



Université Abbés Laghrou – Khenchela
Faculté de Sciences et de Technologies
Département de Sciences et de la matière



Mémoire De Fin D'étude
Pour L'obtention du Diplôme de Master LMD
Spécialité : chimie des matériaux académique
Option : chimie des matériaux

**Comparaison huile de cade et l'huile
essentielle (juniperus oxycedrus)**

Présenté Par:

Nassim Saidi

Adel Naili

Membres des jurys :

Président : Fouzia Hamadi (MAA) université abbes laghrou khenchela

Examineur : radouane takawacht (MAA) université abbes laghrou khenchela

Encadreur : zakaria badis (MCB) université abbes laghrou khenchela

2020/2021




Remerciement

avoir gardés en bonne santé afin de mener à bien ce mémoire de fin d'étude. Nous remercions également nos familles pour les sacrifices qu'elles ont faits pour voir notre réussite.

Nous tenons à remercier DOCTEUR radouane takawcht Maitres de conférences B à l'université Abbes Laghrour khenchela d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance, nous vous remercie sincèrement pour votre disponibilité et pour vos conseils apportés lors de l'élaboration de ma thèse.

Nous remercions sincèrement notre promotrice , DOCTEUR hadis zakaria Maitres de conférences B à l'université Abbes Laghrour khenchela, pour avoir accepté diriger ce travail, pour ses conseils, son aide, ses suggestions sur la rédaction de ce mémoire s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que la confiance qu'elle nous a témoigné tout au long de cette étude. , pour sa simplicité, sa gentillesse à notre égard, pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur, sa pédagogie, son sens de communication. Merci pour tous ces bons moments.

Nous remercions notre jury Maitres Assistante à l'université Abbes Laghrour khenchela d'avoir bien voulu examiner notre travail.





*Je dédie ce modeste travail aux êtres qui me sont les plus chers au monde
mesparent :*

*Pour votre inéluctable patience et pour tous les efforts que vous avez consenti pour
mon éducation et mon bien être. Rien au monde ne pourrait compenser les sacrifices que
vous avez enduré durant mes longues années d'études.*

*C'est grâce à ALLAH puis à vous que je suis devenue ce que je suis
aujourd'hui.*

A mes sœurs et A mes frères

*Je ne peux exprimer à travers ces lignes tous mes sentiments d'amour et de tendresse
envers vous. Je vous remercie d'avoir toujours été à mes côtés et j'espère que vous
trouverez dans cette thèse l'expression de mon grand affection pour vous. Que dieu
vous protège et consolide les liens sacrés qui nous unissent.*

ou de loin qui ont participé à l'émancipation de ma personne

MES CHERS AMIS ET COLLEQUES :

*Aucun mot ne saurait exprimer mes sentiments de considération et de reconnaissance
envers votre soutien et vos encouragements le long de mes études. Vous avez toujours
donné l'exemple des amis attentifs et fidèles, et des camarades serviables et marrants.*

Je vous souhaite santé, bonheur et prospérité.

Dédicace



Liste des abréviations

Liste des abréviations

DFT : théorie fonctionnelle de la densité.

IR : Infra rouge.

UV : ultra-violet.

RMN : résonance nucléaire magnétique.

γ : densité électronique.

$\rho(\gamma)$: densité réelle.

B3LYP : Becke trois paramètres Lee-yang-parr.

B_0 : Champ magnétique statique intense.

RF : radiofréquence.

IRTF : transformée de Fourier.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Moléculaire Orbital.

Ppm : Partie par million.

nm : nanomètre

ZPE : zéro point énergie

FT : transformée de Fourier.

IUMAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

CA : charbon actif.

CAP : charbon actif en poudre

CAT : charbon actif en tissu.

CAG : charbon actif en grain.

Kg : kilogramme.

g : gramme

μg : Microgramme.

H₂O : molécule d'eau.

Abs : Absorbance.

Liste des abréviations

PH : potentiel d'hydrogène.

