناموم زيلانيكوم).

تم إجراء تقييم النشاط المضاد للأكسدة لزيوت قشرة القرفة باستخدام اختبار DPPH. أظهرت النتائج التي تم العثور عليها أن هذا الزيت له نشاط مضاد للأكسدة مهم جدًا ($IC_{50} = 4$ مجم / مل) يضاها ذلك الموجود في الجزء المرجعي (حمض الأسكوربيك) ($IC_{50} = 13$ مجم / مل).

الكلمات المفتاحية: سيناموم زيلانيكوم ، زيت عطري ، طين ، مونتوريلونيت ، امتصاص ، نشاط مضاد للأكسدة

SOMMAIRE

RESUME

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

GLOSSAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS

CHAPITRE I.....	3
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I. 1 Généralités sur l'huile essentielle d'écorce de cannelle :.....	4
I. 1. 1 Bref historique sur la cannelle de Ceylan:	4
I. 1. 2 Dénominations internationales:	4
I. 1. 3 Taxonomie.....	5
I. 1. 4 Description du cannelier de Ceylan :.....	6
I. 1. 4. 1 Feuilles de cannelle :	6
I. 1. 4. 2 Fleurs de cannelle	7
I. 1. 4. 3 Fruits de cannelle.....	8
I. 1. 4. 4 Ecorce de cannelle	8
I. 1. 5 Répartition et culture de la cannelle	9
I. 1. 6 Récolte de la cannelle	9
I. 1. 7 Définition de l'huile essentielle.....	10
I. 1. 8 propriétés de l'huile essentielle d'écorce de <i>C.Zeylanicum</i>	10
I. 1. 8. 1 Caractéristiques organoleptiques	10
I. 1. 8. 2 Propriétés physico-chimiques	11
I. 1. 9 Méthodes d'extraction de l'huile essentielle d'écorce de CZ	11
I. 1. 9. 1 Hydrodistillation	11
I. 1. 9. 2 Entraînement à la vapeur	12
I. 1. 9. 3 Hydrodiffusion	13
I. 1. 9. 4 Extraction par soxhlet	13
I. 1. 9. 5 Extraction par trichlorotrifluoroéthane	14

I. 1. 9. 6	Extraction assistée par ultrason (UAE)	15
I. 1. 9. 7	Extraction assistée par micro-onde	15
I. 1. 9. 8	Extraction par des solvants supercritiques	15
I. 1. 10	Facteurs influençant les caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan	16
I. 1. 10. 1	Qualité d'écorce	16
I. 1. 10. 2	Lieu et période de récolte	17
I. 1. 10. 3	Processus d'extraction	17
a)	Choix de la méthode d'extraction	17
b)	Durée d'extraction	18
c)	Choix du solvant	18
I. 1. 11	Composition d'huile essentielle d'écorce de <i>c. zeylanicum</i>	18
I. 1. 12	Activités biologiques de l'huile essentielle de <i>c. zeylanicum</i>	22
I. 1. 12. 1	Activité antimicrobienne	23
I. 1. 12. 2	Activité anti-oxydante	27
I. 1. 12. 3	Activité anti-diabétique	28
I. 1. 12. 4	Activité anticancéreuse	29
I. 1. 12. 5	Activité antidépressive et anxiolytique	30
I. 1. 12. 6	Activité insecticide	30
I. 1. 12. 7	Activité anti-inflammatoire :	31
I. 2	Argile et adsorption	32
I. 2. 1	Introduction	32
I. 2. 2	Généralités sur les argiles	33
I. 2. 3	Structure cristalline des argiles	33
I. 2. 3. 1	Couches de tétraèdres(T)	33
I. 2. 3. 2	Couches d'octaèdres (O)	34
I. 2. 4	Classification des argiles	34
I. 2. 4. 1	Famille de type 1/1 : minéraux à 7Å	35
I. 2. 4. 2	Famille de type 2/1 : minéraux à 10Å	35
I. 2. 4. 3	Famille de type 2/1/1 : minéraux à 14Å	35
I. 2. 5	Montmorillonite	37

I. 2. 5. 1	Structure de la montmorillonite	37
I. 2. 6	Propriétés caractéristiques de la montmorillonite	38
I. 2. 6. 1	Capacité d'échange cationique (CEC)	38
I. 2. 6. 2	L'Hydratation et le gonflement	39
I. 2. 6. 3	Capacité d'adsorption :	39
I. 2. 7	Adsorption:	40
I. 2. 7. 1	Définition de l'adsorption	40
I. 2. 8	Types d'adsorption	41
I. 2. 8. 1	Adsorption physique	41
I. 2. 8. 2	Adsorption chimique	41
I. 2. 9	Mécanisme d'adsorption.....	41
I. 2. 9. 1	Transfert de la matière externe (diffusion externe) :	43
I. 2. 9. 2	Transfert de masse interne macroporeux	43
I. 2. 9. 3	Transfert de masse microporeux	43
I. 2. 9. 4	Diffusion de la surface	43
I. 2. 10	Isothermes d'adsorption:	44
I. 2. 11	Modélisation d'isotherme d'adsorption	45
I. 2. 11. 1	Modèle de Langmuir	45
I. 2. 11. 2	Modèle de Freundlich	47
CHAPITRE II	49
MATERIELS ET METHODES	49
II. 1	Matières premières :	50
II. 1. 1	L'huile essentielle d'écorce de <i>Cinnamomum zeylanicum</i> :	50
II. 1. 2	L'argile de type montmorillonite :	50
II. 1. 2. 1	Site de prélèvement de l'argile:.....	50
II. 2	Caractérisation de l'huile essentielle de <i>C. Zeylanicum</i> :	52
II. 2. 1	Détermination des indices physico-chimiques:	52
II. 2. 1. 1	Propriétés chimique de l'huile essentielle :	52
a)	Indice d'acide :.....	52
b)	Indice de saponification :	53
c)	Indice de peroxyde :	55

II. 2. 1. 2 Propriétés physiques de l'huile essentielle :	56
a) Densité relative :	56
II. 3 Procédé d'adsorption d'huile essentielle de C.Z sur l'argile :	58
II. 3. 1 Choix du solvant :	58
II. 3. 2 Courbe d'étalonnage:	59
II. 4 Étude cinétique de la libération de l'huile essentielle (désorption) :	60
II. 5 Analyse par infrarouge IFTR de l'huile essentielle de <i>C. Zeylanicum</i> :	60
II. 6 Détermination du pouvoir antioxydant des huiles essentielles de <i>C. Zeylanicum</i> :	61
II. 6. 1 piégeage du radical DPPH•	61
II. 7 Détermination de l'activité antioxydante de l'huile essentielle de C.Z encapsulée dans l'argile	63
II. 7. 1 calcul des pourcentages d'inhibition	64
II. 7. 2 Détermination de IC50.	64
CHAPITRE III	65
RESULTATS ET DISCUSSIONS	65
III. 1 Caractérisation physicochimique	66
III. 1. 1 Discussion	67
III. 2 Procédé d'adsorption	68
III. 2. 1 Courbe d'étalonnage	68
III. 2. 2 Discussion	70
III. 2. 2. 1 L'adsorbat	71
a) La composition de l'huile essentielle	71
b) Affinité vis-à-vis l'adsorbant	71
c) Solubilité dans le solvant	71
III. 2. 2. 2 L'adsorbant	72
a) Polarité de l'adsorbant	72
b) Quantité de l'adsorbant	72
c) Surface spécifique de l'adsorbant	72
III. 2. 2. 3 Nature de solvant	72
III. 2. 2. 4 Moyen d'analyse de la quantité adsorbée	73

III. 3 Etude cinétique de la désorption de l'huile essentielle de CZ	73
III. 4 Interprétation des spectres infra-rouge	73
III. 4. 1 Spectre infrarouge de la montmorillonite :	73
III. 4. 2 Spectre Infrarouge de l'huile essentielle de C.Zeylanicum	75
III. 4. 3 Spectre infrarouge d'huile essentielle adsorbée sur l'argile	76
III. 5 Etude de l'activité antioxydante de l'huile essentielle de <i>cinnamomum zeylanicum</i>	78
III. 6 Etude de l'activité antioxydante de l'huile essentielle adsorbée sur la Mont	80
CONCLUSION	82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	84
ANNEX	

LISTE DES FIGURES

Figure I .1:Arbre de cannelle	6
Figure I . 2:Feuilles de cannelle	7
Figure I .3:Fruit de <i>C .zylanicum</i>	8
Figure I .4: Ecorce de cannelle de Ceylan	8
Figure I . 5:Schéma d'un appareil d'hydrodistillation	12
Figure I . 6: schéma d'appareil soxhlet	13
Figure I .7:schéma d'un extracteur au CO2 supercritique.....	16
Figure I . 8:graphique représentant la quantité d'huile de cannelle extraite par deux méthodes d'extraction	17
Figure I .9:mécanisme d'action de l'huile essentielle de cinnamomum zeylanicum	25
Figure I .10:Microphotographie à balayage de <i>C.albicans</i> ATTC 10231, <i>C.albicans</i> ATTC 2091, <i>C.auris</i> NCPF 8971 respectivement (a,b,c cellules non traités) et (d,e,f cellules traités avec 0,03% d'huile essentielle de C.Z	26
Figure I .11:Représentation graphique comparative illustrant l'activité anticancéreuse de l'HE de CZ contres trois cellules cancéreuses	29
Figure I .12:Représentation des couches tétraédriques et octaédriques de l'argile ..	34
Figure I . 13: structures des minéraux argileux.....	36
Figure I . 14:Représentation schématique de la structure de la montmorillonite	38
Figure I . 15:schéma descriptif de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide [107].....	40
Figure I . 16:structure poreuse d'un adsorbant	42
Figure I . 17:mécanisme du transport d'un adsorbat vers les sites de l'adsorbant ...	42
Figure I . 18:Représentation graphique d'isothermes d'adsorptions.....	45
Figure II .1: localisation de la commune Maghnia dans la wilaya de Tlemcen en Algérie.....	51
Figure II . 2 : pycnomètre remplie par l'huile de C.Z et par l'eau distillé.....	57
Figure II . 3: un réfractomètre	59
Figure II . 4: appareil spectrophotomètre IRTF	61
Figure II .5: mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH	62
Figure II .6 :Courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'indice de réfraction de l'huile essentielle d'écorce de cannelle en fonction de sa concentration.....	69
Figure II .7: spectre infrarouge de montmorillonite (inibution %en fonction de nombre d'onde Cm-1)	74
Figure II .8:spectre infrarouge de l'huile essentielle de C.Z.....	75
Figure II .9 : spectre infrarouge de l'éthanol	76

Figure II . 10: spectre infrarouge regroupant les quatre spectres des échantillons (huile, argile, éthanol, huile+argile)	77
Figure II . 11: Profil d'activité antioxydante de l'huile essentielle de C.Z	79
Figure II .12: Profil d'activité antioxydante de l'acide ascorbique.....	79

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I .1:dénomination internationale de cannelle de ceylan	4
Tableau I . 2:Constituants chimiques de l'huile essentielle d'écorce de <i>cinnamomum zeylanicum</i> cultivée en Sri Lanka	19
Tableau I . 3:Abondances relatives des trois classes des composés présentes dans l'huile essentielle de C.Z	21
Tableau I .4: Activité antibactérienne de l'huile essentielle de <i>cinnamomum zeylanicum</i>	23
Tableau I .5: Activité antifongique de l'huile essentielle d'écorce de C.Z contre <i>C.albicans</i> et <i>C.auris</i>	25
Tableau I .6: l'activité inhibitrice de l' α -glucosidase de l'huile essentielle de <i>cinnamomum zeylanicum</i>	28
Tableau I . 7: classification des principaux groupes des minéraux argileux et leurs espèces selon Ouahida	35
Tableau II .1 : Analyse chimique de l'argile utilisée (% en poids)	51
Tableau II .2 :les caractères physicochimiques de l'huile essentielle de CZ	66
Tableau II .3: variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration.....	68
Tableau II .4: les mesures de l'indice de réfraction pendant la désorption	73

GLOSSAIRE

CMI : la plus petite concentration d'agent antimicrobien nécessaire pour inhiber la croissance d'une bactérie

CMB : la plus petite concentration d'agent antimicrobien qui provoque la mort d'une bactérie

Perméabilité membranaire : propriété d'une membrane, ne laissant passer que certaines substances

CMF : la plus petite concentration d'agent antimicrobien provoquant la mort d'un champignon

IC50 : c'est la concentration inhibitrice semi-maximale qui indique la concentration en inhibiteur provoquant 50% d'inhibition de 50% d'une fonction biologique

MTT : test colorométrique permet de quantifier les cellules vivantes par l'utilisation de "sel de térazolium", qu'est réduit par certains enzymes intracellulaires en "formazan" et la quantité de ce dernier est proportionnelle à la quantité des cellules vivantes.

HNSCC : carcinome épidermoïde de la tête et du cou : tumeur qui se produit dans la surface externe de la peau ou dans certains tissus de la région de la tête et du cou (la gorge , bouche , nez...)

LD50 : Dose d'insecticide nécessaire pour abattre 50% des Insectes

KD50 : Temp d'insecticide nécessaire pour abattre 50% des Insectes

Lipolysaccharides : des composés essentielles de la membrane externe des bactéries à gram négatif

LISTE DES ABREVIATIONS

% : Pourcentage

°C : Degré Celsius

C.Z : *cinnamomum zeylanicum*

EFS : Extraction par Fluide supercritique

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse

HE(s): Huile(s) essentielle(s)

mg : milligramme

m : mètre

mm : millimètre

H : heure

ml : millilitre

nm : nanomètre

C : concentration

R : rendement

IR : indice de réfraction

R² : coefficient de corrélation

Å : Ångström

CMI : concentration minimale inhibitrice

CMB : concentration minimale bactéricide

CMF : concentration minimale fongicide

LD50 :dose létale médian

KD50 :dose knockdown médiane

COV : composés organiques volatiles

v/v : 100 x volume de soluté/volume de solution

FTIR : Spectromètre Infrarouge A Transformée du Fourier

UV : ultraviolet

Mont : Montmorillonite

CEC : capacité d'échange cationique

abs : absorbance

DPPH : 2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl

I % : Pourcentage d'inhibition

IC50 : concentration inhibitrice de 50% des radicaux

d : densité relative

IA : Indice d'acide

IS : indice de saponification

IP : indice de peroxyde

INTRODUCTION

Les antioxydants sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique, permettant de protéger les cellules de l'organisme contre les radicaux libres (espèces réactives oxygénées, produites par l'organisme au cours des réactions métaboliques normales des cellules), qui sont fortement toxiques et responsables des dégâts cellulaires et tissulaires[1].

Actuellement, les antioxydants synthétiques ont trouvé une grande place dans l'industrie comme conservateurs et suppléments alimentaires. Leur toxicité et leurs effets carcinogènes restent un obstacle dans leur développement. Dans cette optique, plusieurs recherches ont été menées afin de découvrir de nouveaux antioxydants d'origine naturelle (huiles essentielles) moins toxiques que leurs homologues chimiques[1].

Les huiles essentielles sont considérées comme de puissants agents antioxydants naturels, cependant, leur application industrielle doit faire face à de nombreux problèmes liés à leur instabilité au stockage, à variabilité de leur composition, leur caractère hydrophobe (surtout dans le domaine agroalimentaire), leur volatilité et leur dégradation facile [2,3]. Plusieurs techniques ont été développées (adsorption, encapsulation) pour faire face aux problèmes cités ci-dessus.

L'adsorption de l'huile sur un support naturel très abondant dans la nature (l'argile), permet d'immobiliser les composés les plus volatils de l'huile essentielle, de les stabiliser et de les protéger (contre la lumière, l'oxygène et la température) ainsi que de contrôler leur libération dans un environnement approprié.

Le présent travail a pour objectif d'immobiliser l'huile essentielle de C.Z sur la montmorillonite et puis évaluer son activité antioxydante par une comparaison avec celle de l'huile libre.

Ce travail est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une synthèse bibliographique sur les huiles essentielles et

particulièrement sur l'huile de *cinnamomum zeylanicum*, les méthodes d'extractions, les activités biologiques de l'huile étudiée.

Les propriétés physico-chimiques (indice d'acide, Densité relative, l'indice de peroxyde, de saponification...), l'évaluation de l'activité antioxydante de l'huile de CZ, le protocole expérimentale de l'adsorption de l'huile de CZ sur l'argile, ainsi que les principaux calculs permettant d'exploiter les données expérimentales seront détaillés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre concerne la discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1 Généralités sur l'huile essentielle d'écorce de cannelle :

I. 1. 1 Bref historique sur la cannelle de Ceylan:

La cannelle est une épice connue depuis l'antiquité par ses valeurs médicinales, elle est utilisée anciennement par les cultures indiennes, chinoises, persanes et égyptiennes dans différents domaines : alimentaire (condiment et substance aromatique), parfumerie, médecine (désinfection des plaies) et coutumes religieuses (comme ingrédient botanique dans l'embaumement)[4,5].

La *Cinnamomum zeylanicum* est originaire du Sri Lanka [4]. Au début du 16^{ème} siècle, les Portugais étaient les premiers qui sont arrivés à découvrir la présence du cannelier au Sri Lanka, ce qui les motivait à envahir ce pays afin d'exploiter ce trésor naturel [6]. Au cours du 17^{ème} siècle, l'île est restée en domination des portugais jusqu'au 18^{ème} siècle, où les Néerlandais commençaient à cultiver la cannelle dans la plantation et d'imposer des lois sévères de son exportation, conduisant à une diminution importante de l'exportation de cette épice vers le monde [4,6]. Après son indépendance, le Sri Lanka continue d'être le principal fournisseur de cannelle de Ceylan dans le monde entier[4].

I. 1. 2 Dénominations internationales:

"*Cinnamomum zeylanicum*", une nomenclature taxonomique de cannelle , dérivée de l'ancien nom du Sri Lanka "Ceylan"[7].

Tableau I .1: dénomination internationale de cannelle de ceylan [8]

Synonymes taxonomiques	<i>Cinnamomum verum</i> , <i>Laurus cinnamomum</i> L [8]
Français	<i>cannelle de Ceylan, cannelle de Sri Lanka, cannelle vraie</i> [6]

Anglais	<i>cinnamon, Ceylon cinnamon, common cinnamon, Sri Lankan cinnamon, true et cinnamon</i> [6]
Arabe	<i>القرفة</i> [8]
Allemand	<i>Zimtrinde, Ceylonzimtrinde, echterZimt, echterKanel, Malabar-Zimt.</i> [8]
Espagnol	<i>canela, canelero de Ceilán.</i> [8]
Italien	<i>Alberodellacannella, cannella, cannella del Ceylan, lauroaromatico.</i> [8]
Malgache	<i>Hazomanitra (Sakalava), Hazokanelina</i> [8]

I. 1. 3 Taxonomie

La classification Botanique de *C. zeylanicum* est résumée dans les points suivants : [8]

- ❖ **Règne:** *Plantae*
- ❖ **Sous-règne:** *Tracheobionta*
- ❖ **Embranchement:** *Magnoliophyta*
- ❖ **Sous-embranchement:** *Magnoliophytina*
- ❖ **Classe:** *Magnoliopsida*
- ❖ **Sous-classe:** *Magnoliidae*
- ❖ **Ordre:** *Laurales*
- ❖ **Famille:** *Lauraceae*
- ❖ **Genre:** *Cinnamomum*

❖ **Espèce:** *Cinnamomum zeylanicum* Nees

I. 1. 4 Description du cannelier de Ceylan :

La cannelle de Ceylan appelée aussi « *cinnamon*», est fournie par le cannelier de Ceylan[9]. La *Cinnamomum zeylanicum* est un arbre de grande taille à tronc droit de 8 à 17mètres de hauteur[10], ses feuilles sont très branchues, toujours verts et parfumées[9]. Son écorce du tronc est rugueuse et épaisse, de couleur grisâtre à l'extérieur et brun rougeâtre à l'intérieur[10].

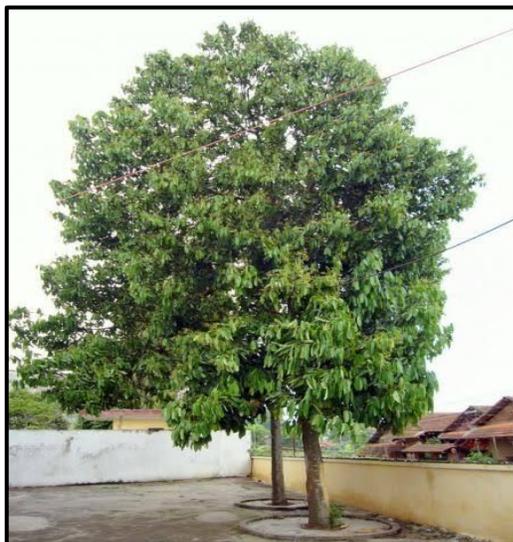


Figure I .1: Arbre de cannelle [9]

I. 1. 4. 1 Feuilles de cannelle :

Les feuilles de cannelle sont odorantes , pétiolées et de couleur vert brillante[9], elles mesurent 18cm de longueur et 7 cm de largeur[9]. La face supérieure de la feuille est verte foncée luisant et lisse alors que la face inférieure est verte claire et glabre[10]. Les jeunes feuilles sont teintées de rose, elles possèdent trois à cinq nervures longitudinales caractéristiques allant de la base à l'extrémité du limbe[10].

Ces limbes sont de forme oblongue, ovale, acuminé à l'extrémité[11]. Une fois broyées, ces feuilles dégagent une odeur forte[10,11].



Figure I . 2: Feuilles de cannelle [20]

I. 1. 1. 1 Fleurs de cannelle :

Les fleurs sont petites et régulières, blanches jaunâtres [8]. Elles se composent de 6 lobes arrondis, de 3 mm de diamètre[11]. Elles possèdent une odeur désagréable[11]. A leur base se trouvent deux petites bractées ovales et velues. Elles sont généralement plus longues que les feuilles[10]. Les fleurs de cannellier sont composés de deux verticilles :

-Le verticille interne est formé de trois pétales , velus et colorés [9] .

-Le verticille extérieur qui représente le calice (formé de trois des sépales) , colorées, épaisses et couvertes de poils sur les deux faces[9].



Figure I .3 : Fleurs de *cinnamomum zeylanicum*

I. 1. 4. 2 Fruits de cannelle

Le fruit de la cannelle est une baie [10], de couleur noire à pourpre, de diamètre de 1 à 2 cm, qui provient de panicules, chaque grappe port un seul fruit [9].