A° : Angichtrone.

$\frac{x}{m}$: Quantité de soluté adsorbée.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L)

b : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ($b \propto e^{-\Delta G/RT}$) (1/mg)

K_L : Constante de Langmuir (1/mg)

c_0 : Concentration initiale (mg/L)

K_f et n : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

C : concentration au temps t (mg/L).

c_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

q_e : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹).

K_B : Constant de BET.

Do : Densité optique.

I et I₀ : Incidence.

L : l'épaisseur.

C : la concentration.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

Liste des figures

Liste des figures

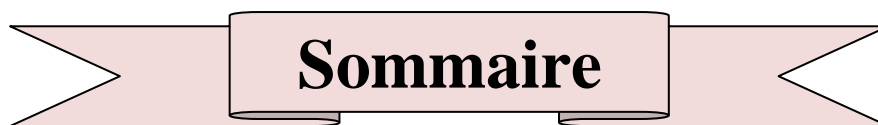
<u>Figure1</u> : β-cadinène Le cadinol	
<u>Figure2</u> : Le cadinol	
<u>Figure3</u> : Anciens fours à cade	
<u>Figure 4</u> : Coupe longitudinale d'un four à cade	
<u>Figure5</u> : les étapes de la fabrication de l'huile de cade	
<u>Figure6</u> : Appareillage utilisé pour l'hydrodistillation de l'huile	
<u>Figure7</u> : Hydrodistillation assistée par micro-ondes	
<u>Figure8</u> : Schéma descriptif de la chromatographie en phase gazeuse	
<u>Figure9</u> : Arbrisseau de <i>Juniperus oxycedrus</i>.	
<u>Figure10</u> : Morphologie de <i>Juniperus oxycedrus</i> L.	
<u>Figure11</u> : Habitat naturel de <i>Juniperus oxycedrus</i> L	
<u>Figure12</u> : Les précipitations moyennes dans le massif de l'Aurès (1913-1963)	
<u>Figure13</u> : Précipitations annuelles moyennes du secteur sec	
<u>Figure14</u> : Températures annuelles dans le massif de l'Aurès	
<u>Figure15</u> : Graphique bioclimatique	

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 01 : Composants de l'huile de cade	
--	--

Sommaire



Remerciement	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste de figures	
Liste de tableaux	
Introduction générale	2
Références bibliographiques	3

Partie bibliographique

Chapitre I : Modélisation et étude structurale

Introduction.....	6
I. Modélisation des modes de Vibration par Gaussian	6
I.1. Choix de la méthode Gaussian (logiciel)	6
I.2. Utilisation de logiciel gaussian	7
I.3. Choix de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.4. Choix des bases avec le fonctionnel hybride B3LYP	7
I.5. Concept général des règles de comptage électronique : Le principe de la couche fermée (en anglais : « closed-shell requirement principle »).....	8
II. Etude structurale	9
II.1. Spectrophotomètre UV-Visible	9
II.1.1. Définition	9
II.1.2. L'appareillage	9
II.1.3. Principe de fonctionnement	10
II.2. La spectroscopie Infra rouge (IR)	11
II.2.1. Définition	11
II.2.2. Appareillage	11
II.2.3. Principe	12

Sommaire

II.3. La résonance magnétique nucléaire (RMN)	13
II.3.1. Définition	13
II.3.2. Schéma général d'une expérience RMN	14
Conclusion	14
Références bibliographiques.....	15

Chapitre II: Phénomène d'adsorption

Introduction	19
I.L'adsorption	20
I.1. Définition de l'adsorption	20
I.2 : Types d'adsorption	20
I.2.1. Adsorption chimique: (ou chimisorption)	20
I.2.2. Adsorption physique: (ou physisorption)	20
I.3. L'isothermes d'adsorption	21
I.3.1. Isotherme de type I	21
I.3.2. Isotherme de type II	21
I.3.3. Isotherme de type III	21
I.3.4. Isotherme de type IV.....	22
I.3.5. Isotherme de type V	22
I.4: Classification des isothermes d'adsorption	23
I.4.1. Classe L	23
I.4.2. Classe S	23
I.4.3. Classe H	23
I.4.4. Classe C	24
I.5. Les facteurs influents sur l'adsorption	24
I.6. Modèle d'isotherme d'adsorption	25
I.6.1 : Modèle de Langmuir	25
I.6.2. Modèle de Freundlich	27