Figure I .3:Fruit de *C .zylanicum* [8]

I. 1. 1. 1 Ecorce de cannelle :

Les écorces de cannelle sont des bâtonnets enroulés sur eux-même et des tuyaux emboîtés[8,9], de 30 cm de longueur, et de 0,2 à 0,7 mm d'épaisseur[8], de couleur brune jaunâtre pâle, cassantes, d'une texture douce, facilement écrasées ou réduit en poudre. Elles ont un parfum agréable et un goût sucré et aromatique. Sa surface interne est plus foncée a brune. Parmi les parties de la cannelle, l'écorce représente la source principale de l'huile essentielle. Elle est généralement utilisée à des fins médicinales ou aromatisantes[6,12].



Figure I .4: Ecorce de cannelle de Ceylan [9]

I. 1. 5 Répartition et culture de la cannelle:

Le cannelier de Ceylan est endémique au Sri Lanka , mais il est répartie dans les régions tropicales et subtropicales du monde : de l'Amérique, Amérique centrale, Asie (Inde, Indonésie..), Océanie, Australie et l'Afrique (Madagascar ,Seychelle...)[14,15].

La *Cinnamomum zeylanicum* peut bien pousser dans un climat chaud et humide , à basse altitude de 500 m au dessus du niveau de la mer sous une température ambiante[6,14] et sur un sol enrichis en matières organiques, et bien drainé pour ne pas produire une écorce au goût amer[6,14]. Sa multiplication se fait à partir de graines ou de boutures de tiges, qui sont élevées en pépinières pendant 4 à 6 mois avant la plantation[14,17].

I. 1. 6 Récolte de la cannelle :

Les écorces de cannelles sont produits par le pelage des tiges centrales et tendres des canneliers de 3 à 4 ans. La récolte se fait facilement pendant la saison des pluies (septembre à novembre)[16,17]. Les tiges immatures sont négligées pour les laisser pousser à nouveau, les nouvelles pousses sont récoltés après 1 ans et demi de la récolte précédente[4].

Les morceaux d'écorce pelée sont enroulés, collectés et séchés pour former des piquants de 1 m de longueur et 1,25 cm de diamètre [14,18]. La qualité d'écorce de cannelle obtenue est basée sur différents paramètres : l'épaisseur , l'aspect , l'arôme, le saveur et la teneur en huile essentielle, des meilleures écorces contient de 0.9 à 2.3 % d'huile essentielle selon la variété [17].

I. 1. 7 Définition de l'huile essentielle

L'huile essentielle appelée aussi essence, le terme « huile » vient du fait qu'elle est hydrophobe et qu'elle peu solubiliser les graisses. Selon la huitième édition de la pharmacopée française une huile essentielle, appelée également essence ou huile volatile est définie comme étant un produit de composition généralement assez complète (structures organiques variées)[19]. Extraites de la plante grâce à des procédés physiques tels que l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur ou par expression à froid dans le cas des agrumes[20], les huiles essentielles sont responsables de l'odeur caractéristique de la plante et peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : les fleurs (bergamotier, tubéreuse..), mais aussi les feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier..) et bien que ce soit moins habituel dans des écorces (cannelier), les bois (bois de rose, santal..), les racines (vétier), les rhizomes (curcuma, gingembre..), les fruits (toutes épices, anis, badiane..), les graines (muscade..)[21].

Ces huiles essentielles présentent des bénéfices significatifs et incontestables dans divers secteurs économiques : l'industrie des parfums et cosmétiques, alimentaire , pharmaceutique et plus précisément la branche de l'aromathérapie [22].

I. 1. 8 propriétés de l'huile essentielle d'écorce de *Cinnamomum Zeylanicum* :

I. 1. 8. 1 Caractéristiques organoleptiques :

- Aspect : liquide limpide, huileux, de couleur jaune pâle à jaune foncé[23].
- Odeur : forte et épicé [23]
- Goût : piquant mais pas amer [23].

I. 1. 8. 2 Propriétés physico-chimiques :

- Densité : 1.010 à 1.030[24]
- Indice de réfraction : 1,555 à 1580 [24]
- pouvoir rotatoire: -2 à 0 (à 25 °C) [24]
- solubilité: soluble dans l'éthanol [24].

I. 1. 9 Méthodes d'extraction de l'huile essentielle d'écorce de CZ :

Il est rapporté que l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* constitue majoritairement des composés aromatiques volatiles de faible poids moléculaire[25], elle est extraite couramment par des techniques conventionnelles comme l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur, extraction par soxhlet...[26,27].

I. 1. 9. 1 Hydrodistillation :

C'est la méthode la plus populaire utilisée pour l'isolement des huiles essentielles, au cours de laquelle la matière première est mise en contact direct dans un alambic avec l'eau bouillante, cela conduit à l'éclatement des cellules et la libération facile de l'huile essentielle qui y est contenue, les composés volatiles de l'huile essentielle sont entraînés par la vapeur d'eau et puis ils sont récupérés sous forme de distillat hétérogène (Huile + eau) [28,29].

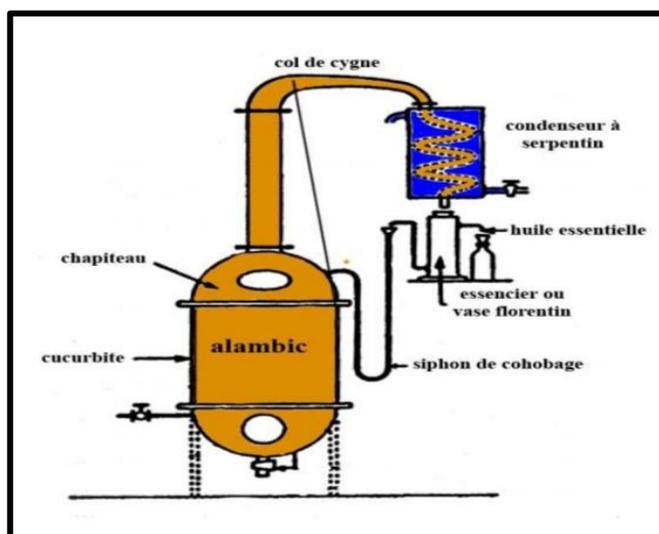


Figure I . 5:Schéma d'un appareil d'hydrodistillation [28]

L'étude réalisée en 2001 par Paranagma et al [29], basée sur l'extraction par la méthode d'hydrodistillation de l'écorce de cannelle de ceylan, montrait un rendement optimal (1.2%) en huile essentielle.

I. 1. 9. 2 Entraînement à la vapeur :

Le principe de cette méthode consiste à faire déposer la partie végétale sur des plaques perforées, placées sur un alambic rempli d'eau.

La vapeur d'eau traversant la matière végétale, éclate les cellules riches en huile essentielle et libère les molécules volatiles. La phase gazeuse chargée de molécules d'eau et les molécules aromatiques, est condensée lors de son passage dans un système de refroidissement, formant un condensat hétérogène (huile et eau). Un système de séparation basé sur la différence de densité du mélange (huile et eau) est utilisé afin de récupérer la phase huileuse[26,30].

L'importance donnée à cette technique d'extraction réside dans la rapidité et le faible coût de l'opération, ainsi que l'extraction par ce genre de montage est

considérée comme un procédé d'extraction vert. En effet, l'utilisation de l'eau comme un solvant d'extraction n'est pas nocif à l'environnement[31].

I. 1. 9. 3 Hydrodiffusion :

C'est une technique d'extraction récente, basée sur le même mode de fonctionnement que celui de l'entraînement à la vapeur. Le procédé d'extraction par cette technique, consiste à faire passer un courant de vapeur d'eau traversant la matrice végétale de haut vers le bas. Cette technique a l'avantage d'être simple et économique en terme de la durée de l'opération d'extraction et la consommation d'énergie réduite[26,30].

I. 1. 9. 4 Extraction par soxhlet :

C'est une technique d'extraction par solvant, basée sur une répétition successive des cycles d'extraction d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide. Le procédé d'extraction consiste à chauffer de manière continue le solvant extracteur, qui s'écoule après sa condensation sur la matière végétale contenue dans une cartouche. Le solvant s'enrichit donc progressivement en analytes solubles. Les substances extraites sont récupérées après l'évaporation du solvant [27].

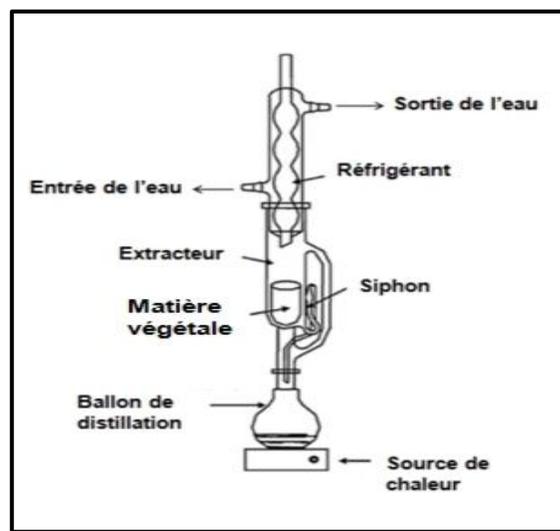


Figure I . 6: schéma d'appareil soxhlet [32]

Une étude réalisée par Wang et al [27] a prouvée que cette technique peut être employée pour l'obtention de l'huile de cannelle de Ceylan à l'aide de l'éthanol , pendant une durée de 5 à 10 heures[27].

I. 1. 9. 5 Extraction par trichlorotrifluoroéthane :

Il est rapporté que le trichlorotrifluoroéthane peut être considéré comme l'un des solvants efficaces pour l'extraction de l'huile essentielle d'écorce de *cinnamomum zeylanicum*, contenant des quantités importantes en cinnamaldéhyde (des teneurs allant à 85%)[33].

Cependant, ces procédures d'extraction, ont des inconvénients distincts :

- La nécessité de grandes quantités de solvants organiques toxiques, pouvant se retrouver sous forme de traces dans l'extrait final.
- Une longue durée d'extraction.
- Pertes ou dégradation des analytes cibles [25].

Conscients des problèmes liés à l'utilisation des solvants toxiques, les scientifiques ont concentré leurs efforts pour développer de nouvelles techniques d'extraction permettant de réduire ou de limiter l'utilisation de ces solvants, afin de réduire leur menace sur la santé humaine et stopper la dégradation de l'environnement.

Différentes techniques d'extraction sont actuellement utilisées dans l'extraction de l'huile essentielle d'écorce de *cinnamomum zeylanicum*, parmi lesquelles : l'extraction assistée par ultrason, l'extraction assistée par micro-onde, l'extraction par des solvants supercritiques[33,34] :

I. 1. 9. 6 Extraction assistée par ultrason (UAE) :

Le procédé d'extraction consiste à émerger la matrice végétale dans un bain à ultrasons, contenant de l'eau ou le solvant extracteur. Les ultrasons génèrent des vibrations mécaniques qui accélèrent la diffusion des molécules du solvant extracteur à l'intérieur du solide[30,33]. Généralement, cette technique est très intéressante pour l'extraction, puisqu'elle conduit à des rendements plus élevés[33].

I. 1. 9. 7 Extraction assistée par micro-onde :

Cette technique est basée sur le chauffage de la matrice solide présente dans le solvant par l'effet de l'énergie diffusée par des radiations micro-onde. Cette énergie absorbée par le solvant, favorise sa pénétration dans la matrice solide, facilite la rupture des cellules et augmente et accélère la libération des composés chimiques[30,32].

L'extraction assistée par micro-onde permet d'extraire l'huile essentielle d'écorce de cannelle avec un rendement variable de 0,05 à 0,47%[35].

I. 1. 9. 8 Extraction par des solvants supercritiques :

C'est une nouvelle technologie qui repose sur l'utilisation d'un solvant sous son état supercritique (un fluide qui a une masse volumique voisine de celle des liquides et une viscosité proche de celle des gaz, caractérisé par une température et pression particulières), cette technique possède un pouvoir d'extraction excellent[25].

Le dioxyde de carbone (CO_2) est considéré comme le meilleur extracteur pour les techniques d'extraction par fluide supercritique (EFS) : il est naturel, incolore, inodore et non-toxique. D'autres solvants sont impliqués dans l'EFS comme l'eau et l'éthanol [36,28].

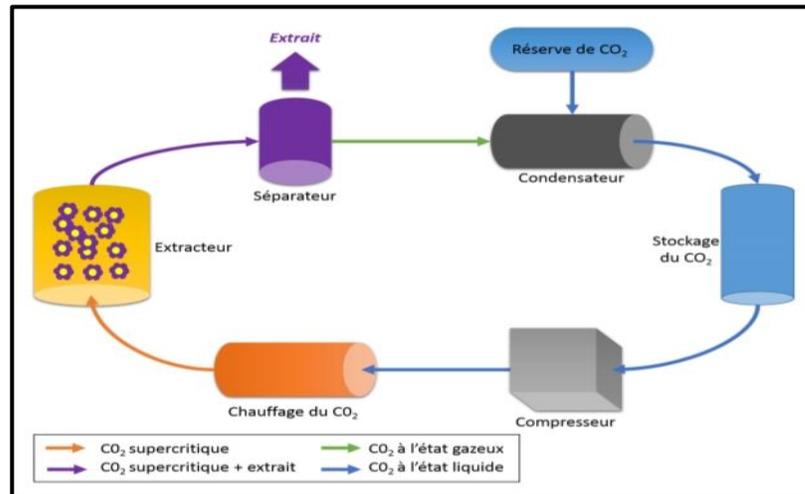


Figure I .7:schéma d'un extracteur au CO₂ supercritique[37]

Il est à révéler que l'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan peut être isolée par extraction par CO₂ supercritique ou par l'eau subcritique [14,15] : une étude est réalisée par Saleem et al[31] pour comparer les rendements d'extraction de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* extraite par plusieurs méthodes, ils ont constaté que l'EFS (CO₂) est la plus productive en terme d'extraction de l'HE avec un rendement de 1,6%[31]. De plus, l'extraction par eau subcritique peut fournir une huile de cannelle de qualité supérieure riche en composés phénoliques[38].

I. 1. 10 Facteurs influençant les caractéristiques physico-chimiques de l'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan :

La qualité de l'huile essentielle de cannelle peut être influencée par plusieurs paramètres en modifiant son rendement et sa composition chimique[40] :

I. 1. 10. 1 Qualité d'écorce :

Une meilleure qualité d'huile est obtenue si les écorces atteignent leur niveau de maturité[34] : l'huile de cannelle a un rendement en cinnamaldéhyde plus élevé

pour une écorce de six ans de croissance (76,4%) que par une écorce d'une année de croissance (33,95%)[41]

I. 1. 10. 2 Lieu et période de récolte :

Une meilleure récolte se fait :

- A partir des segments supérieurs et centraux que l'écorce entière[41].
- Au matin et lorsque les pousses prennent une couleur brune et les feuilles une couleur verte clair[42,16].

I. 1. 10. 3 Processus d'extraction :

a) Choix de la méthode d'extraction :

Une étude comparative entre deux méthodes d'extraction : distillation à la vapeur et extraction par soxhlet [27], a montré que la quantité d'huile essentielle d'écorce de *cinnamomum zeylanicum* extraite par soxhlet était plus importante que la quantité extraite par distillation à la vapeur (figure 6)[27].

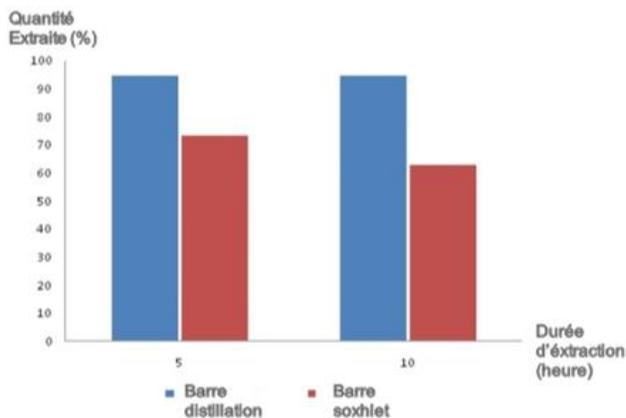


Figure I . 8:graphique représentant la quantité d'huile de cannelle extraite par deux méthodes d'extraction [27]

b) Durée d'extraction :

La même étude a révélé que : le rendement d'extraction est amélioré si le temps d'extraction est : sur la base de la figure 9, la quantité d'huile extraite par la technique de soxhlet pendant dix heures, est significativement plus importante que celle extraite pendant cinq heures[27].

c) Choix du solvant :

Le rendement et la composition bioactive de l'huile dépendent également des différents solvants utilisés dans le processus d'extraction[41] : le choix correct du solvant est important pour obtenir un bon rendement de l'extraction ainsi que pour éviter les pertes de matières volatiles[27].

I. 1. 11 Composition d'huile essentielle d'écorce de *cinnamomum zeylanicum* :

Plusieurs études ont été effectuées sur l'huile essentielle d'écorce de C.Z afin d'identifier son contenu bioactif , parmi ces études , on trouve le rapport réalisé par Parunagama et al en 2001[29] , qui consiste à analyser par chromatographie sur phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (CG-MS) de l'huile essentielle de CZ , cultivée au Sri Lanka :

- La présence au moins de 37 composés, appartient à trois familles botaniques (Tableau 3) : les phénypropanoïdes sont prédominantes (64,8%) de la composition totale, suivi par les monoterpènes (25,3%) et des sesquiterpènes (8,7%) (tableau 3)[29].
- Le cinnamaldéhyde a été déterminé comme composé majoritaire (50,5%) dans la fraction monoterpénique, suivi par l'acétate de cinnamyle (8,78%), ainsi le bêta-caryophyllène(8,00%) dans la fraction sesquiterpénique[29].

Tableau I . 2:Constituants chimiques de l'huile essentielle d'écorce de cinnamomum zeylanicum cultivée en Sri Lanka [29]

Constituants	Teneur des constituants(%)
α -Pinene	3,34
Inconnu	1,10
Camphène	0,63
β -Pinène	0,61
Sabinène	0,26
α -phéllandrène	0,14
Myrcène	2,70
α -Terpenène	1,30
Limonène	1,2
(Z)- β -Ocimène	0,14
Terpinène	0,16
(E)- β -Ocimène	0,13
P-Cymène	1,91
Terpinolène	0,21
Linalool	3,70
Terpinèn-4-ol	0,40
α -Terpineol	0,70
Isobornéol	0,08

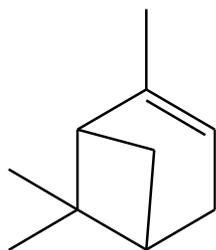
1,8-cinéol	4,60
Alcoolcinamylique	0,16
Alcool-2-phényléthylque	0,47
Coumarine	0,36
Benzaldéhyde	0,61
Hydrocinnamaldéhyde	0,80
Acétate-2-phényléthyle	0,18
Acétate-2-phénylpropyl	0,38
Cinnamaldéhyde	50,5
Cinnamate de méthyl	0,27
(Z)-Acétate de cinnamyle	8,78
Benzoate de benzyle	1,10
Acétate d'eugényle	0,40
Eugénol	4,15
Isoeugénol	0,08
Safrole	0,08
Méthyleugénol	0,15
α -ylangène	0,70
β -caryophyllène	8,00

α -Humulène	1,30
--------------------	------

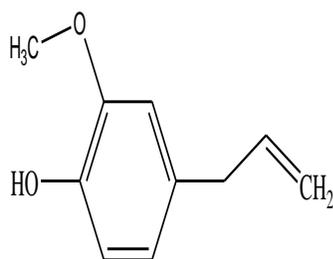
Tableau I . 3: Abondances relatives des trois classes des composés présentes dans l'huile essentielle de C.Z [29]

Classe	Abondance (%)
Monoterpènes	25,3
Phénylpropanoïdes	64,8
Sesquiterpènes	8,7

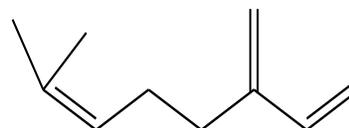
Structure chimique des constituants majoritaires de l'huile de C. Zeylanicum



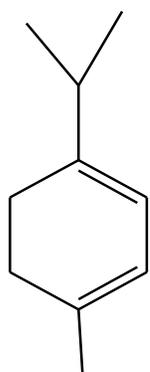
alpha-pinène



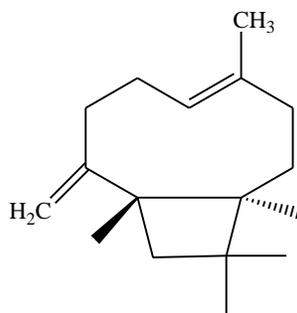
Eugénol



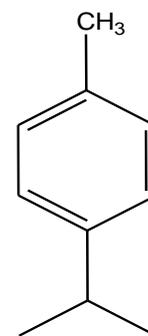
Myrcène



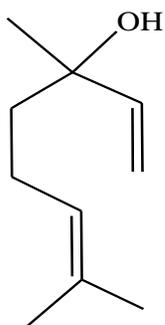
alpha-terpinène



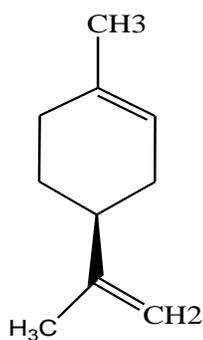
Caryophyllène



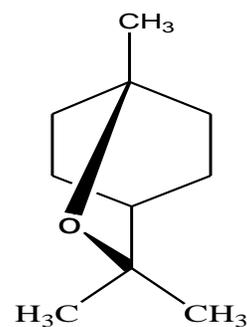
p-cymène



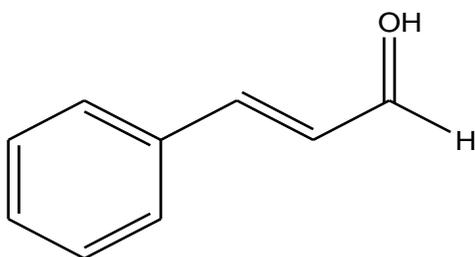
Linalool



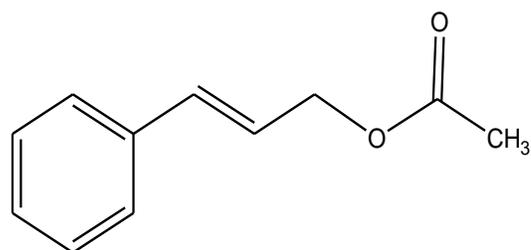
Limonène



1,8-Cinéole



Cinnamaldéhyde



(Z)-AcétatCinnamyl

I. 1. 12 Activités biologiques de l'huile essentielle de cinnamomum zeylanicum :

Depuis longtemps, Plusieurs études ont été effectuées pour dévoiler les vertus des plantes aromatiques qui sont considérées comme étant un réservoir inépuisable de composés bioactifs. Les conclusions des études menées sur l'huile essentielle d'écorce de cannelle révèlent sa richesse en composés chimiques présentant des capacités exceptionnelles en propriétés pharmacologiques[43].

I. 1. 12. 1 Activité antimicrobienne :

L'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan est connue par ses effets antimicrobiens puissants qui sont bien illustrés dans les recherches bibliographiques[44]. Une étude réalisée récemment par Behabani et al[3], basée sur l'examen de l'activité antibactérienne de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* contre trois souches à gram positif (*Listeria innocua* , *staphylococcus aureus* , *Bacillus cereus*) et trois souches à gram négatif (*Escherichia Colli* , *pseudomonasaeruginosa* et *salmonella typhi*)[45].

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau (4). Ces résultats montrent que l'huile essentielle d'écorce de cannelle vraie, inhibe toutes les bactéries testées. En effet , des zones d'inhibition de diamètres variant entre 19 à 28 mm, pour des concentrations minimales inhibitrices CMI variant entre 0,78 et 6,25 mg/ml alors que les CMB variant (entre 3,125 et 50 mg/ml)[44]. Une forte inhibition a été observée pour les bactéries à gram positif (moins résistants à l'huile). En effet, les zones d'inhibition montrent des diamètres plus élevées (entre 28,00 et 34,00 mm) et des CMI plus faibles (0,78 et 1,56mm) par rapport aux bactéries à gram négatif[45].

Tableau I .4: Activité antibactérienne de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum*[45]

Microorganisme	Diamètre (mm)	CIM (mg/ml)	CMB (mg/ml)
<i>E. coli</i>	19.00 ± 0.50	6.25	50
<i>P. aeruginosa</i>	27.00 ± 0.67	3.125	12 .5

<i>S. typhi</i>	22.00 ± 0.48	6.25	25
<i>L. innocua</i>	34.00 ± 0.46	0.78	3.125
<i>S. aureus</i>	29.00 ± 0.45	0.78	6.25
<i>B. cereus</i>	28.00 ± 0.81	1,56	3.125

L'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* peut exercer son potentiel antibactérien sous divers mécanismes : l'un des mécanismes sur lequel on peut expliquer la grande sensibilité des bactéries à gram positif c'est la perturbation et ou l'altération de l'enveloppe cellulaire , entraînant la fuite des composés intracellulaires. Il est à signaler que la grande sensibilité des bactéries à gram positif vis-à-vis des huiles essentielles d'une façon générale, est dûe à la propriété de leur paroi cellulaire qui possède une seule couche en mucopeptide. En revanche, les membranes des cellules à gram négatif se composent de double couche : les lipolysaccharides et phospholipides [46,47].

De plus, il semble que l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* est probablement dûe à son caractère hydrophobe qui lui permet d'agir directement sur la membrane de la cellule bactérienne qui se considère comme une barrière d'imperméabilité (figure 10). La fixation de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* sur la paroi de la bactérie, provoque une altération de son hydrophobicité par le changement de son profil lipidique. Cette modification au niveau de la membrane externe de la bactérie, conduit à la libération du contenu cellulaire et donc la mortalité de la bactérie [43,9,47]. La richesse de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* en cinnamaldéhyde permet aussi d'augmenter son pouvoir antimicrobien, par une action d'interférence de *cinnamomum* avec les enzymes bactériennes, provoquant des dommages intenses aux parois cellulaires bactériennes[47,48]. Cependant, l'action de l'huile essentielle d'écorce de cannelle se diffère contre les différents agents pathogènes : en inhibant leur croissance, en inhibant la formation du biofilm ou aussi en agissant sur leur perméabilité membranaire [9,49,50].

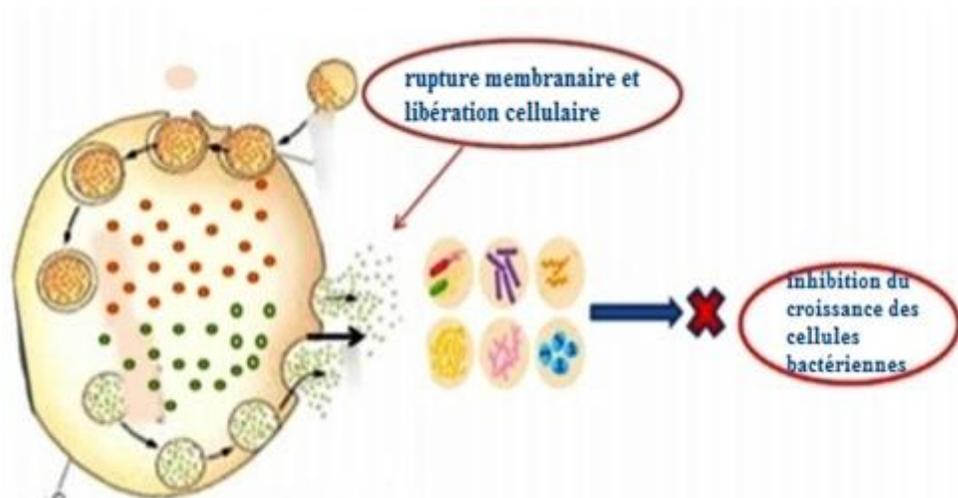


Figure I .9:mécanisme d'action de l'huile essentielle de cinnamomum zeylanicum [43]

Un autre travail réalisé par Tran et al [51] décrit les tests effectués pour déterminer l'effet antifongique de l'huile essentielle de cannelle. Cet effet a été démontré contre deux champignons pathogènes : *candida albicans* (agent courant dans la provocation des infections fongiques) et *candida auris* (agent pathogène récemment découvert est connu pour être résistant à plusieurs classes de médicaments antifongiques) [51]. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (5).

Tableau I .5: Activité antifongique de l'huile essentielle d'écorce de C.Z contre *C.albicans* et *C.auris*[51]

Microorganisme	Diamètre (mm)	CMI(v/v)	CMF (v/v)
<i>C.albicans</i> ATTC 10231	53,00	<0,03	<0,03
<i>C.albicans</i> ATTC 2091	56,68	<0,03	<0,03

<i>C.auris</i> 8971	NCPF	70,40	<0,03	<0,03
------------------------	------	-------	-------	-------

Comme il est indiqué dans le tableau (5), l'huile essentielle d'écorce de CZ montre un fort pouvoir antifongique contre les souches testées, en effet, l'inhibition de toutes les souches a lieu à partir de concentrations inférieures à 0,03% (V/V)[51].

Tran et al, ont révélés que l'huile de *cinnamomum zeylanicum* peut influencer la morphologie des deux champignons *c.albicans* et *c.aureus* en endommageant leurs enveloppes cellulaires, ce qui conduit à la fuite d'acide nucléique et protéine au milieu extérieur, entraînant une réduction de la surface des cellules comme elle a été observée par Microphotographie (figure 11)[51].

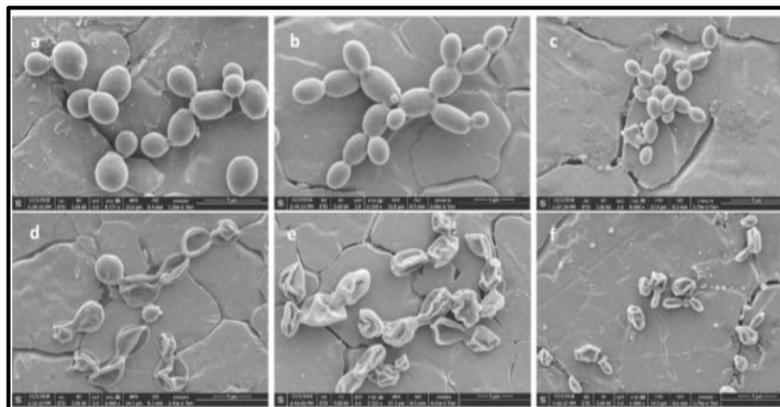


Figure I .10:Microphotographie à balayage de *C.albicans* ATTC 10231,*C.albicans* ATTC 2091, *C.auris* NCPF 8971 respectivement (a,b,c cellules non traités) et (d,e,f cellules traités avec 0,03% d'huile essentielle de C.Z [50].

Tous ces dommages sont en corrélation avec la concentration d'huile essentielle appliquée sur les souches testées. Les mêmes auteurs ont montré que l'activité antifongique de l'huile essentielle de cannelle est non seulement attribuée au cinnamaldéhyde, mais elle est également liée à d'autres composés mineurs comme le limonène, l'acétate d'eugényle, le linalol et le benzoate de benzyle [50].

Une étude comparative des activités antimicrobiennes de nombreuses huiles essentielles incluant l'huile de CZ, et celles de trois épices (*cuminum cynimum*, *Amomum subulatum*, *syzygium aromaticum*), contre trois souches pathogènes (*Salmonella parlyphoïde*, *Bacillus lichenfomi*, *pseudomonas fluroscens*) a été décrite par Naves et al[50]. Ces auteurs ont montré l'efficacité de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* contre les agents pathogènes par rapport aux autres huiles[50].

I. 1. 12. 2 Activité antioxydante :

Le stress oxydatif se caractérise par un déséquilibre entre la production des espèces radica et la capacité de défense antioxydante de l'organisme. Les radicaux libres sont instables, ils sont générés principalement lors du processus de conversion des nutriments en énergie, mais la production de ces espèces réactives est néfaste en cas de leur production excessive. En l'absence de mécanisme de défense, les cellules subissent des réactions d'oxydation (stress oxydatif). Ce phénomène accélère le vieillissement des cellules et provoque des dommages irréversibles aux organes et à l'ADN. Cela peut entraîner une augmentation de l'incidence des maladies (cancers et maladies cardiovasculaires et dégénératives ainsi que le vieillissement prématuré) [53,54]

Les antioxydants naturels (flavonoïdes, tannins, coumarines...) sont des agents de défense et de protection de l'organisme contre tous les dommages cités au paravant en éliminant les radicaux libres[55]. Le teste de l'activité anti-oxydante peut être réalisé par un dosage des radicaux libres à l'aide de DPPH ou par le test de blanchissement de β -carotène [56].

Le test DPPH permet de mesurer le pouvoir anti-radicalaire de l'huile essentielle de l'écorce de cannelle de Ceylan en réduisant le radicale chimique DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) [44]. Selon les études de S. M. Al-Reza et al, la mesure de l'activité anti-oxydante de l'huile essentielle de C.Z par le test DPPH, donne une valeur $71,12 \pm 0,77\%$, indiquant la Capacité puissante de l'huile à neutraliser les radicaux libres DPPH [57].

L'étude menée par Behbahani et al [44], montre que l'huile essentielle de CZ possède un effet de décoloration du bêta-carotène à une concentration inhibitrice (IC50) ($63,08 \pm 0,81\%$), signifiant le fort pouvoir antioxydant de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum*[44.]

I. 1. 12. 3 Activité antidiabétique :

Le travail porté sur l'utilisation et l'action thérapeutique des plantes médicinales, montre que l'HE de l'écorce de *C.zeylanicum* pouvait être utilisée pour la réduction d'hyperglycémie par l'inhibition de l'enzyme α -glucosidase[58]. Ces auteurs ont prouvé l'activité antidiabétique de l'huile essentielle de C. Z en testant in vitro son effet inhibiteur de l' α -glucosidase par une comparaison avec l'acarbose (médicament antidiabétique, inhibiteur de l' α -glucosidase), les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (6).

Tableau I .6: l'activité inhibitrice de l' α -glucosidase de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* [59]

Concentration($\mu\text{g/mL}$)	Pourcentage d'inhibition (%) de <i>C.zeylanicum</i>	Pourcentage d'inhibition (%) d'Acarbose
31.25	25.82 ± 1.51	21.90 ± 0.41
62.5	39.95 ± 1.21	42.38 ± 0.88
125	60.92 ± 5.99	66.57 ± 1.78
250	68.93 ± 3.75	75.71 ± 1.50
500	77.90 ± 2.77	86.80 ± 1.71
1000	83.94 ± 0.65	91.76 ± 1.87
IC50	90 ± 0.85	75 ± 0.17

Les résultats du tableau (6) indiquant le test d'inhibition de l' α -glucosidase, ont montré une inhibition enzymatique dépendante de la concentration de l'huile. Une activité antidiabétique très élevée de l'huile est enregistré avec des valeurs IC50 ($90 \pm 0,85$) en comparant avec celle de l'acarbose ($75 \pm 0,17$), ce qui révèle que l'huile essentielle de C. Z peut être une solution facile pour traiter le diabète [59].

I. 1. 12. 4 Activité anticancéreuse :

Il a été rapporté que l'huile essentielle de CZ pouvait être impliquée dans le traitement des tumeurs et le traitement préventif de certains types de cancers [60]. Yang et al [61] ont décrit le potentiel exceptionnel anticancéreux de l'huile essentielle de CZ en testant in vitro son inhibition sur la croissance tumorale, sa cytotoxicité et son effet sur la viabilité cellulaire contre divers lignées cellulaires cancéreuses (Fa Du, Detroit-52, Scc-25) d'une cellule squameuse de la tête et du cou (HNSCC) par le test du MTT[61].

Les résultats ont révélé une activité anti-tumorale significative de l'huile essentielle avec un taux d'inhibition de 66,12, 87,32 et 99,34% contre Fa Du, Detroit-562 et Scc-25 respectivement[61].

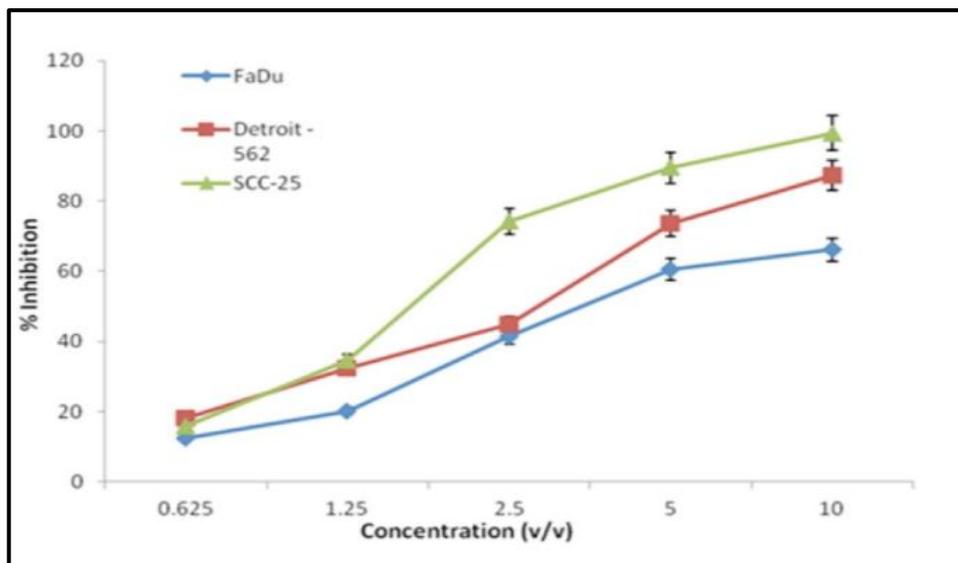


Figure I .11: Représentation graphique comparative illustrant l'activité anticancéreuse de l'HE de CZ contre trois cellules cancéreuses [61]

Les résultats présentés dans la figure (12) , montrent clairement que la viabilité de l'ensemble des cellules HSNCC a été considérablement réduite par l'huile essentielle alors qu'elle est plus prononcée contre le SCC-25[61]. L'huile essentielle d'écorce de CZ peut agir sur les cellules cancéreuses par la rupture des membranes cellulaires, en réduisant l'activité des enzymes liées à la membrane et aussi en modifiant la voie métabolique de mévalonate [46]. Le potentiel anticancéreux de l'huile essentielle de CZ peut être lié au cinnamaldéhyde en raison de ses propriétés antimutagènes, anti-tumorigènes et antiprolifératives [63].

I. 1. 12. 5 Activité antidépressive et anxiolytique :

Sohrabi et al ont principalement étudié les propriétés dépressives et anxiolytiques de l'huile essentielle de CZ chez les souris[64]. Ces effets sont évalués par l'administration des doses différentes d'huile et de médicaments antidépressifs (Désiprinine), afin de tester en plein champ leurs influences sur le comportement des souris en mesurant la durée de leur immobilité[64].

L'étude a montré que l'huile de CZ a amélioré de manière significative les symptômes anti-anxiété et antidépressifs chez les souris étudiées. Le cinnamaldéhyde pourrait être le composé responsable de l'effet bénéfique observé avec l'huile essentielle d'écorce de cannelle[64]. D'autres études ont indiqué que le linalol possède des effets sédatifs sur l'anxiété, l'agressivité et le comportement social chez l'animal[65].

I. 1. 12. 6 Activité insecticide :

Actuellement, les insecticides synthétiques sont devenus plus dangereux et plus toxique sur l'environnement[66]. Les scientifiques ont concentré leurs efforts pour développer de nouvelles alternatives naturelles, permettant de réduire les menaces sur la santé humaine et stopper la dégradation de l'environnement[66]. L'utilisation

des huiles essentielles issues des plantes aromatiques est devenue une technique très bien placée dans le marché des insecticides.

Dans leur travail porté sur l'utilisation de l'huile essentielle de CZ comme étant un produit insecticide, Samarasekera et al (2006), ont montré que cette huile présente des propriétés insecticides puissantes contre une mouche très connue (*Musca domestica*)[67].

Cette activité insecticide a été évaluée par LD50 et KD50. Selon les résultats obtenus, l'huile essentielle de CZ a montré une meilleure activité contre *M.domestica* avec $KD50=1,38 \mu\text{g/insecte}$ et $LD50=1,37\mu\text{g/insecte}$ [67]. Dans le même travail, Samarasekera et al, ont pu attribuer le pouvoir de mortalité de l'huile de C.Z contre cet insecte à la présence du cinnamaldéhyde et l'eugénol dans sa composition chimique. En effet, l'utilisation de ces deux composés sous leur forme pure a montré une activité très élevée contre l'insecte testé[67].

I. 1. 12. 7 Activité anti-inflammatoire :

Les travaux qui ont portés sur Les propriétés anti-inflammatoires de l'huile essentielle de CZ ne sont pas très abondants dans la littérature. Dans une étude en 2017, les auteurs, ont montré in vitro l'activité anti-inflammatoire de l'huile de CZ sur les cellules de la peau humaine enflammée et également son effet sur leur viabilité cellulaire, ainsi sur des molécules de protéines inclus dans les processus d'inflammation[68]. Un pouvoir anti-inflammatoire très puissant de l'huile essentielle a été remarqué contre les cellules cutanées et une inhibition significative de la production des protéines impliquées dans l'inflammation a été observée[68].

Chen et al, ont corrélé cette activité au composé majeur de l'huile de CZ "le cinnamaldéhyde" qu'il est bénéfique pour la cicatrisation des plaies[69]. Le cinnamaldéhyde permet aussi de supprimer les lipolysaccharides qui induit la libération des molécules inflammatoires[70]. Cependant, des recherches supplémentaires doivent être développées pour clarifier le mécanisme anti-inflammatoire de l'huile essentielle de CZ ainsi ses efficacités [71].

I. 2 Argile et adsorption

I. 2. 1 Introduction:

Les résultats des recherches bibliographiques montrent que l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* est considérée comme un produit de grand intérêt dans le marché mondial des substances naturelles [72]. L'importance donnée à ce produit est traduite par sa grande utilisation dans différents secteurs notamment dans le secteur agroalimentaire [73]. Cependant, L'utilisation de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* est limitée par un grand nombre de facteurs : la variabilité de sa composition chimique due à son oxydation facile à l'air, son instabilité au stockage [74,75], sa volatilité élevée, ses effets allergiques dus à la présence de certains composés allergènes dans sa composition chimique (aldéhydes et phénols) [73]. Il est à signaler que l'utilisation de l'huile essentielle dans le secteur agroalimentaire, est limitée par un autre facteur important dû à son caractère hydrophobe (très faible solubilité dans le milieu aqueux), qui entraîne une réduction importante de ses qualités en terme d'activités biologiques (antimicrobienne, antioxydante...etc.). Pour faire face à ces nombreux obstacles , plusieurs Techniques peuvent être utilisées pour encapsuler ou immobiliser l'huile essentielle sur différents adsorbants, y compris un matériau naturel très abondant (argile). Ces nouvelles techniques permettent d'améliorer la stabilité chimique et thermique de l'huile essentielle d'écorce de cannelle, de la protéger contre la lumière et l'oxygène, et de prolonger son efficacité biologique dans le temps. Le développement d'un nouveau système basé sur l'adsorption de l'huile essentielle de cannelle sur l'argile permet d'empêcher sa volatilisation tout en assurant sa bonne dispersion dans les milieux aqueux [76,77,78].

I. 2. 2 Généralités sur les argiles :

Les argiles sont des matériaux naturels les plus abondants sur la surface de la terre, elles sont répandues sur tous les continents et elles sont utilisées depuis l'antiquité dans différents domaines[79,80].

La famille des minéraux argileux regroupe tous les aluminosilicates plus ou moins hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates, et qui se présentent sous forme de fines particules de taille inférieure à deux micromètres[81,82]. L'argile étudiée est connue sous le nom de "*bentonite*", très utilisée dans des nombreux secteurs industriels. Cette matière première est composée des minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses[83]. La bentonite est formée par des transformations naturelles (physique, mécanique, chimique et biologique) des cendres volcaniques [82]. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques : grande surface spécifique, grand pouvoir gonflant dans l'eau, plasticité et grande capacité d'adsorption, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires[81].

I. 2. 3 Structure cristalline des argiles :

Les argiles sont caractérisées principalement par une structure en feuillets élémentaires, d'où leur appellation de phyllosilicates [81]. La formation de ces feuillets se fait par la répétition horizontale d'unités élémentaires en couches planes[82].

I. 2. 3. 1 Couches de tétraèdres(T) :

Cette couche est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium (SiO_4), dont les sommets sont occupés par les atome d'oxygène, et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{+3} [81].

I. 2. 3. 2 Couches d'octaèdres (O) :

Cette couche est composée des octaèdres Al_2O_3 , où un cation Al^{3+} est entouré par six groupements hydroxyles ou atomes d'oxygène[81]. Le centre de l'octaèdre peut être occupé par d'autres atomes de valence trois (Fe) ou valence deux (Mg)[81].