Sommaire

I.6.3 : Isotherme BET (Bruneau, Emet, Teller)	28
I.7.Surface spécifique	29
I.8. Cinétique d'adsorption	29
I.8.1 Modèle de pseudo premier ordre	29
I.8.2 Modèle du pseudo-deuxième ordre	29
II. Les adsorbants	30
II.1.Définition	30
II.2.Différents types d'adsorbants	31
II.2.1.charbon actif	31
II.2.1.1. Définition	31
II.2.1.2. Fabrication	32
II.2.1.3. Les différentes formes du charbon actif	33
II.2.1.4. Structure interne du charbon actif	34
II.2.1.5. Les applications des charbons actifs	35
II.2.2. Les argiles	36
II.2.2. 1. Définition	36
II.2.2. 2. Structure minéralogique des argiles	37
II.2.2.3. Application des argiles dans l'adsorption des matières organiques...	38
II .2.3. Zéolithes	39
II.2.3. 1. Définition	39
II .2.3.2. Les Applications	39
II.2.4. Gels de silice	40
II.2.4 .1. Définition	40
II.2.4 .2. Utilisations commerciales de la silice	40
II .2.5. Kaolinite	41
II .2.5.1. Définition	41

Sommaire

II .2.5.2. Composition chimique de kaolinite	41
II .2.5.3.les Applications	42
III. Les polluants	42
III.1.Définition	42
III.2.Les types de polluants	43
III.2.1. Polluants organiques	43
III.2.2. Polluants inorganiques	43
III.3.Le Benzène	43
III.3.1. Définition	43
III.3.2. Structure chimique	44
III.3.3. Propriétés physico-chimiques	45
III.3.4. Sources de Benzène	45
III.3.5. Utilisation de Benzène	45
III.3.6. Impact du Benzène	46
Conclusion	46
Références bibliographiques	47

Partie expérimental

Chapitre III: Matériels et méthodes

Introduction	54
I. Adsorbat et adsorbant	54
I.1. Adsorbat	54
I.2. Adsorbant	55
II. Les produits utilisés.....	55
III. Matériels et appareillages	56
III.1.Matériels	56
III.2.Appareillages	56
III.2.1. Spectre d'absorption en UV- visible.....	56
III.2.2. PH-mètre.....	57

Sommaire

III.2.3. Agitateur magnétique chauffant.....	57
IV. Les étapes pratiques de l'application.....	58
IV.1. Préparation de solution mère de Benzène.....	58
V. Les effets de certain paramètre sur l'adsorption du Benzène	58
V.1. L'effet de la concentration de l'adsorbat Benzène.....	58
V.2. Effet de la masse d'adsorbant.....	59
VI. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	60
Conclusion	60

Chapitre IV : Résultats et discussion

Introduction	62
I. Dessin molécule du Benzène (C_6H_6)	63
II. Option de calcul	64
III. Etude structurale	64
IV. Etude des orbitales moléculaires du Benzène C_6H_6	65
V. La densité électronique totale	66
VI. Analyses des spectres	67
VI.1. Analyse de spectre UV-Visible de la molécule Benzène	67
VI.2. Analyse de spectre IR de la molécule Benzène	68
VI.3. Les spectre RMN de C^{13} et H^1 de la molécule Benzène	69
VI.3.1. Analyse de spectre RMN H^1 de Benzène	69
VI.3.2. Analyse de spectre RMN C^{13} de Benzène	70
VII. Traçage de la courbe d'étalonnage du Benzène.....	72
VIII .Effet de la masse	73
IX. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	74
X.L'isotherme d'adsorption.....	75
XI. Modélisation les résultats	76
XI.1. Modèle de Freundlich	76
XI.2.Modèle de Langmuir	76
XII. Modélisation de l'adsorption	77
Conclusion.....	78
Références bibliographiques.....	79
Conclusion générale.....	81