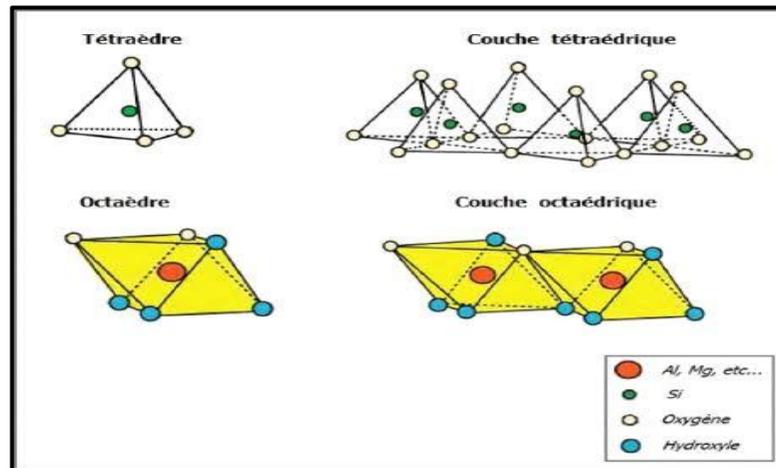


Figure I .12:Représentation des couches tétraédriques et octaédriques de l'argile [81]

I. 2. 4 Classification des argiles :

Selon le type d'empilement et le nombre des couches dans le Feuillet, une classification des argiles a été établie. En effet, Les travaux de l'AIPEA (ASSOCIATION INTERNATIONALE POUR L'ETUDE DES ARGILES)[84], ont permis de faire une classification qui repose sur les critères de la combinaison des feuillets, le type de cation central dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire, elle permet de distinguer trois familles [85,86] :

I. 2. 4. 1 Famille de type 1/1 : minéraux à 7Å :

Le Feuillet est constitué d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, 1/1 ou (T-O). L'exemple typique de cette famille est la kaolinite[87].

I. 2. 4. 2 Famille de type 2/1 : minéraux à 10Å :

Lorsqu'une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques, il y a une formation d'un feuillet montmorillonite (la famille des sméctites) 2/1 ou (T-O-T). La distance entre deux feuillets consécutifs est de 10Å [88]

I. 2. 4. 3 Famille de type 2/1/1 : minéraux à 14Å :

Cette famille est caractérisée par un empilement d'une couche octaédrique liée à une entité (T-O-T), 2/1/1 ou ((T-O-T)-O). La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14 Å. Ce type de matériau regroupe la famille de chlorite[85,89].

Les feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène du tétraèdre du feuillet adjacent.

Tableau I . 7: classification des principaux groupes des minéraux argileux et leurs espèces selon Ouahida [90].

Groupes de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche tétraédrique O = couche octaédrique
Kaolinites	Kaolinite	Minéraux à 2 couches
	Halloysite	T-O, T-O
	Dickite	

Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T, T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O, T-O-T-O

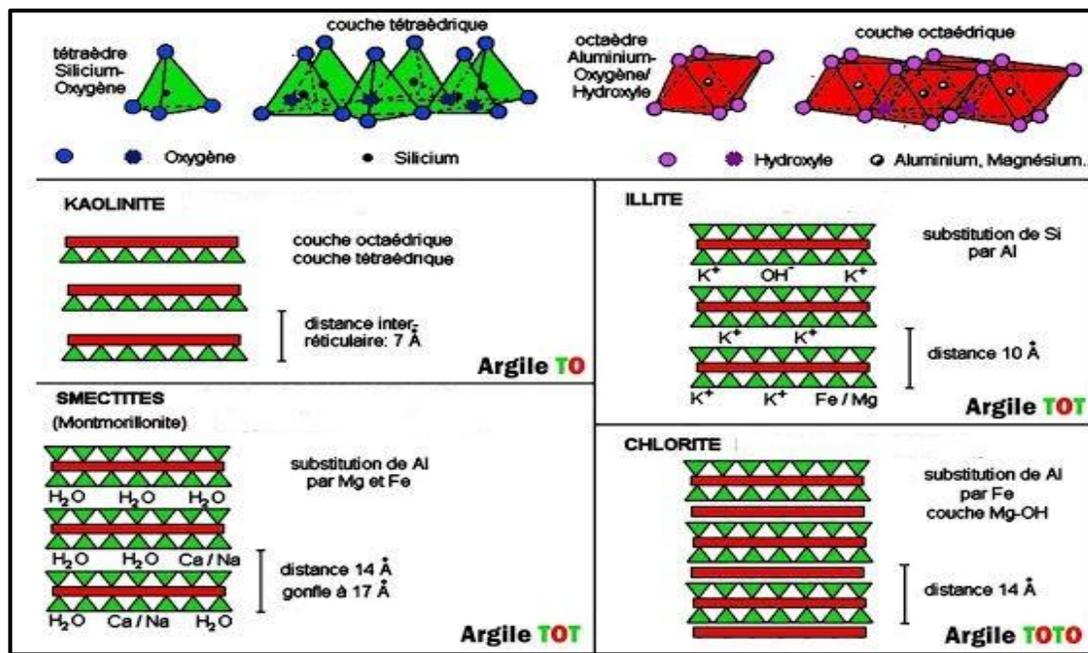


Figure I . 13: structures des minéraux argileux[91]

I. 2. 5 Montmorillonite :

Parmi les minéraux argileux les plus importants de la famille des smectites, on trouve la montmorillonite, qui a attiré de plus en plus l'attention des chercheurs de différentes disciplines. La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de montomorillon de la vienne (France) [85].

La bentonite est considérée comme une source importante de montmorillonite dans la nature[92]. C'est une roche tendre de couleur blanche à blanche grisâtre, friable, très onctueuse au touché, elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique [85].

La montmorillonite est formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllosilicates dont la distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type du cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où elle se trouve [85].

I. 2. 5. 1 Structure de la montmorillonite:

La montmorillonite est une smectite, qui a une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques, de type T-O-T (2:1)[93]. Le Feuillet tétraédrique est composée de tétraèdres silicium-oxygène (SiO_4), liés aux tétraèdres voisins en partageant trois coins résultant en un réseau hexagonal. Le quatrième coin restant de chaque tétraèdre fait partie de la feuille octaédrique adjacente. Le feuillet octaédrique est généralement composée d'aluminium ou de magnésium en coordination avec l'oxygène de la feuille tétraédrique et avec l'hydroxyle. Les deux feuilles forment ensemble une couche . Plusieurs couches peuvent être jointes par des cations inter-couches , par la force de Van der Waals (force électrostatique) ou par liaison hydrogène[94,95].

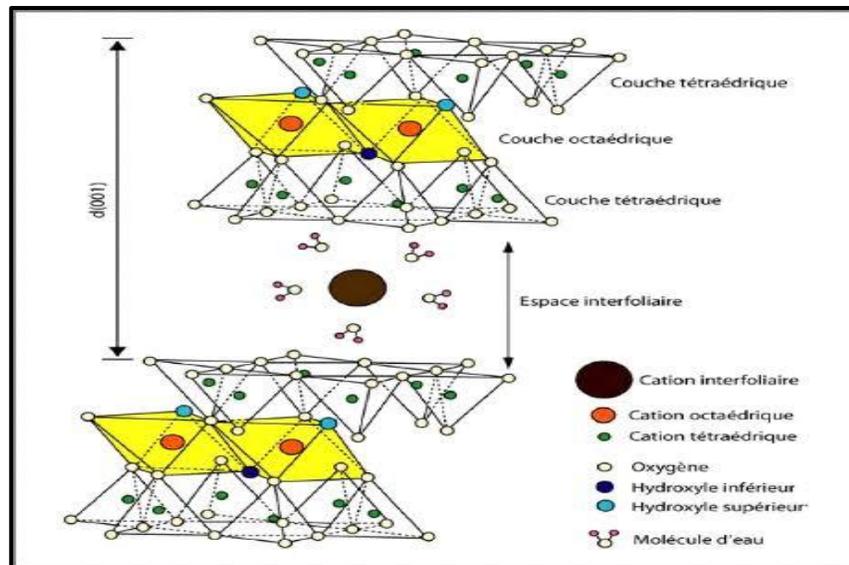


Figure I . 14:Représentation schématique de la structure de la montmorillonite [96]

I. 2. 6 Propriétés caractéristiques de la montmorillonite

I. 2. 6. 1 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique communément appelée CEC, est une propriété du sol (argile) qui exprime la capacité du sol à faire échanger ces cations interfoliaires généralement (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+) par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact avec l'argile[97]. La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe[96].

La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles[98].

Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Trouvé aux niveaux des bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [93,99,100].

I. 2. 6. 2 L'Hydratation et le gonflement

Le phénomène d'hydratation engendre le phénomène de gonflement qui consiste en l'écartement des feuillets résultant par l'entrée des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (entre les feuillets) provoquant le gonflement de la montmorillonite [101] à cause des interactions complexes montmorillonite-eau. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dûes au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence des cations hydratables dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène se déroule en trois étapes successives : une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou mono hydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés (en raison de la diminution des forces attractives entre feuillets).

Selon le type de cation compensateur, le phénomène de gonflement suit l'ordre décroissant suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^+ > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$ [102,103].

I. 2. 6. 3 Capacité d'adsorption :

Les montmorillonites sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leurs grandes surfaces spécifiques caractérisées par une porosité très élevée [81], qui leur permettent de retenir des particules ioniques [104]. Grâce à sa haute

performance à la fixation des composés organiques volatiles (COV), plusieurs études ont montré l'efficacité de l'utilisation des argiles comme adsorbants pour traiter de sérieux problèmes de pollution[105].

I. 2. 7 Adsorption:

I. 2. 7. 1 Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un processus de fixation des molécules d'un liquide ou d'un gaz, appelée "adsorbat" sur une surface d'un solide, appelé "adsorbant», elle résulte de différentes interactions entre eux (figure 16) [96]. Le phénomène peut être exothermique, endothermique ou athermique [106]

Visant leurs tailles, leurs surfaces et leur porosité, les argiles sont l'un des adsorbants naturels qui possède une capacité d'adsorption très élevée[106].

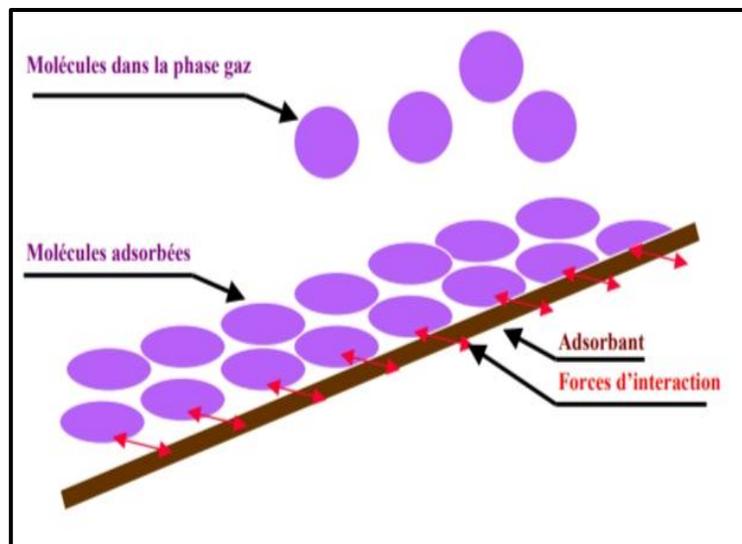


Figure I . 15:schéma descriptif de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide [107]

I. 2. 8 Types d'adsorption :

Selon la nature des forces qui assurent la rétention de l'adsorbat sur la surface du solide, l'adsorption peut être subdivisée en deux types :

I. 2. 8. 1 Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption ,est un phénomène qui met en jeu des interactions électrostatiques à faible énergie (type dipôle, liaison hydrogène ou force de Van der wals), entre l'adsorbant et l'adsorbat[108]. La physisorption est un phénomène réversible (le détachement des molécules adsorbées (désorption) se fait facilement en augmentant la température),rapide. Ce phénomène se produit sans modification chimique de la structure moléculaire de l'adsorbat et/ou l'adsorbant. En générale la physisorption est considérée comme un processus endothermique[93].

I. 2. 8. 2 Adsorption chimique:

C'est un processus qui résulte d'une réaction chimique avec formation des liaisons chimiques fortes entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant,en mettant en jeu des énergies très importantes [96]. Contrairement à l'adsorption physique, la chimisorption est très lente, irréversible, conduit à une modification chimique des molécules adsorbées, elle est accompagné d'une libération de chaleur (processus exothermique)[90].

I. 2. 9 Mécanisme d'adsorption:

Le transfert du soluté de liquide vers l'adsorbant dépend principalement de l'état et le type de la surface en terme de porosité. D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la notion de porosité obtenue en fonction de la taille d'ouverture des pores permet de classer les matériaux en 3 catégories (figure 17)[109] :

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

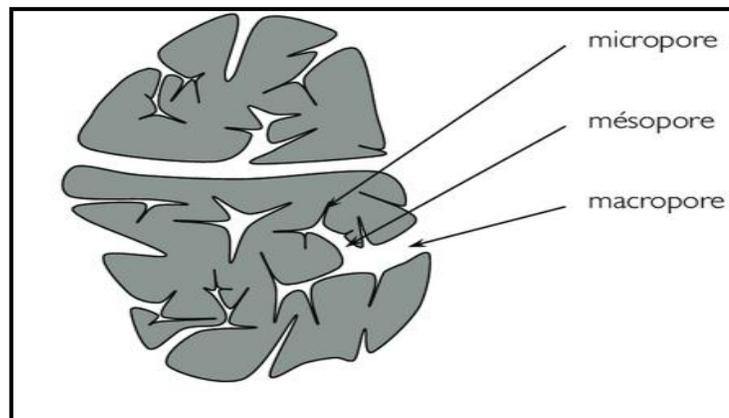


Figure I . 16:structure poreuse d'un adsorbant [110]

Le phénomène d'adsorption se déroule en trois étapes (figure18) :

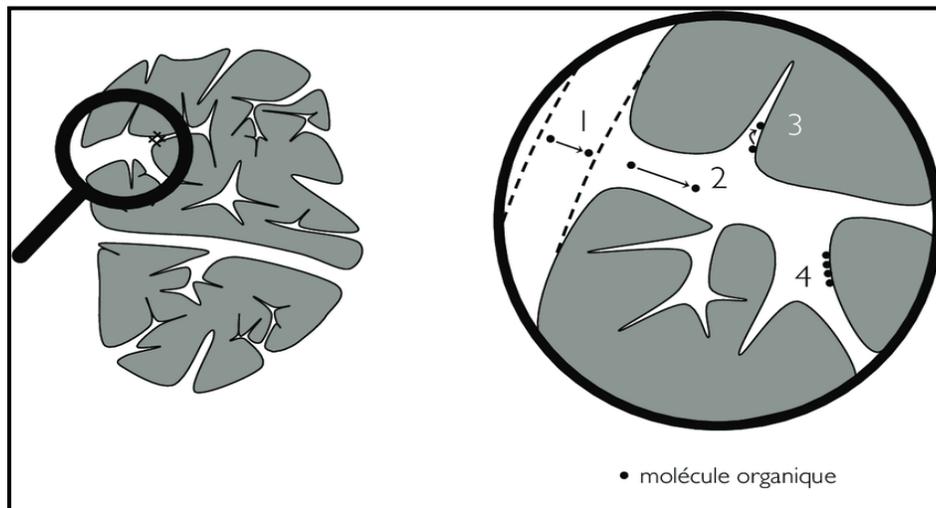


Figure I . 17:mécanisme du transport d'un adsorbant vers les sites de l'adsorbant [110]

1 : Transfert de matière externe
 2 :Transfert de masse interne
 macroporeux

3 : Transfert de masse microporeux
 4 : Adsorption de l'adsorbant

I. 2. 9. 1 Transfert de la matière externe (diffusion externe) :

Correspond au déplacement de l'adsorbat vers la surface externe de l'adsorbant. Cette étape dépend essentiellement de l'agitation[110].

I. 2. 9. 2 Transfert de masse interne macroporeux :

Les molécules d'adsorbat pénètrent les micropores et se diffusent vers l'intérieur [110]. Un gradient de concentration en soluté est créé entre l'intérieur et l'extérieur de la surface externe de l'adsorbant et qui est responsable de cette diffusion [110].

I. 2. 9. 3 Transfert de masse microporeux :

Correspond à la diffusion des molécules adsorbées vers les sites actifs à travers les micropores [110].

I. 2. 9. 4 Diffusion de la surface :

C'est la fixation de l'adsorbat sur la surface d'adsorbant par des interactions physiques ou des liaisons chimiques [110]. Dans le cas d'une chimisorption (une réaction chimique à lieu) , les réactifs sont adsorbées sur la surface et les produits sont désorbés loin du solide [111].

I. 2. 10 Isothermes d'adsorption:

Le phénomène d'adsorption peut varier d'un couple (adsorbat-adsorbant) à un autre. Pour chaque couple, l'adsorption est décrite à l'aide d'une isotherme d'adsorption [112,113]

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat , défini par une courbe qui représente la quantité du produit adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration du soluté dans le milieu liquide à température constante[81].

La quantité adsorbée par unité de masse (q_e) peut être calculée par l'équation (I) [81] :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (I)$$

C_i : concentration initiale en soluté en (mg/l)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)

V : Volume de la solution en (l)

m : masse de l'adsorbant en (g)

Cette représentation graphique permet de caractériser le type d'adsorption si elle est mono-moléculaire ou multimoléculaire[114].

L'allure de la courbe de l'isotherme varie selon le couple (adsorbat-adsorbant). Selon la pente initiale de la courbe, les isothermes peuvent être classées en quatre modèles : isotherme de type S, L, H et C (figure 19)[115].

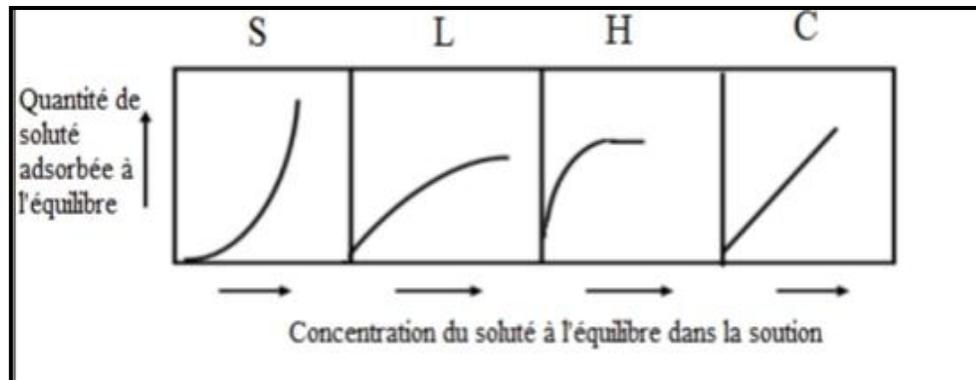


Figure I . 18:Représentation graphique d'isothermes d'adsorptions

I. 2. 11 Modélisation d'isotherme d'adsorption :

La corrélation des isothermes d'adsorption à des modèles mathématiques est une représentation plus développée de ces données expérimentales, elle permet de tirer des conclusions qualitatives et quantitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé, la capacité maximale que possède l'adsorbant, le comportement des sites actifs, la chaleur d'adsorptionetc [93,116].

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés, parmi les plus répandus, on distingue celui de Langmuir et de Freundlich [93] :

I. 2. 11. 1 Modèle de Langmuir :

La théorie de Langmuir (1918) décrit l'adsorption en se basant sur les hypothèses suivantes [90,116,117] :

- La surface d'adsorbant est uniforme.
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents dans leur énergie et ils possèdent la même affinité pour les molécules en solution.
- Chaque site est susceptible d'adsorber une seule molécule et donc la formation d'une mono couche d'adsorbé sur la surface de l'adsorbant.

- Il n' ya pas d'interactions entre les molécules formés.
- La réaction d'adsorption est réversible

Le modèle de Langmuir se traduit par l'équation (II) qui présente la quantité du soluté adsorbée (q_e) en fonction de la capacité d'adsorption maximale (q_m) et la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (\text{II})$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

q_m : quantité maximale désorbée (mg/g)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (g/l)

K : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg)

Cette relation peut être exprimée sous sa forme linéaire(III) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{III})$$

L'équation de Langmuir est caractérisée par un autre paramètre de séparation RL qui indique la nature de la forme de l'isotherme, il est défini par l'expression (IV) :

$$RL = \frac{1}{1 + K \cdot C_0} \quad (\text{IV})$$

C_0 : concentration initiale du soluté dans la solution en mg./l

- Si $RL > 1$ Adsorption défavorable
- $RL < 1$ Adsorption favorable
- $RL = 0$ Adsorption irréversible
- $RL = 1$ Adsorption linéaire

Le seul inconvénient de ce modèle réside dans sa proposition sur la formation d'une monocouche qui n'est pas toujours vraie [118]

I. 2. 11. 2 Modèle de Freundlich :

C'est un modèle empirique, proposé en 1926 comme une approximation dans les cas des adsorptions sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle est basé sur les suppositions suivantes[93,96,116]:

- La surface de l'adsorbant est hétérogène, ses sites de fixation sont distribués énergétiquement de façon non uniforme.
- Formation des multicouches de molécules adsorbées.
- Les sites d'adsorption sont susceptibles à capter un nombre illimité d'adsorbat c-à-d l'affinité décroît expérimentalement avec l'augmentation de la saturation de la surface.

Selon le modèle de Freundlich, la capacité d'adsorption (q_e) à l'équilibre peut être calculée par la relation (V) :

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (V)$$

C_e : concentration en équilibre d'adsorbant en solution

K : constante de Freundlich qui exprime le pouvoir d'adsorption

$1/n$: constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption

L'expression linéaire de cette relation permet de déterminer les constantes K et $1/n$:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (VI)$$

Le tracé $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$.

Plus la valeur de $1/n$ est importante, plus l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant est grande [93,119,120]. la valeur de la constante de Freundlich K , peut nous renseigner aussi sur le pouvoir d'adsorption du solide. Plus sa valeur est importante plus la capacité de rétention de l'adsorbant est également importante [81].

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Nous décrivons dans cette partie la méthode d'immobilisation de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* sur un solide naturel (Argile de type montmorillonite), afin d'évaluer le pouvoir antioxydant de cette huile. L'intérêt accordé à l'étude de ce matériau naturel, se justifie par son abondance dans la nature, son bas coût et sa capacité d'adsorption élevée grâce à sa surface spécifique importante et sa microporosité développée.

La méthodologie de ce travail est divisée en quatre étapes :

- ★ Caractérisation physicochimique de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum*.
- ★ Immobilisation de l'huile essentielle de *Cinnamomum zeylanicum* par le procédé d'adsorption
- ★ Analyse par spectroscopie infrarouge de l'huile essentielle à l'état libre et à l'état adsorbée sur l'argile
- ★ Etude comparative entre l'activité antioxydante de l'huile essentielle à
- ★ l'état libre et celle adsorbée sur l'argile

II. 1 Matières premières :

II. 1. 1 L'huile essentielle d'écorce de *Cinnamomum zeylanicum* :

L'huile essentielle est d'origine commerciale, elle a été achetée auprès d'une entreprise locale "Biozit", située à Zeralda, à l'ouest d'Alger (Algérie). L'huile essentielle utilisée au cours de ce travail a été conservée à l'abri de la lumière sous une température $T=4^{\circ}\text{C}$, afin d'éviter sa détérioration.

II. 1. 2 L'argile de type montmorillonite :

II. 1. 2. 1 Site de prélèvement de l'argile:

L'argile utilisée dans ce travail provient d'une carrière située à Maghnia

(Nord-Ouest de l'Algérie) (Figure20), elle a été fournie par la société "ENOF" (Entreprise Nationale Des Produits Ferreux Et Des Substances Utiles), afin d'éliminer les impuretés présentes dans l'argile sous forme de phases cristallines (quartz, calcite et le feldspath), l'argile devrait être purifiée selon un protocole décrit par Bouras et al [121,122].



Figure II.19: localisation de la commune Maghnia dans la wilaya de Tlemcen en Algérie

Les principales caractéristiques de cette argile sont regroupées dans le Tableau(1) [123] :

Tableau II.1 8: Analyse chimique de l'argile utilisée (% en poids)[123]

constituant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	AS	PAF
%	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

PAF: perte au feu à 900 °C.

II. 2 Caractérisation de l'huile essentielle de *C. Zeylanicum* :

II. 2. 1 Détermination des indices physico-chimiques:

Les HE sont caractérisées par leurs propriétés physiques (densité relative, indice de réfraction) ainsi que par leurs propriétés chimiques (indice d'acide, indice de saponification , indice de peroxyde). Les tests physico-chimiques ont été réalisés au niveau du laboratoire de chimie de la faculté des sciences, selon un protocole d'analyses décrit dans le journal officiel[124].

II. 2. 1. 1 Propriétés chimique de l'huile essentielle :

a) Indice d'acide :

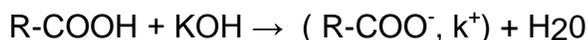
- Définition :

L'indice d'acide d'une huile végétale est le nombre de mg d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres (AGL) contenus dans 1 g de corps gras.

- Principe :

Il s'agit de dissoudre la matière grasse dans l'éthanol chaud , puis titrer les (AGL) présents au moyen d'une solution étalonnée de KOH en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré.

L'équation de la réaction est la suivante :



- Mode opératoire[124] :

Dans un erlenmeyer, verser successivement 5 ml d'éthanol à 96% (solvant),

1g d'huile essentielle de cannelle de ceylan et cinq gouttes de phénolphthaléine (2%).
Titre la solution préparée par la solution éthanolique de KOH (0,1mole /l) jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante.

- Méthode de calcul :

L'indice d'acide est calculé par la formule suivante[124] :

$$IA = \frac{C \times V \times M}{m}$$

V : Volume de KOH utilisé pour le titrage exprimé en litre (l)

C : concentration de la solution de KOH (0 ,1 mol/l)

M :Masse molaire de KOH (g /mol)

m : Poids de la prise d'essai de l'huile essentielle en g

IA : Indice d'acide (sans unité)

b) Indice de saponification :

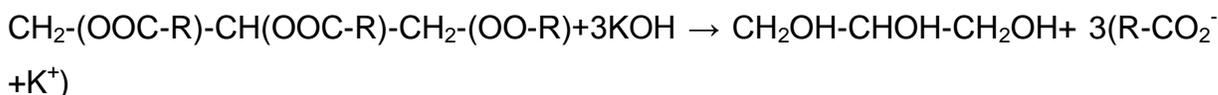
- Définition :

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et saponifier les esters présents dans un gramme de corps gras.

- Principe :

Faire bouillir à reflux l'échantillon avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium, puis titrer l'excès d'hydroxyde de potassium , par une solution titrée d'acide chlorhydrique .

L'équation de la réaction est la suivante :



- Mode opératoire [124] :
- ✓ Préparation de la solution d'huile :

L'huile étant insoluble dans l'eau, il faut la dissoudre dans un solvant organique, donc commencer par le pesée d'une masse de 1g d'huile essentielle de C.Z dans un bécher, puis ajouter 10 ml d'éthanol et agiter jusqu'à la dissolution de l'huile .

- ✓ Détermination de l'indice de saponification :
 - Introduire 10 ml de la solution huileuse, ajouter 10 ml de la solution de potasse alcoolique de concentration 0.1 mol /L, puis porter le mélange à l'ébullition (chauffage à reflux) pendant 40 à 60 minutes. Laisser le refroidir à température ambiante pendant 10 minutes, ensuite ajouter 2 à 4 gouttes de phénolphtaléine. L'excès de potasse a été dosé par l'acide chlorhydrique de concentration 0.5 mol/l en agitant constamment jusqu'au virage à l'incolore de la phénolphtaléine.
 - Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions.
- Méthode de calcul [124] :

L'indice de saponification est calculé par la formule suivante

$$I_s = \frac{(V_0 - V) \times C \times M}{m}$$

V_0 : Volume en ml de HCL utilisé pour l'essai à blanc (en ml).

V : Volume en ml de HCL utilisé pour l'échantillon à analyser (en ml).

C : concentration de la solution titrée d'acide chlorhydrique (en mol/l).

M : masse de corps gras analysée (en g).

c) Indice de peroxyde :

▪ Définition :

L'indice de peroxyde correspond à la mesure de la quantité d'oxygène chimiquement lié à une matière grasse sous forme de peroxydes, en particulier d'hydroperoxydes. Cette indice peut s'exprimer en milliéquivalents d'oxygène actif par Kg de matière grasse ou en mmoles d'oxygène actif par Kg de matière grasse.

▪ Principe :

Le principe repose sur l'oxydation de l'iodure par l'oxygène actif des peroxydes contenus dans les huiles, en milieu acide. L'iode libéré est ensuite dosé en retour par le thiosulfate de sodium titré.

▪ Mode opératoire [124] :

✓ Préparation de la solution de l'amidon à (1%) :

- Solubiliser 0.5 g d'amidon dans 50 ml l'eau chaude, laisser bouillir jusqu'à la dissolution de l'amidon puis laisser refroidir pendant 30 minutes.
- Dans un erlenmeyer de 250 ml, verser 1 g de l'huile essentielle de *C. Zeylanicum* puis introduire 10 ml de chloroforme et dissoudre le mélange rapidement de la prise d'essai par l'agitation, ensuite ajouter 15 ml de l'acide acétique sur le mélange qui a été déjà préparé. Ajouter 1 ml d'une solution d'iodure de potassium(KI). Boucher l'erlenmeyer, bien mélanger et placer à l'abri de la lumière pendant 5 minutes et à une température comprise entre 15 et 25°C. Puis ajouter 75 ml d'eau distillée et bien agiter, ensuite utiliser la solution préparée de l'amidon comme indicateur colorée en ajoutant une

quantité quelconque dans le mélange préparé. A la fin, neutraliser l'excès de l'iode par l'addition de thiosulfate de sodium (0,1N) jusqu'à le changement de couleur.

- Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions.
- Méthode de calcul [124] :

L'indice de peroxyde est calculé par la formule suivante :

$$IP = \frac{(V - V_0) \times N}{m}$$

V_0 : est le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour l'essai à blanc

V : est le volume de thiosulfate de sodium (ml) nécessaire pour le titrage de l'échantillon .

N : Normalité de la solution titrante (thiosulfate de sodium)

m : masse de de cors gras

II. 2. 1. 2 Propriétés physiques de l'huile essentielle :

a) Densité relative :

▪ Définition :

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à la masse d'un volume égal d'eau distillée à 20°C.

▪ Principe :

A l'aide d'une balance analytique, on effectue des pesées successives de volumes égaux d'huile et d'eau à la température de 20°C.

- Mode opératoire[124] :
 - Nettoyer soigneusement le pycnomètre au moyen d'éthanol puis d'acétone et le sécher en faisant passer un courant d'air sec si nécessaire puis peser le pycnomètre vide. Noter sa masse initiale m_0 , puis remplir le pycnomètre par de l'eau distillée récemment bouillie et refroidie et le plonger dans un bain d'eau à une température de 20°C jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit établie. Retirer le pycnomètre du bain, l'essuyer de l'extérieure, après noter la nouvelle valeur de masse m_1 .
 - Vider et sécher le pycnomètre. Remplir le pycnomètre cette fois ci par l'huile essentielle (suivre les mêmes étapes), peser puis noter la masse.

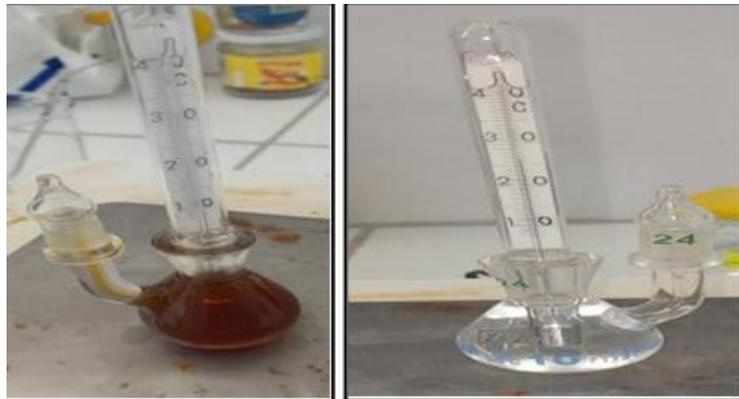


Figure II . 20 : pycnomètre remplie par l'huile de C.Z et par l'eau distillé

- Méthode de calcul :

La densité relative est donnée par la formule ci-dissous[124] :

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

m_0 : Masse (g) de pycnomètre vide.

m_1 :Masse (g) de pycnomètre rempli d'eau.

m₂: Masse (g) de pycnomètre rempli d'huile de *C. Zeylanicum*.

II. 3 Procédé d'adsorption d'huile essentielle de C.Z sur l'argile :

II. 3. 1 Choix du solvant :

Afin d'immobiliser les composés volatiles des huiles essentielles , différentes méthodes d'encapsulation ont été développées. L'adsorption c'est l'une de ces méthodes déjà décrites par plusieurs auteurs [125]. Dans cette optique on réalise ce travail :

Dans un premier temps, notre travail est basé sur le choix de solvant, pour assurer une meilleure solubilité de l'huile essentielle de C.Z afin d'avoir une solution homogène. Pour ce faire deux solvants (hexane et éthanol) sont utilisés [125].

- Une masse de 0,75 g d'huile essentielle de C.Z a été dissoute dans 10 ml de solvant, une quantité de 1g d'argile a été ajoutée. Le mélange est porté sous une agitation continue sur une plaque agitatrice , pendant trois heures sous une température ambiante. Le mélange obtenu est filtré afin de récupérer le surnageant qui doit être conservé sous une température égale à 4°C, dans un flacon sombre et fermé. Le résidu de l'argile est également conservé dans un flacon fermé et bien couvert par l'aluminium.

(Remarque : l'adsorption par l'hexane n'a pas lieu, car l'huile n'est pas soluble dans ce solvant).

- À l'aide d'un réfractomètre, on mesure l'indice de réfraction du surnageant récupéré.

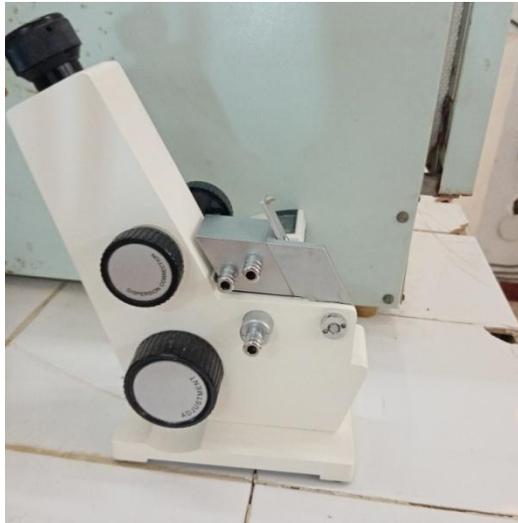


Figure II .3: un réfractomètre

II. 3. 2 Courbe d'étalonnage:

Afin de quantifier l'huile essentielle de C.Z dans le surnageant récupéré, une courbe d'étalonnage est établie.

- Mode opératoire:
 - À l'aide d'une fiole de 10 ml, préparer une solution mère (S_m) d'huile essentielle diluée dans l'éthanol, de concentration massique $C_m=75$ g/l.
 - De la solution mère S_m , et par une dilution successive (avec un facteur de dilution : $F=2$), préparer six solutions filles à différentes concentrations.
 - Mesurer l'indice de réfraction de l'éthanol pur, d'huile pure et puis les solutions préparées en réalisant les étapes suivantes [126] :
 - Nettoyer par l'eau distillée, les faces des prismes du réfractomètre puis les sécher au papier Joseph.
 - Étalonner l'appareil par l'eau distillée dont l'indice de réfraction est égale à 1,33.
 - Introduire deux gouttes du première échantillon sur la lame du

réfractomètre.

- Regarder dans l'oculaire, régler la netteté de l'image du réticule, ajuster la limite de séparation entre la zone claire et la zone sombre et lire la valeur de l'indice de réfraction.
- Nettoyer les prismes avec de l'eau distillée entre chaque mesure et à l'éthanol lorsque toutes les mesures sont réalisées.
- Établir la courbe d'étalonnage définie par l'équation $IR = f(C)$.
- Sur la courbe d'étalonnage et par projection de la valeur mesurée de l'indice de réfraction, déduire la concentration d'huile libérée dans le surnageant.
- Calculer la quantité de l'huile essentielle adsorbée sur l'argile, puis calculer le rendement de l'adsorption.

II. 4 Étude cinétique de la libération de l'huile essentielle (désorption) :

- L'argile chargée de l'huile essentielle de CZ qu'a été récupérée après l'adsorption, subit une désorption (déchargement de l'huile), afin de déterminer la quantité de l'huile essentielle libérée au cours de temps. Le mode opératoire consiste à diluer l'argile chargé dans 10 ml d'éthanol. La solution obtenue est conservée dans un bécher fermé et couvert par l'aluminium sous une température de 4°C.
- Un suivi régulier de l'indice de réfraction de la solution a été effectuée tous deux jours.

II. 5 Analyse par infrarouge IFTR de l'huile essentielle de *C. Zeylanicum* :

- Mode opératoire :

L'analyse infrarouge a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie des produits naturels de l'université de Blida-1, à l'aide d'un appareil spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), de type thermo SCIENTIFIQUE iS10. Les

échantillons analysés sont de petites quantités de l'argile, de l'huile essentielle de C.Z et de l'huile de C. Z adsorbée dans l'argile.

L'analyse consiste à diluer une petite quantité de l'échantillon à analyser dans le bromure de potassium KBr (le mélange doit être bien homogénéisé).

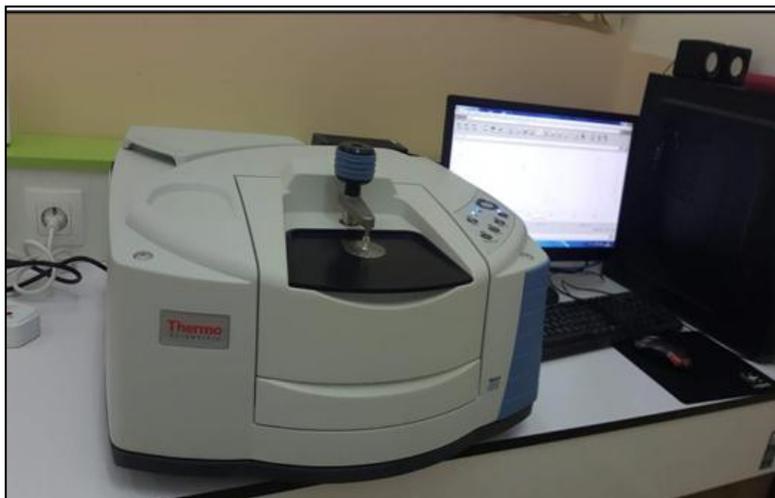


Figure II .4: appareil spectrophotomètre IRTF

II. 6 Détermination du pouvoir antioxydant des huiles essentielles de C. Zeylanicum:

Pour évaluer l'activité antioxydante des huiles essentielles issues de plantes aromatiques, plusieurs méthodes sont citées dans la littérature [127]. Vu sa simplicité, sa rapidité et sa sensibilité, nous avons choisi d'utiliser la méthode de piégeage de radical libre 2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyl (DPPH).

II. 6. 1 .Piégeage du radical DPPH• :

La capacité de l'huile essentielle de cannelle de ceylan à piéger les radicaux libres a été contrôlée par le test de réduction de DPPH (2,2'-diphényle-1-picryl hydrazyl). Le pouvoir antioxydant de cette huile a été estimé en comparaison avec un antioxydant de référence (acide ascorbique)[128].

- Principe

L'activité antiradicalaire a été évaluée en utilisant le DPPH, (2,2 -diphényl-1-picryl hydrazyl, $C_{18}H_{12}N_5O_6$, $M=394$; $33g/mol$), est un radical libre stable possédant un électron non apparié sur un atome du pont d'azote, cet état induit l'apparition d'une couleur violet foncé bien caractéristique de la solution DPPH [129].

Les antioxydants donneurs d'atome H (AH) sont capables de réduire DPPH•, ce qui nous amène au 2,2-diphényl-1-picryl hydrazine (DPPH-H), passant au jaune pâle et l'intensité de la couleur est inversement proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu . Le suivi de la délocalisation est réalisé par spectrophotométrie UV-Visible à 517nm (figure 24) [130 ,131].

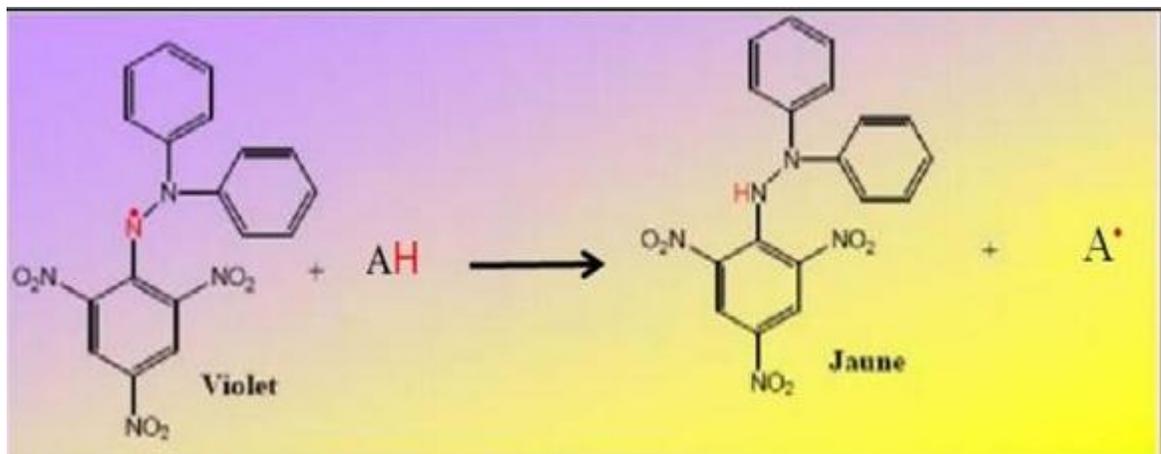


Figure II .5: mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH [130]

- Mode opératoire

- Préparation de la solution de DPPH :

La solution de DPPH est préparée selon le protocole d'Adrar et ses collaborateurs en 2015 [131]. Il consiste à solubiliser 4 mg de DPPH dans 100 ml d'éthanol absolu, cette solution doit être préparée au moins deux heures avant d'entamer le test du piégeage du radical DPPH. La solution est conservée à l'obscurité sous une température $T = - 5^{\circ}\text{C}$.

➤ Préparation des dilutions :

- Préparer un volume de 0.6 ml de l'huile essentielle de C.Z à dissoudre dans 5.4 ml d'éthanol , noter la solution mère, puis prélever 3ml de cette solution et la diluer dans l'éthanol à différentes concentration (100%,50%,25%,12.5%,6.25%). Chaque solution préparée, est divisée en trois solutions filles de volume égaux à 0.8 ml.
- Ajouter 3.2 ml de la solution éthanolique de DPPH dans chaque essai de volume 0.8 ml qui a été préparée précédemment. Incuber les mélanges réactionnel pendant 30 minutes à l'obscurité et à une température ambiante, l'absorbance est lue à 517 nm .
- L'inhibition du radicale libre DPPH par l'acide ascorbique a été également analysée aux mêmes concentrations (100%, 50%, 25%, 12.5%, 6.25%) et dans même conditions que l'échantillon.

II. 7 Détermination de l'activité antioxydante de l'huile essentielle de C.Z encapsulée dans l'argile :

- Mettre le mélange (0.38 g d'huile essentielle de C.Z, 0.5 g d'argile et 5 ml d'éthanol) sous agitation pendant trois heures, puis récupérer l'argile chargée en huile par une simple filtration.

- A partir de l'argile chargé en huile essentielle qui a été récupérée, préparer cinq solutions filles et déterminer leurs activités antioxydantes suivant le même protocole réalisé sur l'huile essentielle libre .

II. 7. 1. Calcul des pourcentages d'inhibition :

La capacité de l'antioxydant (huile essentielle de C.Z ou acide ascorbique ou l'huile adsorbé dans l'argile) à piéger le radical libre est estimée en déterminant le pourcentage de décoloration (réduction) du DPPH en solution dans l'éthanol absolu. Le pourcentage d'inhibition a été calculé selon l'équation suivante [132] :

$$\%inhibition = \frac{abs(control) - abs(\acute{e}chantillon)}{abs(control)}$$

II. 7. 2 Détermination de IC50

La grandeur IC50 est définie comme étant la concentration de l'échantillon testé, nécessaire pour réduire 50% de radical DPPH•, appelée aussi (concentration équivalente à 50% de DPPH réduit). Déterminer graphiquement les pourcentages d'inhibition du DPPH des extraits étudiés, à l'aide de leur courbes correspondantes, qui représentent la variation du pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction de la concentration[132].