Sommaire

Résumé

Abstract

ملخص



Introduction Générale

*Si vous n'échouez jamais ... vous
échoué aussi longtemps que vous
essayez de vous relever.*



Partie bibliographique



Chapitre I :

Huile de cade

Introduction :

e 1 .Définition :

C'est un "goudron" extrait par distillation du genévrier cade ou oxycèdre, appelé également "Gatran". C'est un liquide sirupeux, de couleur brun-rougeâtre ou noir brun, d'aspect homogène. Elle est caractérisée par une odeur forte, âcre, prégnante et piqueuse .Selon l'Association Française de Normalisation, les huiles de cade doivent avoir une densité comprise entre 0,9 à 1 à 20 °C. Son pH allant de 3,28 à 3,69 respectivement pour l'huile de cade diluée et pure (**Marongiu et al., 2003**).

L'huile de cade est insoluble dans l'eau mais soluble dans de nombreux solvants organiques (l'éther, l'acide acétique cristalline, le benzène, le chloroforme...) (**Karaman et al., 2003**) et incomplètement dans l'alcool. Elle ne contient pas de glycérides ou d'acides gras, toutefois elle est riche en molécules aromatiques (**Skalli.S et al., 2013**). L'huile de cade est souvent falsifiée par addition de divers goudrons (pin, bouleau, hêtre, houille) qui présentent une composition chimique et des propriétés totalement différentes. En effet, par transparence dans la lumière, l'huile de cade donne un reflet rouge, alors que les huiles de goudrons sont brunâtres ou noires (**Bardeau, 2009**). Elle contient 17 à 26% de phénols, dont 12% de gaïacol, du cadinène, et d'autres carbures, un alcool, et le cadinol (**Centre for Mediterranean Cooperation, 2005**).

2.Composition de l'huile de cade :

Selon la durée et la température de la pyrogénéation, on obtient des mélanges de compositions différentes. Une des caractéristiques de l'huile de cade est la présence d'un sesquiterpène bicyclique : la cadinène de formule C₁₅H₂₄. Plusieurs isomères sont présents dont le principal est le β-cadinène (figure 04), se présente sous la forme d'un liquide incolore, peu odorant et fluide (**Chalchat et al., 1990**).

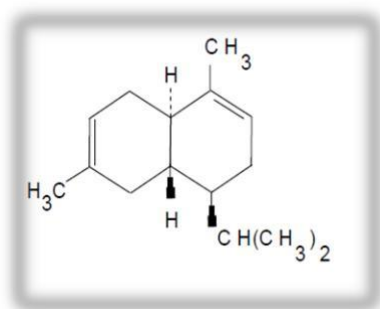


Figure 01: β-cadinène Le cadinol,(**CHALCHAT J.C et all, 1988**)

est un alcool sesquiterpénique (C₁₅H₂₆O) (figure 05), est très abondant dans l'huile essentielle de cade (40%) (Chalchat *et al.*, 1988).

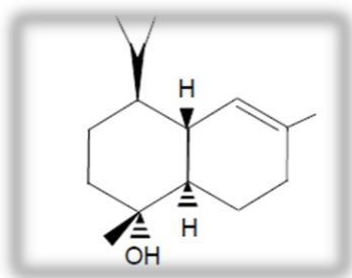


Figure 02: Le cadinol (COHEN-LETESSIER A.1990)

Les principaux composants de l'huile de cade sont regroupés dans le tableau I

Nom	Formule brute	Formule développée
Benzène	C ₆ H ₆	—
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	—
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	—
Cadinène	C ₁₅ H ₂₄	Mélange de 3 isomères

Tableau I: Composants de l'huile de cade (Chalchat *et al.*, 1988).