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. 1 Caractérisation physicochimique :

L'étude des propriétés physicochimiques des huiles essentielles permettant notamment de vérifier leur valeur commerciale, leur qualité et les éventuelles impuretés :

✓ Densité relative :

$$d = \frac{36,84 - 26,77}{36,14 - 26,77}$$

$$d=1,074 \text{ g/ml}$$

✓ Indice d'acide :

Le volume équivalent de KOH est : 3 ml , donc :

$$IA=(0,1 \times 3 \times 56,1)/1$$

$$IA=16,83 \text{ mg/g}$$

✓ Indice de peroxyde :

Le volume équivalent pour le blanc était de $V_{th}=0,5 \text{ ml}$

Le volume équivalent pour l'huile essentielle était de $V_o=1,1 \text{ ml}$

$$I_p=[(1,1-0,5)/1] \times 1000$$

$$I_p=6 \text{ meq/kg}$$

Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres calculées comparés à ceux trouvés dans la littérature :

Tableau II .3: les caractères physicochimiques de l'huile essentielle de CZ

Propriétés	Valeur calculée	Valeur de littérature	référence
Densité(g/ml) (à 20°C)	1,074	1,061	[133]
Indice d'acide	16,83	< à 20	[9]
Indice de peroxyde (meq/kg)	6	< à 80	[9]

III. 1. 1 Discussion:

D'après les résultats trouvés, nous avons constaté que les trois indices chimiques testés (la densité, l'indice d'acide et l'indice de peroxyde) sont comparables avec ceux de la littérature :

- pour la densité , sa valeur ($d=1,074$) est plus élevée que la valeur référentielle ($d_{lit} =1,061$)[133], ce paramètre physique permet de donner un aperçu sur la qualité, la nature et la pureté de l'huile[134]. Elle est influencée par la composition intrinsèque (c'ad qui est intérieur et propre de ce dont il s'agit) de l'huile et son état d'oxydation[135]
- La valeur de l'indice d'acide ($d=16,83$) est également située dans l'intervalle de la valeur référentielle ($d_{lit} < 20$)[9], la valeur de cet indice dépend essentiellement des conditions d'extraction et de conservation de l'huile, elle indique le conditionnement de conservation de l'huile et sa susceptibilité à subir des altérations naturelles notamment l'oxydation[134]. Dans notre cas, la valeur de l'indice d'acide de notre huile est modérément élevée, ce qui lui permet d'être comme un conservateur dans les produits alimentaires contenant des matières grasses et acides gras facilement oxydables[134].
- La faible valeur de l'indice de peroxyde, révèle très bien la fraîcheur de notre huile et les meilleures conditions de sa conservation. En effet, la mauvaise conservation de l'huile essentielle (l'exposition à l'air, la lumière et la température élevée), conduit à la formation de peroxydes, montrant le vieillissement et le commencement de la détérioration de l'huile[136]
- ✓ Indice de saponification : On doit signaler à ce stade qu'on n'a pas pu déterminer l'indice de saponification (test négatif). En effet, lors du dosage le point d'équivalence (disparition de la couleur rose de la solution), n'a été pas repéré (la couleur rose persiste toujours). Cela est peut être dû à la quantité minime des acides gras dans notre huile.

III. 2 Procédé d'adsorption :

III. 2. 1 Courbe d'étalonnage :

- La réfractométrie est un moyen qui permet de déterminer l'indice de réfraction des liquides (à une température de référence de 20°C) à l'aide d'un réfractomètre d'Abe. Cet indice physique permet de vérifier la pureté des liquides analysés[134].
- Pour notre huile CZ, le réfractomètre indique un indice de réfraction : 1.580. Cette valeur est comparable à celles trouvées dans la littérature (1.555-1.580)[24].
- Les résultats standards de la lecture sur le réfractomètre en fonction de la concentration (g/l) de l'huile essentielle, sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II .9: variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration

Solution	SM	S1	S2	S3	S4	S5	S6	Ethanol
Concentration(g/l)	75	52,1	18,75	9,38	4,69	2,35	1,18	0
Indice de réfraction	1,3860	1,378	1,370	1,3655	1,3640	1,3625	1,3625	1,3620

- La variation de l'indice de réfraction de l'huile essentielle de CZ en fonction de sa concentration en g/l, est exprimée par la courbe d'étalonnage ci-dessous :

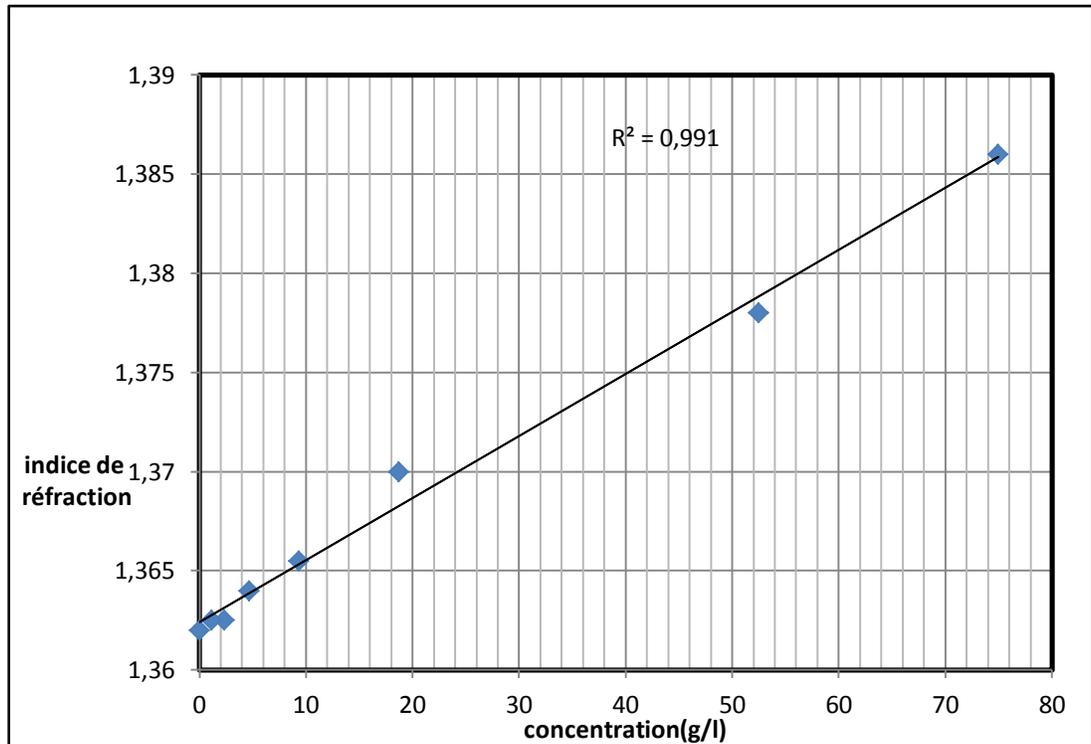


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'indice de réfraction de l'huile essentielle d'écorce de cannelle en fonction de sa concentration.

- On remarque que l'indice de réfraction augmente proportionnellement avec la concentration avec un coefficient de corrélation de l'ordre de $R^2 = 0,991$.
- La droite d'étalonnage est définie par l'équation suivante :

$$IR = a \times C + 1,362 \dots\dots\dots (I)$$

✓ Calculer la pente a :

$$a = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

$$a = 3,12 \cdot 10^{-4}$$

$$(I) \text{ devient : } IR = 3,12 \cdot 10^{-4} \times C + 1,362 \dots\dots\dots (II)$$

✓ Détermination de la quantité restante de l'huile essentielle dans le surnageant (C_{res}) :

- L'indice de réfraction du surnageant mesurée est : $IR=1,380$
- D'après l'équation (II) , on peut déduire la concentration de l'huile restante (C_{res}) :

$$IR(res) = 3,12 \cdot 10^{-4} \times C(res) + 1,362$$

$$C_{res} = \frac{IR(res) - 1,362}{3,12 \cdot 10^{-4}}$$

$$C_{res} = 57,69 \text{ g/l}$$

- ✓ Détermination de la quantité de l'huile essentielle adsorbée sur la montmorillonite (C_{ads}) :

$$C_{adsorbée} = C_{initiale} - C_{restante} \dots\dots\dots(III)$$

$$C_{ads} = 17,31 \text{ g/l}$$

- ✓ Calculer le rendement d'adsorption :

Le rendement de l'adsorption de l'huile essentielle de CZ, est calculé par la formule suivante:

$$R = \frac{C(adsorbée)}{C(Initiale)} \times 100 \dots\dots\dots(IV)$$

$$R = 23,08\%$$

III. 2. 2 Discussion :

Les résultats de notre étude ont montré que l'huile essentielle de cannelle a été retenue par l'argile avec un rendement égal à 23% (A partir de 75 g/l d'huile de cannelle, 17 g/l seulement ont été adsorbés sur l'argile). Le faible rendement de l'adsorption peut être expliqué par plusieurs paramètres liés à :

- L'adsorbat
- L'adsorbant
- Nature du solvant
- Moyen d'analyse de la quantité adsorbée

III. 2. 2. 1 L'adsorbat :

a) La composition de l'huile essentielle :

L'étude de la composition chimique des huiles essentielles révèle qu'il s'agit de mélanges complexes et variables de constituants de tailles, de structures et de poids moléculaires différents. L'adsorption de ces composés sur l'argile est gouvernée par leurs propriétés physico-chimiques :

- Plus la molécule est volumineuse plus sa rétention par l'argile est difficile
- Plus l'abondance du composé dans l'huile essentielle est importante, plus sa rétention sur l'argile est favorable [125,137].

b) Affinité vis-à-vis l'adsorbant :

Une bonne adsorption nécessite une grande affinité entre les constituants d'huile et la montmorillonite[125].

c) Solubilité dans le solvant :

Selon la règle de Lundelius, les composés de l'huile les plus adsorbés , Ceux sont qui présentent une faible solubilité dans le solvant [138]

III. 2. 2. 2 L'adsorbant :

a) Polarité de l'adsorbant :

La Montmorillonite est un support polaire, alors, elle a la tendance à fixer les substances polaires de l'huile de cannelle[139].

b) Quantité de l'adsorbant :

Plus la quantité de l'adsorbant est importante, plus sa capacité d'adsorption est améliorée (les sites d'adsorption offertes sont importantes)[140].

c) Surface spécifique de l'adsorbant :

D'une manière générale, la capacité d'adsorption des supports est intimement liée à leur surface spécifique. Plus le support présente une surface de contact importante, plus sa capacité d'adsorption est élevée. Cependant, la capacité d'adsorption n'est pas seulement liée au phénomène de surface, mais elle semble également être gouvernée par d'autres paramètres tels que la taille et la forme des pores développant par le support. En effet, Les informations données par la littérature montrent que plus les pores sont étroits par rapport à la taille des molécules adsorbés, plus la capacité d'adsorption du support devient médiocre [141,142].

III. 2. 2. 3 Nature de solvant :

Le solvant utilisé au cours de notre travail est l'éthanol qui possède une certaine affinité vis-à-vis l'argile (solvant moyennement polaire). Sa présence influe sur l'adsorption de l'huile de CZ sur l'argile par un phénomène d'adsorption compétitive entre les molécules du solvant et celles des constituants de l'huile [139,140].

III. 2. 2. 4 Moyen d'analyse de la quantité adsorbée :

L'utilisation du réfractomètre comme un moyen de quantification de la quantité de l'huile adsorbée sur l'argile, ne donne pas de bons résultats (cette technique n'est pas fiable et précise)

III. 3 Etude cinétique de la désorption de l'huile essentielle de CZ :

La cinétique de désorption consiste à suivre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du temps de libération de l'huile, les résultats des indices de réfraction mesurées, sont présentés dans le tableau (4) :

Tableau II .10: les mesures de l'indice de réfraction pendant la désorption

Durée	Après 1jour	Après 2 jours	Après 4 jours	Après 6 jours
Indice de réfraction	1,3655	1,3860	1,3860	1,3860

Afin de bien comprendre le procédé d'adsorption et pour confirmer les résultats précédents, l'analyse par spectroscopie IR a été effectuée. :

III. 4 Interprétation des spectres infra-rouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. Elle permet de déterminer leurs structures à partir des vibrations de leurs Liaisons .Cette technique peut être utilisée pour caractériser notre matériau (argile) avant et après l'adsorption de l'huile de CZ. En effet, elle est très sensible aux modifications de la structure d'argile résultant d'un traitement chimique ou physique.

III. 4. 1 Spectre infrarouge de la montmorillonite :

Le spectre FTIR de la montmorillonite est présenté par la figure (7), celle-ci montre plusieurs bandes d'adsorption entre 400 et 4000 cm^{-1} .

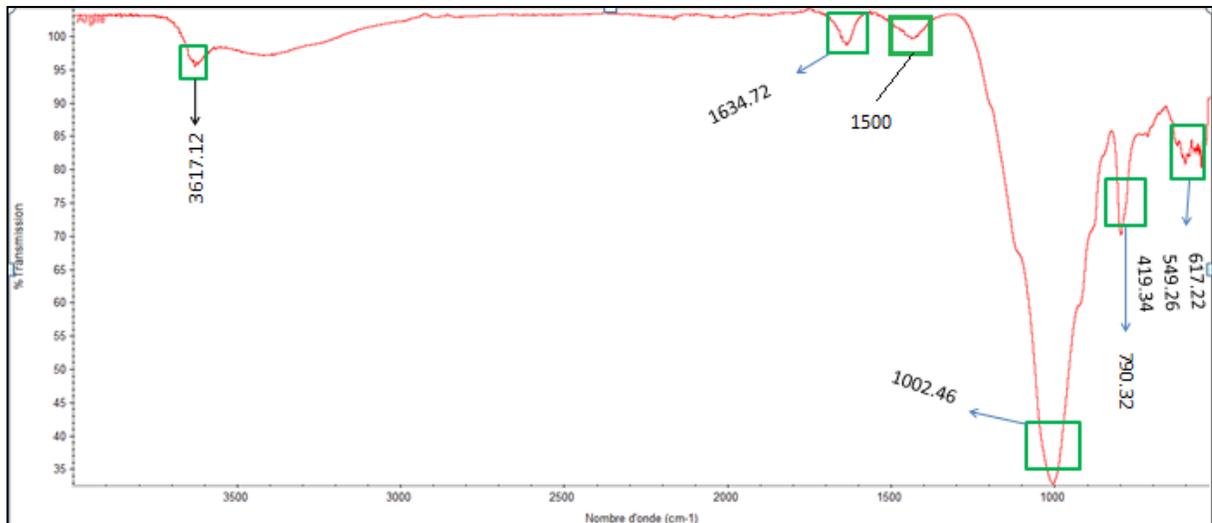


Figure II.7: spectre infrarouge de montmorillonite (inhibition % en fonction de nombre d'onde cm^{-1})

- Ces interprétations ont été faites en se basant sur les études de Benosman et al [143], Khalif et al [144] et Bouchita abbès [145].

-La bande située dans l'intervalle $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, avec un pic à 3617 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

-Le pic centré vers 1635 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets de la montmorillonite.

-Une bande située près de 1400 cm^{-1} accompagnée d'une bande d'intensité moyenne à 875 cm^{-1} caractéristiques aux vibrations d'élongation des liaisons C-O, dues à la présence de carbonate de calcium [144,145]

- La présence du silicium dans l'argile est caractérisée par la bande intense située entre $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1002 cm^{-1} , correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O, ainsi que par les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al (Al tétraédrique) et Si-O-Si dont les pics respectifs sont situés entre 617 et 459 cm^{-1} .

III. 4. 2 Spectre Infrarouge de l'huile essentielle de C.Zeylanicum

L'observation générale de ce spectre permet de remarquer la présence d'un nombre relativement important de bandes d'absorption :

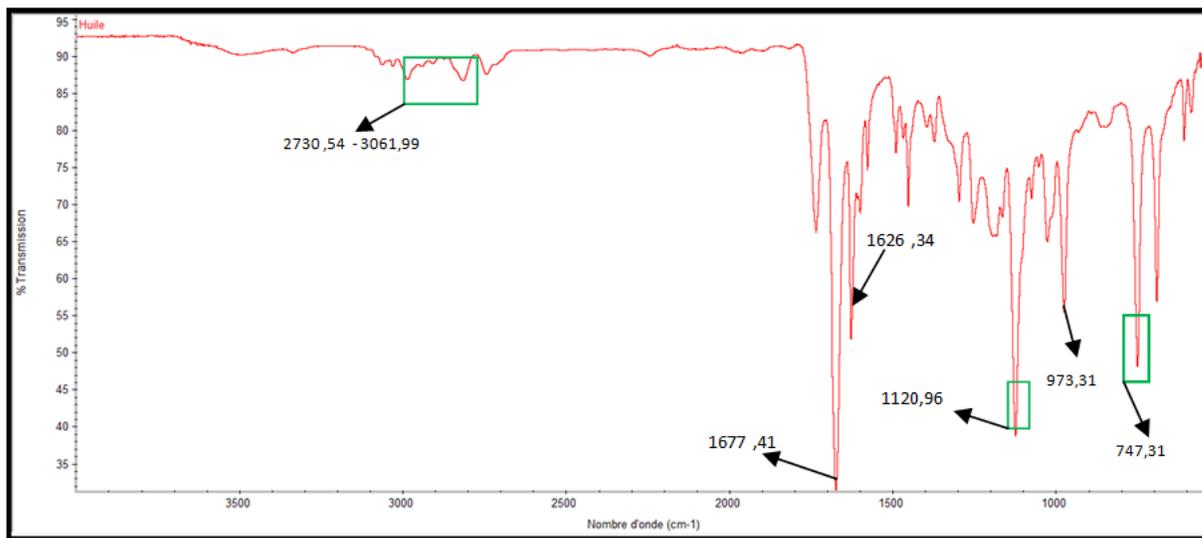


Figure II .8:spectre infrarouge de l'huile essentielle de C.Z

La partie du spectre allant de 3000 à 2500 cm^{-1} se compose par une série de pics moins intenses caractérisant la présence de la liaison C-H des alcanes.

- La zone du spectre s'étalant entre 1800 et 600 cm^{-1} montre plusieurs bandes d'absorption.
- Le pic à 1677.41 et 1626.34 cm^{-1} correspond au mode de vibration de la liaison carboxyle C=O des aldéhydes. Ces pics principaux correspondent au cinnamaldéhyde et ses dérivés (les constituants principaux de l'HE d'écorce de cannelle de ceylan).
- Le pic à 1448.02 cm^{-1} correspond au mode de vibration de la liaison C=C aromatique.
- Les pics à 1120 cm^{-1} est attribué au mode de vibration des liaisons C-O des éthers, des acides et des alcools.
- Le pic à 975.51 cm^{-1} est caractéristique de la liaison C-H des alcanes.

- Le pic à $747,51\text{cm}^{-1}$ correspond au mode de vibration de liaison C=C-H du benzène.
- Le pic à $682,12\text{ cm}^{-1}$ correspond au mode de vibration de liaison C=C-H des alcènes.

Le spectre infrarouge de l'huile essentielle de C.Z, nous affirme que l'huile essentielle est bien un mélange de divers produits (alcanes, aldéhydes, alcools, éther, acides, composés aromatiques.....etc) [146,147,148].

III. 4. 3 Spectre infrarouge d'huile essentielle adsorbée sur l'argile :

Selon les figures (9) et (10), le spectre d'huile+argile fait apparaître des bandes caractéristiques suivantes :

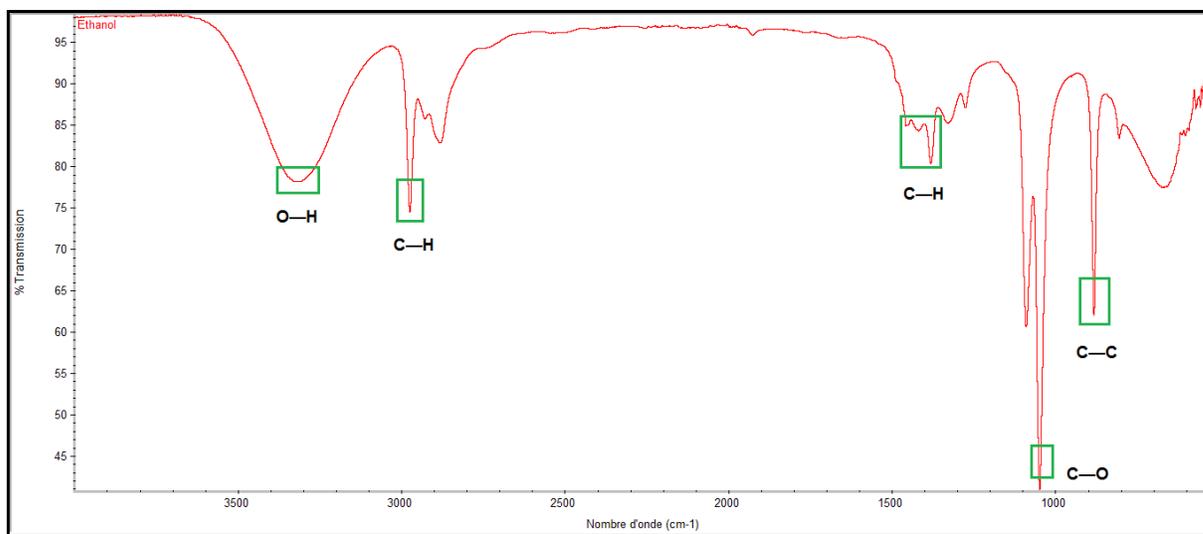


Figure II .9 : spectre infrarouge de l'éthanol

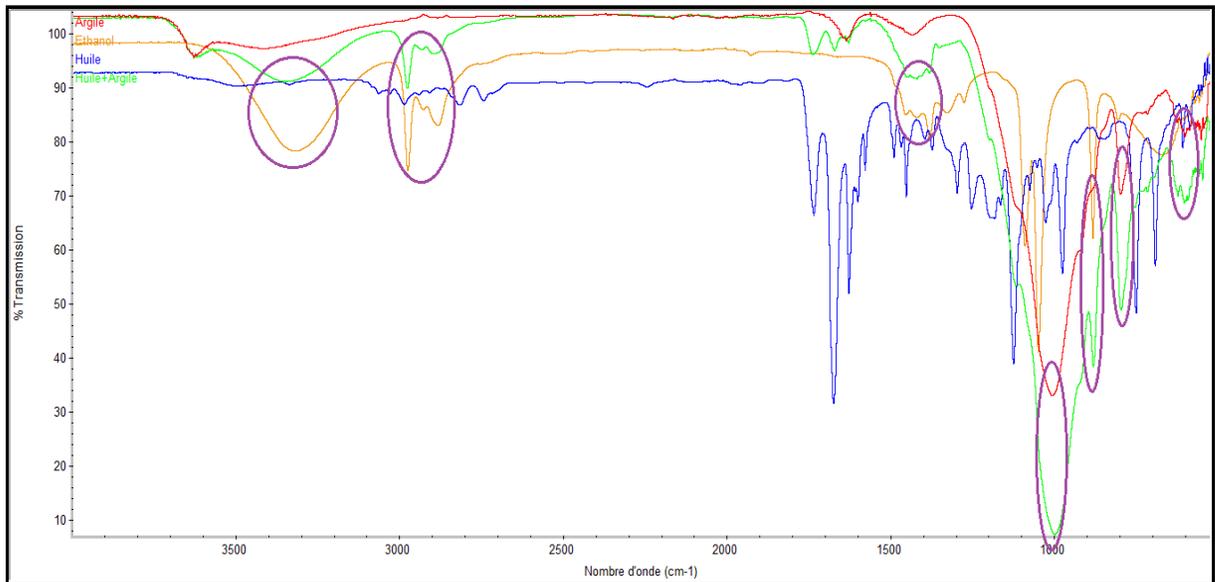


Figure II . 10: spectre infrarouge regroupant les quatre spectres des échantillons (huile, argile, éthanol, huile+argile)

- Une bande large d'intensité moyenne, situé à 3350 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation du groupement hydroxyle de l'éthanol.
- Une bande fine, près de 3000 cm^{-1} correspond à vibration d'élongation de $\text{C}_{\text{tét}}\text{-H}$ d'éthanol.
- Trois bandes d'intensité moyenne ,centrées vers 1400 cm^{-1} , identique à une bande caractéristique de l'huile correspond aux vibrations d'élongation de $\text{C}=\text{C}$, aussi avec une bande caractéristique à l'éthanol correspond aux vibration de déformation de la liaison C-H de l'éthanol.
- Une bande intense situé à 1000 cm^{-1} , identique à celle d'une bande caractéristique de la liaison Si-O , est due aux vibrations d'élongation de cette liaison.
- Une bande fine et intense, situé près de 900 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-C de l'éthanol.