L'huile de cade et les goudrons végétaux en général ne comportent pas de composés azotés tels que la pyridine ou la quinoléine (LUCASE2000).

3. Propriétés physiques de l'huile de cade:

De couleur noire ou brun foncé, l'huile de cade vraie est un liquide épais et homogène. Son odeur est particulière, très forte, empyreumatique et désagréable. Sa densité est légèrement inférieure à celle de l'eau soit 0,97 à 20°C. Selon GRANGER, la densité n'est pas un mode d'identification de l'huile de cade car elle varie en fonction du mode de préparation. En effet, elle sera plus importante si le taux de phénol est plus élevé. Celui-ci ne doit cependant pas dépasser 40% (CODEX1994). L'huile de cade communique à l'eau une réaction acide [DORVAULTF1994]. Elle doit, en contact avec une solution de chlorure ferrique, la colorer en rouge [18]. L'huile de cade doit être, d'après la Pharmacopée, lévogyre, la déviation étant au minimum de -4 (CODEX1994). Il semblerait que le pouvoir rotatoire de l'huile de cade dépende des proportions de cadinène (pouvoir rotatoire de +80,39°) et de cadinol (pouvoir rotatoire de -64,83°) [DORVAULTF1994]. L'huile de cade, partiellement soluble dans l'alcool à 90°, est insoluble dans l'eau. Par contre, elle se dissout entièrement dans l'éther, l'acide acétique cristallisé, le benzène et le chloroforme. Elle est miscible aux huiles, aux graisses et à la vaseline. Lorsque l'on mélange de l'eau à l'huile de cade, il se forme des globules remontant lentement à la surface. Enfin, si l'on traite cinquante grammes d'huile par de la soude, il doit résulter au minimum trente grammes d'un résidu insoluble [DORVAULTF1994].

4. Fabrication:

En 1939, la famille Boissier met en place la première fabrique artisanale d'huile de cade. C'est uniquement le bois de *J.oxycedrus* qui est utilisé, à partir duquel est extrait le goudron de cade ou huile de cade. De nombreux petits ateliers artisanaux de distillation d'huile de genévrier se sont développés en milieu forestier durant des siècles, jusqu'au début de 20^{ème} siècle. Pour obtenir de l'huile de cade ; on brûlait du genévrier dans un four spécifique construit généralement en pierres sèches et recouvertes de terre, l'intérieur du four était constitué d'une grande fosse centrale d'environ deux mètres de profondeur sur un mètre de diamètre. Cette fosse était faite de brique et d'argile. Son fond avait une forme d'entonnoir permettant de récupérer l'huile de cade. En arrière de cette fosse, se trouvait la chambre de chauffe. C'est dans celle-ci que l'on allumait un feu afin d'avoir un chauffage maximal d'environ 250°C (figure 02). La source de chaleur produite permettait l'exsudation des troncs et des branches, de cette manière, une réaction chimique (la pyrogénéation) s'opérait lentement, pendant quelques jours, jusqu'aux premiers écoulements de l'huile (Porte, 1994).

5. Les fours:

Autrefois, les fours étaient des constructions massives faites de pierres sèches et recouvertes de terre (figure 4). Ils ont été utilisés jusqu'au milieu du XX^{ème} siècle. L'intérieur du four était constitué d'une grande fosse centrale d'environ deux mètres de profondeur sur un mètre de diamètre. Cette fosse était faite de briques et d'argile. Son fond avait une forme particulière d'entonnoir permettant de récupérer l'huile de cade (figure 5). En arrière de cette fosse, se trouvait la chambre de chauffe. C'est dans celle-ci que l'on allumait un feu afin d'avoir un chauffage maximal d'environ 250°C, cette température permettant une exsudation de l'huile sans que celle-ci ne s'évapore ni ne s'enflamme[**PORTE L1994**].