D'après ces interprétations, on peut constater que :

- La faible quantité d'huile de cannelle adsorbée sur la Mont empêche l'identification des principaux constituants de l'huile.

- L'éthanol possède une affinité importante vis-à-vis de la Mont, comparable à celle de l'huile, ce qui explique le rendement faible de la rétention d'huile sur l'argile et affirme l'histoire de l'adsorption compétitive entre le solvant et l'adsorbat.

Les résultats obtenus confirment la littérature car il semble que l'éthanol présente une affinité importante pour la Mont en raison de son caractère polaire ainsi que de son faible poids moléculaire, limitant l'adsorption de l'huile essentielle sur les sites actifs de l'argile [139].

III. 5 Etude de l'activité antioxydante de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* :

Le radical DPPH• est un radical organique libre et stable, présentant une bande d'absorbance maximale située entre 515-528 nm.

Le radical DPPH• est généralement considéré comme l'un des composés les plus utilisés pour suivre l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante, en raison de sa forte stabilité et la simplicité de son analyse. Les résultats obtenus sur la capacité antioxydante de l'huile essentielle de la plante étudiée, comparés avec l'activité d'un composé anti-radicalaire référentielle (acide ascorbique), sont exprimés en pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH•.

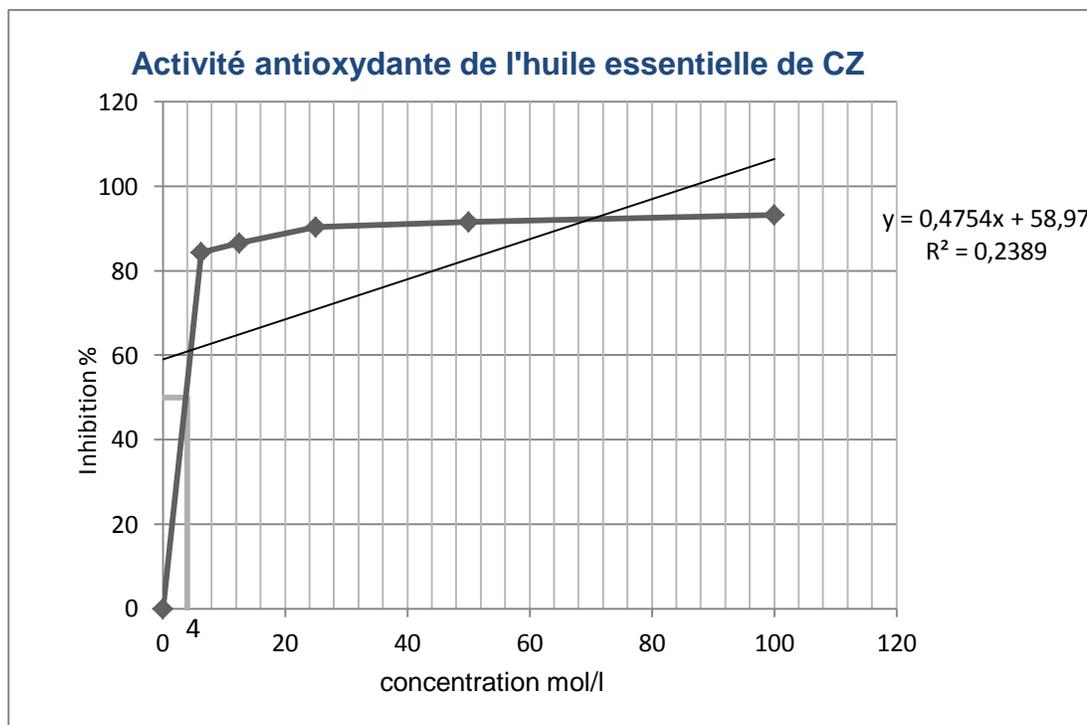


Figure II .11: Profil d'activité antioxydante de l'huile essentielle de C.Z

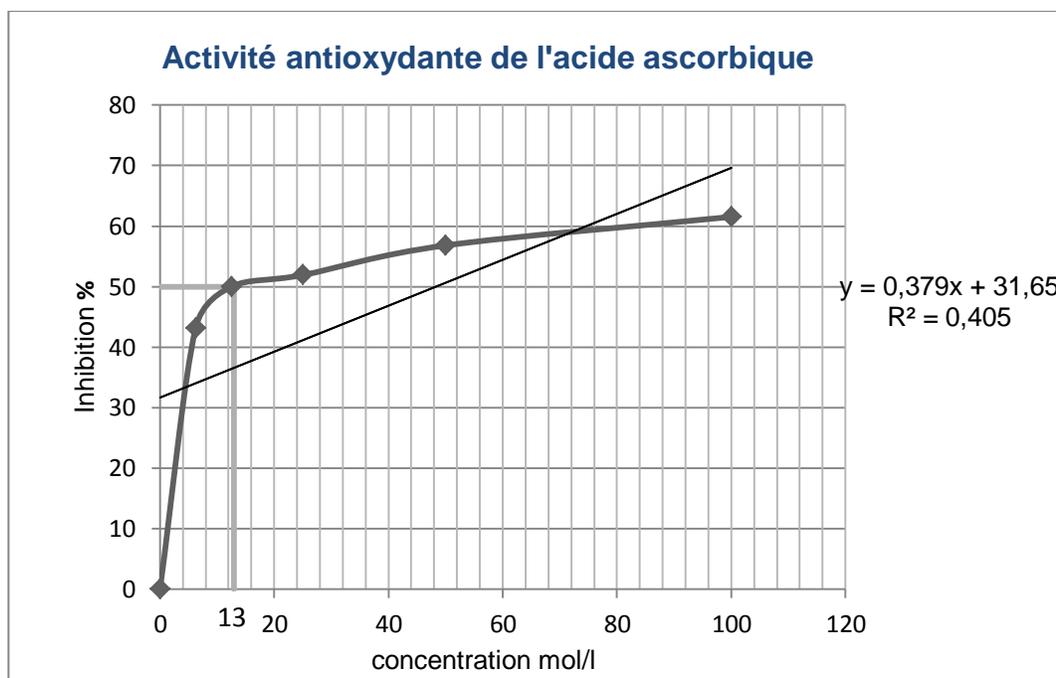


Figure II .21: Profil d'activité antioxydante de l'acide ascorbique

Les antioxydants réduisent et décolorent le radical DPPH en composé jaune « le diphenylpicryl hydrazine », l'ampleur de la réaction dépendra de la capacité des antioxydants à transférer des atomes d'hydrogène[149].

Suivant les figures (11) et (12) qui montrent les résultats de mesure de pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de la concentration des composés testés, et par projection sur les deux graphes, les résultats de la concentration inhibitrice de 50% des radicaux (IC50), ont montré que l'huile de *C. Zylanicum* est dotée d'un pouvoir antioxydant plus grand (IC50=4 mg/ml) que celui de l'acide ascorbique dont l'IC50 est égale à (13 mg/ml) [plus la valeur d'IC50 est basse, plus l'activité antioxydante de notre huile est grande].

D'après ces résultats on peut dire que l'huile essentielle étudiée possède une activité antioxydante remarquable. Plusieurs travaux menés sur l'activité antiradicalaire des HE des plantes aromatiques et médicinales ont montré que ces propriétés sont en relation directe avec leurs compositions chimiques[150]. L'huile essentielle de *C. Zylanicum* est riche en composés phénoliques avec un pourcentage de 64.8% [29] c'est pourquoi elle possède une activité antiradicalaire puissante. La forte activité antioxydante des plantes médicinales, est généralement attribuée aux groupements hydroxyles des composés phénoliques [151,152].

III. 6 Etude de l'activité antioxydante de l'huile essentielle adsorbée sur la Mont :

Résultat : test négatif

CONCLUSION GENERALE :

Actuellement, les plantes aromatique et médicinales sont considérées comme des produits tendances très connus pour leurs propriétés biologiques différentes (activité antioxydante , antimicrobienne, antifongique....)[137].

Ces produits sont généralement très utilisés dans la vie quotidienne des êtres humains pour le traitement des diverses maladies, et dans de nombreuses applications industrielles notamment dans le domaine pharmaceutique et agroalimentaire, comme étant des conservateurs (produits alternatifs aux produits chimiques très toxiques).

Toutefois leur faible stabilité, leur grande sensibilité à l'oxydation, et leur forte volatilité, présentent de vrais obstacles pour leur développement industriel. Pour surmonter ce problème, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un matériau argileux de type montmorillonite pour l'adsorption de l'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum*, dans le but d'une part de la protéger contre la dégradation physico-chimique (oxydation), induite par son exposition à l'oxygène, à la lumière, à l'humidité et à la température, et d'autre part de contrôler sa libération dans un environnement approprié[74,75].

L'étude réalisée a montré que l'huile de *cinnamomum Zylanicum* a été faiblement adsorbée par la montmorillonite avec un rendement égale à 23,08%. L'analyse par la spectrophotométrie infrarouge, nous a permis de justifier les résultats précédents (faible rétention de l'huile par l'argile), et de nous affirmer que l'éthanol semble agir comme inhibiteur de l'adsorption de l'huile sur l'argile (adsorption compétitive).

D'autre part, l'étude de l'activité antioxydante de l'huile essentielle de C.Z selon la méthode de piégeage de radicale libre « DPPH » a montré que l'huile essentielle de cannelle possède une activité plus importante que celle de l'acide ascorbique (molécule de référence). Dans le cadre de la détermination du pouvoir

antioxydant de l'huile adsorbée sur l'argile, les mauvaises conditions de travail nous ont empêché d'atteindre les résultats attendus.

En perspective, il sera intéressant :

- D'étudier les interactions (argile-solvant) et (argile – soluté (huile)) pour choisir le solvant approprié pour l'adsorption .
- Le traitement préliminaire de la montmorillonite pour améliorer sa capacité d'adsorption
- D'utiliser des méthodes fiables et sensibles (UV, GC-MS) pour quantifier l'huile adsorbée et désorbée.
- Tester in vitro l'activité antioxydante par d'autres méthodes comme ORAC (OxygenRadical Absorbance Capacity), TRAP (Total Radical-Trapping Antioxydant Parametre), le blanchissement de β -carotène.....

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

1. Amari, F., Satrani, B., Ghanmi, M., Aafi, AE., Farah, A., Aarab, L., El Ajjouri, M., Guedira, AH., Chaouch, A., "Activité antioxydante et composition chimique des huiles essentielles de quatres espèces de Thym du Maroc", *Acta Bot.Gallica*, 158(4), (2011), 513-523)
2. Andrea, B., Matej, B., Silvia, A., Martina, S., Edgar, P.E., Pavel, K., Miloslav, L., Adela, F., Ramon, M.N., "Thé efficacy of essential oil components loaded into montmorillonite against *Aspergillus niger* and *Staphylococcus aureus*", *Flavour Fragr J*, (2019), 1-12
3. Himed, L., "Évaluation des activités biologiques des huiles essentielles du citron (*Citrus limon*) : encapsulation et application comme agent conservateur à la margarine allégée ", Thèse de doctorat, Université de Constantine, (2018)
4. Suriyagoda, L., Molott, A.J., Vidanarachchi, J.K., Kodithuwak Ku, S.P., Hetherington, A.M. et Beneragama, C.K., "Ceylan cinnamon: Much more than just aspic", *Plants people planet*, 00, (2021),1-18.
5. Bandana, T., Uluwaduge, I. et Jansz, E., "Bioactivity of Cinnamon with special emphasison diabetes mellitus: a review", *In tj Food Sci Nutr*, vol. 63(3), (2012), 380-6 .
6. Thomas, J. et Duethi, P.P., "Cinnamon", Kerala Agricultural university, (2001).
7. Ravindran, P.N., Nirmal-Babu, K. et Shylaja, M., "Cinnamon and Cassia: The Genus *Cinnamoum*", CRC Press, London, (2004), 199-210.
8. Goetz, P. et Ghedira, K., "Phytothérapie anti-infectieuse", Springer Paris Berlin Heidelberg New York Springer-Verlag France, Paris, (2012).

9. Clémence, B., “L'huile essentielle de cannelle de Ceylan (*Cinnamomum zeylanicum*)”, Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, (2014).
10. Fabienne, E., “La cannelle de Ceylan et ses activités biologiques, Sciences pharmaceutiques”, (2004).
11. Benzeggouta, N., “Etude de l'Activité Antibactérienne des Huiles Infusées de Quatre Plantes Médicinales Connues Comme Aliments”, Thèse de doctorat, (2005).
12. Richard, H., “Épices et aromates”, Collection sciences et techniques agro-alimentaires, Tec-Doc –Lavoisier, (2012).
13. He, Z.D., Qiao, C.F., Han, Q-B., Cheng, C.L., Wu, H.X. et Jiang. R.W., “Authentication and quantitative analysis on the chemical profile of cassia bark (*cortex cinnamomi*) by high-pressure liquid chromatography”, *J Agric Food Chem*, vol. 53(7), (2005), 24248.
14. Thomas, J., Board, R. et Kuruvilla, K.M., “Cinnamon”, India cardamom Research Institute, India, (2012).
15. Gunawardena, D., Govindaraghavan, S. et Münch, G. “Anti-inflammatory properties of cinnamonyl phenols and their Monomeric precursors”, *Polyphenols in Human Health and Disease*, University of western Sydney, Australia, (2014).
16. Anonymous ., “Cinnamon cultivation and processing”, Technical Bulletin 5 (published in sinhala language), Département of Export Agriculture of Sri Lanka, (2015), 41pp.
17. Wijesekera, R.O.B. et Chichester, C.O., “The chemistry and technology of cinnamon”, *Critical Reviews in Food science and Nutrition*, vol. 10(1), (1978),1-30.
18. Balasubramanian, S., Roselin, P., Singh, K.K., Zachariah, J. et Saxena, S.N., “Post harvest processing and benefits of Black pepper, Coriandre ,Cinnamon

- ,Feugreek, and Turmeric species”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 56:10, (2016), 1585-1607.
19. Bourrain, J.L., “Allergies aux huiles essentielles: aspects pratiques”, *Revue Française d'Allergologie*, 53, (2013), 30-2.
20. Couic-Marinié, F. et Lobstein, A., “Les huiles essentielles gagnent du terrain à l’officine”, *Actualités pharmaceutiques*, vol. 52(525), (2013), 18-21.
21. Sahraoui, “Les Huiles Essentielles”, *Laboratoire de pharmacognosie, UN19010*, (2015).
22. Eurotext, J.L., “Les huiles essentielles de l’origan compact et de la cannelle de Ceylan : pouvoir antibactérien et mécanisme d’action”, *Journal de Pharmacie Clinique*, Vol. 31, (2012).
23. Board, Th.R., India. et Kuruvilla, K.M., “Cinnamon. Indian Cardamom Research Institute, India”, (2012).
24. Haddi, K., Lêda R.A., Faroni, Eugênio, E. et Oliveira, “Cinnamon Oil”, *Green Pesticides Handbook*, (2017).
25. Jayaprakasha, G.K. et Jagan Mohan Rao, L., “Chemistry, Biogenesis, and Biological Activities of *Cinnamomum zeylanicum*”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol, 51:6, (2011), 547-562
26. Razafindrakoto, N., “Contribution à l’étude de l’activité antimicrobienne d’huile essentielle d’écorce de cannelier (*cinnamomum zeylanicum*)”, *Université d'Antananarivo*, (2004).
27. Wong, Y.C., Ahlad-Mudzaqqir, M.Y. et Wan-Neurdiyana, W.A., “Extraction of essential oil from Cinnamon (*cinnamomum zeylanicum*)”, *Oriental journal of Chemistry*, vol.30(1), (2014), pp: 37-47

28. Bousbia, N., "Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires", Thèse de doctorat, Université d'Avignon, France, (2011).
29. Paranagama, P.S., Wimalasena, S., Jayatilake, G.S., Jayawardena, A.L., Senanayake, U.M. et Mubarak, A.M., "A comparaison of essential oil constituents of bark, leaf, root and fruit of cinnamon (*cinnamomum zeylanicum* Blum) grown in Sri Lanka", J. Natn.sci.Foundation, Sri Lanka, 29(384), (2001), 147-153
30. Tribaux, Z., "Développement de méthodes d'extraction et d'analyse de molécules terpéniques à activité anti-inflammatoire", Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, (2019).
31. Saleem, M. et Hanif, H.A., "Bioanalyticalévaluation of *cinnamomumzeylanicum* essential oil", Natural product Research : Formerly Natural product Lettres, (2015).
32. Ben Amor, B., "Maitrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs : texturation par détente instantanée contrôlée (DIC)", Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, (2008) .
33. Edet, F., "La cannelle de Ceylan et ses activités biologiques", Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, (2004) .
34. Cardoso-ugarte, G.A., Lopez-Malo, A. et Sosa-Morales, M.E., "Cinnamon (*cinnamomumzeylanicum*) Essential Oils chapter 38, " Essential Oils in Food Préservation, Flavor and Safety, (2015).
35. Reyes-jurado, F., "Antifungal activity of essential from Mexican oregano and cinnamon in vapour phase (Master thesis). Universidad de las Americas Puebla, Mexico,(2013).

36. Lakhdar, V., “ Évaluation de l'activité antimicrobienne d'huiles essentielles marocaines sur *Aggregatibacter Actinomycetemcomitans* : Étude in vitro “, Thèse de doctorat, Université Mohamed V de Rabat, (2015).
37. <http://cedric.despax.free.fr/physique.chimie/>
38. Khuwijit, P., Jaru, P., Sayputikasikom, N., Samuhasaneetoo, S., Penroj, P., Siriwongwilaichat, P., Adachi, S., “Subcritical water extraction of flavoring and phenolic compounds from Cinnamon bark (*Cinnamomum zeylanicum*)”, *Journal Of Oleoscience*, vol.61,(6), (2012), 349-355.
39. Marongiu, B., Pitas, A., Porcedda, S., Tuverl, E., Sanjust, E., Mell, M., Sollal, F., Zucca, P. et Rescigno, A., “ Supercritical CO₂ Extract of *Cinnamomum zeylanicum* : chemical characterization and antityrosinase activity”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.55, (2007), 10022-10027.
40. Rakotoarijona, N.F., “Contribution à l'étude de la composition chimique de l'huile essentielle d'écorce de cannelle (*Cinnamomum zeylanicum*) : variation intra arbre de la teneur en cinnamaldéhyde cas de la région Atsinanana de Madagascar “ , Mémoire de fin d'étude, Université d'Antananarivo, Madagascar, (2010).
41. Geng, S., Z. Cui, Z., Huang, X., Chen, Y., Xu, D. et Xiong, P., “ Variations in essential oil yield and composition during *Cinnamomum cassia* bark growth”, *Ind Crops Prod* ,vol. 33(1), (2011), 248-52
42. Balasubramanian, S., Roseln, P., Singh, K.K., Zachariah, J. et Savena, S.N., “Post-harvest processing and benefits of black Pepper , Coriandre, Cinnamon, Feugreek, and Turmeric Species”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 56:10,(2016), 1585-1607.
43. Singh, N., Rao, A.S., Nandal, A., S. Kumar, S., Yadav, S.S., Ganaie, Sh.A. et Narasimhan, B., “Phytochemical and pharmacological review of *Cinnamomum Verum*”, *J. Persl a versatile spice used in food and nutrition, Food Chemistry*, (2021), 338

44. Sisal, G.A., "Antibacterial and antifungal effect of cinnamon", *Microbiology Research Journal International*, vol. 23(6), (2018).
45. Behabani, B.A., Falah, F., Arab, F.L., Vasee, V. et Yazdi, F.T., "Chemical composition and antioxidant, antimicrobial, and Antiproliferative activities of cinnamomum zeylanicum bark essential oil", *Evidence-Based complementary and Alternative Medicine*, (2020), 8 pp
46. Veras, H.N.H., Rodrigues, F.F.G., Botelho, M.A., Menezes, I.R.A., Coutinho, H.D.M. et Costa, J.G.M., "Enhancement of aminoglycosides and β -lactams antibiotic activity by essential oil of *Lippiasidoides Cham*, and the thymol", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, (2017), pp.2790-2795.
47. Shakeri, A., et Khakdan, F. et Soheili, v. et Sahebkar, A. G., Rassam, G. et Asili, J., "Chemical composition, activity, and cytotoxicity of essential oil from *Nepeta ucrainica L*", *Industrial Crops and Products*, vol. 58, (2014), pp. 315-321
48. Ooi, L.S.M., Li, Y., Kam, S.L., Wang, H., Wong, E.Y.L. et Ooi, V. E. C., "Antimicrobial activities of cinnamon oil and cinnamaldehyde from the Chinese medicinal herb *Cinnamomum cassia blume*", *Central American Journal of Chinese Medicine*, vol. 34, no. 3, (2006), pp. 511-522
49. Pasqua, R.Di., Betts, G., Hoskins, N., Edwards, M., Ercolini, D. et Mauriello, G., "Membrane toxicity of antimicrobial compounds from essential oils", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 55, no. 12, (2007), pp. 4863-4870,
50. Yang, S.K., Yusoff, K., Ajat, M., Thomas, W., Abushelaibi, A., Akseer, R. et Lai, K.S., "Disruption of KPC-producing *Klebsiella pneumoniae* membrane via induction of oxidative stress by cinnamon bark (*Cinnamomum verum J. Presl*) essential oil", *PloS One*, Article e0214326, vol. 14(4), (2019)
51. Yap, P.S., Krishnan, T., Chan, K.G. et Lim, S.H.. "Antibacterial mode of action of *Cinnamomum verum* bark essential oil, alone and in combination with

- piperacillin, against a multi-drug-resistant *Escherichia coli* strain”, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 25(8), (2015), 1299-1306.
52. Tran, H.N.H., Graham, L. et Adukwu, E.C., “In vitro antifungal activity of C.Z bark and leaf essential oil against *Candida albicans* and *Candida Auris*”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 104, (2020), 8911-8924.
53. Naveed, R., Hussain, I., Tawab, A., Tariq, M., Rahman, M., Hameed, S. et Iqbal, M.. “Antimicrobial activity of the bioactive components of essential oils from Pakistani spices against *Salmonella* and other multi-drug resistant bacteria”, *BMC Complementary and Alternative Medicine*, vol. 13(1), (2013), 265
54. Beaudeux, L. et Durand, G., “Biochimie médicale-Marqueurs actuels et perspectives (2^eed.)”, *Médecine Sciences Publications /Lavoisier*, (2011).
55. Belaïch, R. et Boujraf, S., “Facteurs inflammatoires et stress oxydant chez les hémodialysés : effets et stratégies thérapeutiques”, *Médecine des Maladies Métaboliques*, vol. 10(1), (2016), pp.38-42.
56. Odile, J. et Pastre, C., “Intérêt de la supplémentation en antioxydants dans l'alimentation des carnivores domestiques”
57. Tepe, A.S. et Gaziantep, M.O., “Anti-Alzheimer, anti-diabétique, éclaircissant de la peau, et activités antioxydantes de l'huile essentielle de *Cinnamomum zeylanicum*”, *Industrial Crops And Products*, (2020)
58. Al-Reza, S.M., Rahman, A., Sattar, M.A., Rahman, M.O. et Fida, H.M., “Essential oil composition and antioxidant activities of *Curcuma aromatic Salisb*”, *Food and Chemical Toxicology*, vol.48, no. 6, (2010), pp.1757–1760.
59. Lee, S., Xu, C., Lin, W.X., Yang, L.Y. et Liu, J.C.T., “Composition chimique et effet hypoglycémique et protecteur pancréatique de l'huile essentielle de feuilles de cannelle indigène (*Cinnamomum osmophloeum* Kanehira)”, *J. Agri. Food Chem*, vol. 61(20), (2013), 490-4913

60. Kaskoos, A.R., "GC/MS Profile and in-vitro Antidiabetic Activity of Cinnamomum zeylanicum Blume Bark and Trachyspermum ammi(L.) Sprague Seeds", *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, vol. 22, (2019), 535-544
61. Giri, B. et Mishra, S., "Medicinal nutritional perspective of cinnamon: A Mini-review", *European Journal of Medicinal Plants*, 31(3), (2020), p10-16
62. Yang, X.Q., Zheng, H., Ye, Q., Li, R.Y. et Chen, Y., "Essential oil of cinnamon exerts anti-cancer activity against head and neck squamous cell carcinoma via attenuating epidermal growth factor receptor-tyrosine kinase", *JBUON*, vol. 20(6), (2015), 1518-1525
63. Hong, S.H., Ismail, I.A., Kang, S.M., Han, D.C. et Kwon, B.M., "Cinnamaldehydes in cancer chemotherapy", *Phytother Res*, vol. 30, (2016), 754-767.
64. Sohrabi, R., Pazgoohan, N., Seresht, H.R. et Amin, B., "Repeated systematic administration of the cinnamon essential oil possesses anti-anxiety and anti-depressant activities in mice", *Iranian Journal Of Basic Medical Sciences*, vol. 20, (2017), 708-704
65. Lynck, V.M., Silva, A.D.A. et Figueiro, M., "Inhaled linalool-induced sedation in mice", *Phytomedicine*, vol. 16, issue 4, (2009), p. 303-307
66. Lemon, R.W., "Insecticide resistance", *J. Agric. Sci. (Cambridge)*, vol. 122, (1994), 329-333 .
67. Samarasekera, R., Kathari, K.S. et Weerasinghe, I.S. "Insecticide activity of essential oils of Ceylancinnamomum and Cymbopogon Species against Muscadomestica", *Journal of Essential Oils Research*, vol. 31, (2006), 1034-1038
68. Han, X., et Parker, T.L., "Anti-inflammatory activity of cinnamon (cinnamomum zeylanicum) bark essential oil on human skin Disease model", *Phytotherapy Research*, vol. 31, (2017), 1034-1038.

69. Chen, Y.F., Wang, Y.W. et Huang, W.S., "Trans-cinnamaldehyde, an essential oil in cinnamon powder, ameliorates cerebral ischemia-induced brain injury via inhibition of neuroinflammation through attenuation of iNOS, COX-2 expression and NF κ -B signaling pathway" , *Neuromolecular Med* 18, (2016), 322-333
70. Ghosh, V., Saranya, S., Mukherjee, A. et Chandrasekaran, N. "Antibacterial microemulsion prevents sepsis and triggers healing of wound in wistar rats", *Colloids Surf B Biointerfaces* 105, (2013), 152-157.
71. Bruneton , "Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales", Techniques et Documentations Lavoisier.
72. Mayer, F., "utilisation thérapeutique des huiles essentielles : etude de cas en maison de retraite ", thèse de doctorat , université de Lorraine , (2012)
73. Uragoda , C.G., "Asthma and others symptoms in cinnamon workers" , *Brit J. Insutr. Med* , (1984) , p.224-227
74. Fernandes, L.P., Ehen, Z., Moura, T.F., Novak, C., Sztatisz, J., "Characterization of lippia sidoides oil extract- β -cyclodextrin complexes using combined thermoanalytical techniques" , *J. Therm. Anal. Cal* , (2004) , 78: 557-573.
75. Reineccius , T.A., Reineccius, G.A., Peppard, T.L., "Encapsulation of flavors using cyclodextrins: comparison of flavor retention in alpha, beta and gamma types" , *J. Food Sci* , (2002) , 67: 3271-3279.
76. Bernardos, A., Marina, T., Žáček, P., Pérez-Esteve, É., Martínez-Mañez, R., Lhotka, M., Kouřimská, L., Pulkrábek, J., Klouček, P., "Antifungal effect of essential oil components against *Aspergillus niger* when loaded into silica mesoporous supports" , *J. Sci. Food Agric* , (2014) .
<https://doi.org/10.1002/jsfa.7022>.
77. Bravo Cadena, M., Preston, G.M., Van der Hoorn, R.A.L., Townley, H.E., Thompson, I.P., "Species- specific antimicrobial activity of essential oils and

- enhancement by encapsulation in mesoporous silica nanoparticles”, *Ind. Crops Prod.* 122 , (2018) , 582–590.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.081>
78. Chan, A.C., Bravo Cadena, M., Townley, H.E., Fricker, M.D., Thompson, I.P., “Effective delivery of volatile biocides employing mesoporous silicates for treating biofilms” , *J. R. Soc. Interface* 14 , (2017) .
<https://doi.org/10.1098/rsif.2016.0650>.
79. Vaccari, A., “Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays”, *Catalysis Today* 41,(1998), 53-71.
80. Mouanga, M. Ricq, L. Douglade, J. Bercot,P., “Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition” ,Effects of coumarin as additive, *Corrosion Science* 51, (2009),690-698
81. Bntaher, Y., “Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse”, Thèse de doctorat , Université Abdelmalek Essaadi,(2016)
82. Mouaziz, S., “Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis imidazolium– Application à l’adsorption du bleu Telon”, (2012), p (3-11)-99p.
83. Bouras, O., “Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation ”, Thèse de doctorat , Université de Limoges ,(2003)
84. Nevila, J., “Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multiechelle » d’une bentonite magnésienne. Impact de l’interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité”, Thèse de doctorat, Université d’Orléans (2003).
85. Caillère, S., Hénin, S., Rautereau, M., “Minéralogies des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques”, Tome 1, 2 ème édition Masson, Paris, (1982) .

86. Bouguerra Neji ,S .et al., “Activation d’une argile smectite tunisienne à l’acide sulfurique : rôle catalytique de l’acide adsorbé par l’argile” , Journal de la Société Chimique de Tunisie,(2009),11,191-203.
87. Boukhatem , S .,“Etude de l’élimination d’un pesticide en solution aqueuse par une argile organophile” , Mémoire de master ,Université Abdelhamid Ben Badis-Mostaganem, (2019).
88. Decarreau, A., “Matériaux argileux structures propriétés et applications”,édition Masson, (1990).
89. Moore, D.M., Reynolds, R.C., “X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals”, 2nd edition, Oxford University Press,(1997).
90. Ouahida, Kh., “Etude de matériaux argileux et leur impacts sur l’adsorption de certains polluants ”, Thèse de doctorat , Université Bordj-Badji Mokhtar Annaba , (2016)
91. <https://agronomie.info/fr/wp-content/uploads/2019/09/03-1.jpg>
92. EHC., “Bentonite, Kaloline and Selected Clay Minerals”,(2005).
93. Bouzid, S., “Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums ,Thèse d’octorat , Université de Mohamed Boudeyaf, Oran, (2015)
94. Uddin, F.,“Montmorillonite : An Introduction to Properties and Utilization”, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77987>, (2018).
95. Nanocor., “Technical Data, Polymer Grade Montmorillonite”, Lit.G-105 (IL,USA: Nanocor In) , (2006)
96. Bouzid, S., “Adsorption des différents polluants sur des argiles” ,Mémoire de magister ,Université de Mohamed boudyaf,oran ,(2010).

97. Anonymous., "Agronomy Fact Sheet Series (Fact Sheet 22), Cation Exchange Capacity", Cornell University Cooperative Extension. Available 2006), from: <http://www.css.cornell.edu> [Accessed: January 31,(2008) .
98. Benchabane, A ., "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères", Thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur -Strasbourg ,(2006).
99. Hameed, BH., "Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay", Coll and Su f A: Physicochem. Eng , Aspects 307 (2007) , 45-52.
100. Lynch,J., "Analyse physico-chimique des catalyseuses industriels, manuel pratique de caractérisation", 2eme édition, (2001), 124-300.
101. Pédro, G.j., "Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. Constituants et propriétés du sol", Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, (1994), 665 p
102. Loic, L.P., "Nanocomposites 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, Université de Lyon , (2002).
103. Gaombalet, J., "Le gonflement des argiles et ses effets ouvrages souterrains de stockage LE",Thèse dedoctorat, Ecole Polytechnique (2004).
104. Bensid, N., "Elaboration des matérieux organo-inorganique à base de produit naturel et leurs application dans des processus chimique",Thèse doctorat ,Université Bordj Badji Mokhtar-Annaba,(2016).
105. Jarraya, I., Fourmentin,S.,Benzina,M.,"Adsorption de COV par un matérieux argileux tunisien organo-modifié",Journal de la Société Chimique de Tunisie, 12,(2010), 139-149

106. Benazouaou, K., Saidi-ia, R., "caractérisation physico-chimique et minéralogique d'un adsorbant (matériau à base argile) utilisé dans la dépollution organique ou minérale" , Mémoire de master , Université de Khemis Miliana , (2016)
107. Ettlili, N., "Procédé d'adsorption avec regeneration électronique pour la capture de dioxyde de carbone en post-combution" , Thèse de doctorat , Institut National polytechnique de Lorraine , (2018)
108. Khan, M.N., Zareen, U., "Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water", Journal of Hazardous Materials , BT133 , (2006) , 269-275
109. Vagner. Ch., "Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et etude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse" , Thèse de doctorat , Université de Metz , (2003)
110. Merle, T., "Couplage des procédés d'adsorption et d'adsorption pour l'élimination de molécules bio-recalcinantes", Thèse de doctorat , Université de Toulouse , (2009)
111. Boudart, M., Djega-Mariandassou, G., "Cinétique des réactions en catalyse hétérogène" , Edition Masson , (1982) ,p-53
112. Hamouch, A., "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourdes par l'utilisation des adsorbants naturels" , Thèse de doctorat , université Bougara Boumerdes , (2013) , 160p
113. Sun, L.M., Meunier, F., "Adsorption aspects théoriques , techniques de l'i,génieurs opérations unitaires : extraction fluide/fluide et fluide/solide" , vol. base documentaire : TIB 332DUO , n° ref,article : j2730 , (2003)
114. Naib, N., "Etude du procédé d'adsorption du phénol sur charbon à base de grignon d'olive , modélisation par les plans d'expérience" , Mémoire de Magister , Université M'hamed Bougara , Boumerdes , (2006)

115. Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Makhwa, S.N., Smith, D., "Studies In adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids" , *J. Colloid. Interf. Sci* , 3 , (1960) , 3973-3993 ,
116. Louragini, D., "Elimination du cuivre en solution par la sciure de bois" , Mémoire de Master , Université de Québec , (2016)
117. Epa., "Understanding variation in partition coefficient , K_d , values volume I : the K_d model , methods of measurement and application of chemical codes" , Us Environmental protection Agency , (1999)
118. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulon, T., "Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions" , *Ing. Chem. Fundam* , 5 , (1966) , 212-223
119. Edeline, F., "L'équation physico-chimique des eaux , Théorie et technologie" , 1er éd. Liege : CEBEDOC , (1985) , 282p
120. Sigg, L., Philippe, B., Nerner, S., "Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces de l'environnement" , 4e éd. Paris: DUNOD , (2006) , 555p
121. Bouras , O., Bollinger, J.C., Baudu, M. et KHalaf, H., "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by solution by surfactant-modified pillared clays " , *Appl. clay SCI*, 37, (2007), 240-250.
122. Bouras , O., Houari, M. et Khala, H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite " , *Toxico. Envi. chemical*, 70, (1999), 221-227.
123. BOURAS, O., Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, thèse de magister , Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie), (1992).
124. Méthode officielle d'analyses physico-chimiques relatives aux corps

gras d'origine animale et végétale, Direction des Laboratoires d'Essais et d'Analyses de la Qualité, ministères du commerce ,(novembre 2011).

125. Akdim, L., "Comparaison de méthodes d'adsorption et d'encapsulation de l'huile essentielle de *Copaifera officinalis* L. En vue d'une application en cosmétique, Mémoire de master, Université de Liège, (2017).
126. Ouis, N., "Étude chimique et biologique des huiles essentielles de Coriandre, de Fenouil et de Persil, Thèse de doctorat, Université d'Oran, (2015).
127. Guillouty, F., "Plante médicinales et antioxydants", thèse de doctorat, université Toulouse III, (décembre 2016).
128. Pinela, J., Barros, L., Dueñas, M., Carvalho, A.M., Santos-Buelga, C., et Ferreira, I.C.F.R., "Antioxidant activity, ascorbic acid, phenolic compounds and sugars of wild and commercial *Tuberaria lignosa* samples: effects of drying and oral preparation methods", *Food Chemistry*, 135(2012), 1028-1035.
129. Radünz, M., da Trindade, M.L.M., Camargo, T.M., Radünz, A.L., Borges, C.D., Gandra, E.A., Helbig, E., "Antimicrobial and antioxidant activity of unencapsulate and encapsulated clove (*Syzygium aromaticum*, L.) essential oil", *Food Chemistry*, (2018).
130. Grupiv's Blog Método DPPH. [online] Available at: <https://grupiv.wordpress.com/2009/11/03/metodo-dpph> , (2016).
131. Adrar, N., Oukil, N. et Bedjou, F., "Antioxydant and antibacterial activities of *Thymus numidicus* and *salvia officinalis* essential oils alone or in combination"., *Industrial Corps and products*, (2015).
132. Samarth, R.M., Panawar, M., Soni, A. et Kumar, M., "Evaluation of antioxidant and radical-scavenging activities of certain radioprotective plant extract", *Food Chemistry*, 106,(2008),868-873.

133. Liesel, B.G., Ignazio, F., Rosalia, F., Martin, J.E., "Antimicrobial activity of cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*) essential oil and its main components against *Paenibacillus* larvae from Argentina.
134. Bazizi, M., "Extraction d'huile essentielle de l'espèce végétale *Salvia Officinalis* par hydrodistillation : caractérisation physiochimique et modélisation paramétrique ", Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2017).
135. Ait Ahmed, A.N., Ait Djebbara, S., "Évaluation de l'altération de l'huile de Soja a au cours de friture de poisson dans les restaurants universitaires TAMDA, Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, (2017)
136. Medjani, C., Maguemoun, K., "Extraction , analyse et évaluation de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle de cannelle de Chine", Mémoire de Master, Université de Tizi-Ouzou, (2017)
137. Benazouaou, K., Saidi-ia, R., "caractérisation physico-chimique et minéralogique d'un adsorbant (matériau à base argile) utilisé dans la dépollution organique ou minérale" , Mémoire de master , Université de Khemis Miliana , (2016)
138. Edeline, F., "L'épuration physico-chimique des eaux", Théorie et technologie, 1^{re} éd. Liège : CEBEDOC, 282p, (1985)
139. Miz, M.E.L., Salhi, S., Bachiri, A.E.L., Wathelet, J.P., Tahani, A., "Adsorption of essential oil components of *lavandula angustifolia* on sodium modified bentonite from Nador", *African J. Biotechnol*, (2014), 13(33), 3413-3425
140. Louragini, D., "Élimination du cuivre en solution par la sciure de bois" , Mémoire de Master , Université de Québec , (2016)
141. Eslinger, E., Peaver, D., "Clay minerals for petroleum geologist and engineers", Short course Notes N°22. Society Economic Paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988)
142. Messaoud, L.A., "Contribution à la valorisation de boues de station d'épuration par l'appréciation d'une nouvelle méthodologie de l'essai au bleu méthylène, Mémoire de maîtrise, Faculté d'architecteure et de génie civile, Algérie, (2011)

143. Benosman, A.S., A.S., Mouli, M., Belbachir, M. et Taibi, H., "Valorisation de la spectrométrie infrarouge (IFTR) pour l'analyse Qualitatif de composés des ciments, argiles et des mélanges ciments/argiles", (2004)
144. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite. Microporous Mater, 8, (1997), 141–150.
145. Boucheta, A., "Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite", Thèse de doctorat, Université djillaliliabes, Faculté des sciences, Sidi Bel Abbes, (2017)

146. Binzueh, A., "GC-MS and FT-IR analysis of constituents of essential oil from Cinnamon bark growing in South-west of Ethiopia", International Journal of Herbal Medicine, 1, 6, (2014), pp22-31.
147. Yan-qun, Li., De-xin, K. et Hong, W., "Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC-MS and FTIR spectroscopy", Industrial Corps and Products, 41, (2013), pp269-278
148. Jeyaratnam., N, Abdurahman., H.N., Kanthasamy, R., Nour., A.H., Yuvaraj, A.R. Et Akindoyo, J.O., "Essential oil from Cinnamomum cassia bark through hydrodistillation and advanced microwave assisted hydrodistillation", Industrial Corps and Products, 92, (2016), pp57-66.
149. Ardestani, A., Yazdanparast, R., "Antioxidant and free radical scavenging potential of Achilleasantolina extracts" Food Chem , vol104: 21-29, (2007).
150. Bouzouita N., Kachouri F., Ben Halima M. et Chaabouni M. M., "Composition Chimique et Activités Antioxydante, Antimicrobienne et Insecticide de l'Huile Essentielle de Juniperus phoenicea". J Soc Chim Tunis, vol10: 119-125, (2008).
151. Mohammed Aslam Abu lushi, S., Al Saidi, H., Amaresh, N. and Mullaicharam A. R., "Study of Physicochemical Properties, Antibacterial and GC-MS Analysis of Essential Oil of the Aniseed (Pimpinella anisum L.) in

Oman”, Research and Reviews: J PharmacognPhytochem (RRJPP), vol 2 (4):24-33, (20.

152. Ksouri, A., Dob, T., Belkebir A., Krimat, S. and Chelghoum, C., “Chemical Composition and Antioxidant Activity of the Essential Oil and the Methanol Extract of Algerian Wild Carrot *Daucus carota* L. ssp. *carota*. (L.) Thell”, J Mater Environ Sci, vol6 (3): 784-791, (2015).

ANNEX



L'huile essentielle de *cinnamomum zeylanicum* de l'écorce de cannelle de ceylan

images représentant l'étape de l'adsorption de l'huile
d'écorce de CZ dans l'argile



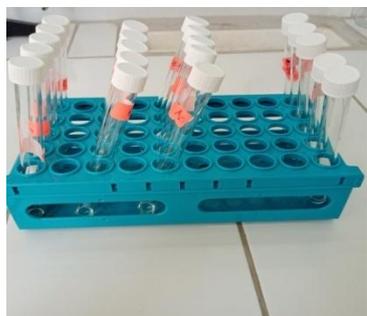


Mettre la solution (huile essentielle de C.Z+argile+solvant) en agitation



Détermination de l'indice de réfraction de l'huile libérée dans le surnageant après

Images représentant les étapes de détermination de l'activité antioxydante



Préparation des essais



Addition de DPPH



Résultat obtenu après l'incubation

Les mesures des pourcentages d'inhibition DPPH pour L'HE de C.Z et l'acide ascorbique

Concentration n mg/ml	% d'inhibition de DPPH	
	L'HE de C. Zeylanicum	Ac.ascorbique
100	93,13	61,53
50	91,55	56,81
25	90,31	51,92
12.5	86,61	49,98
6.25	84,33	43,18
0	0	0
IC 50	1,4081	20,05