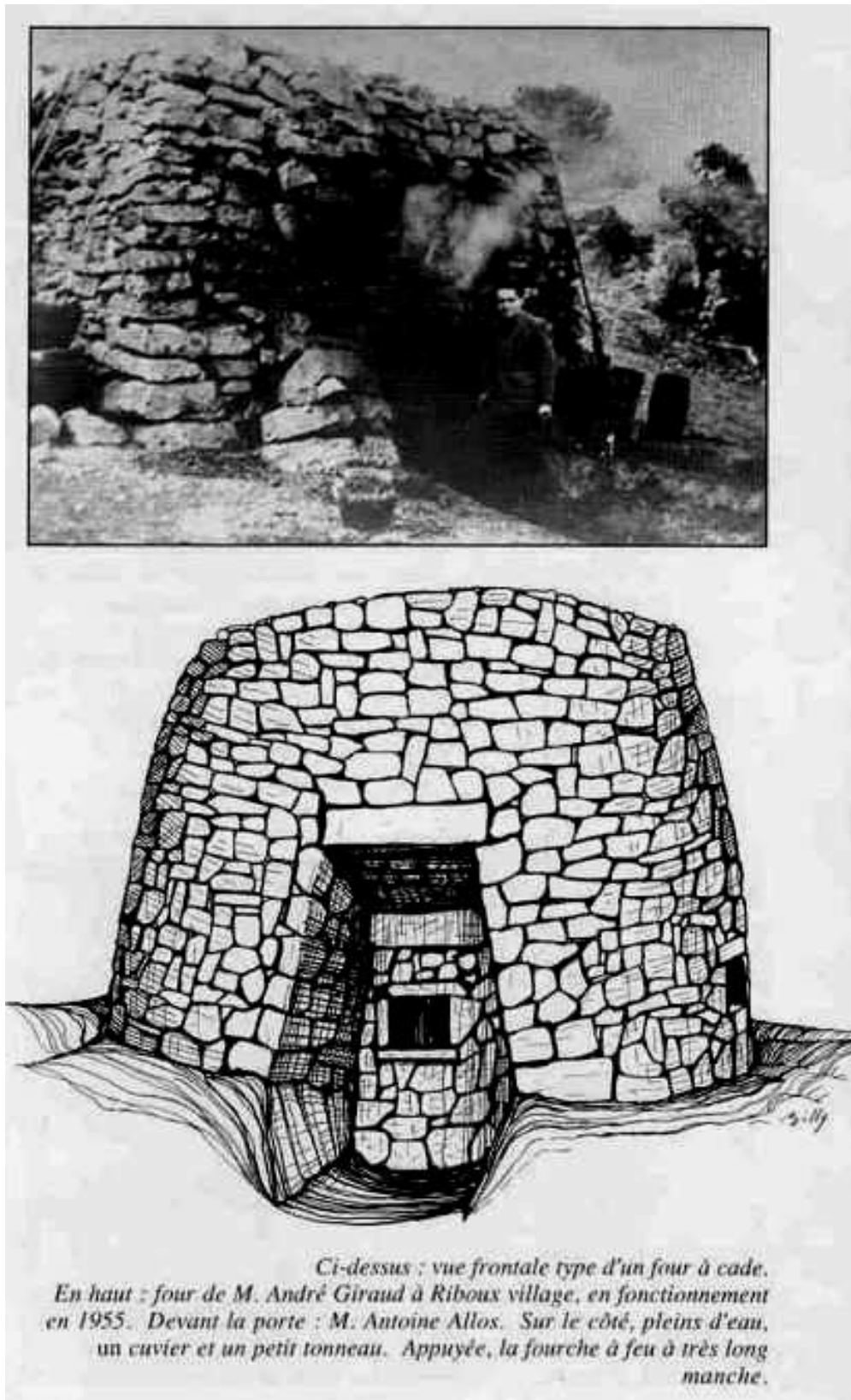


Figure 3: Anciens fours à cade [PORTE L1994].

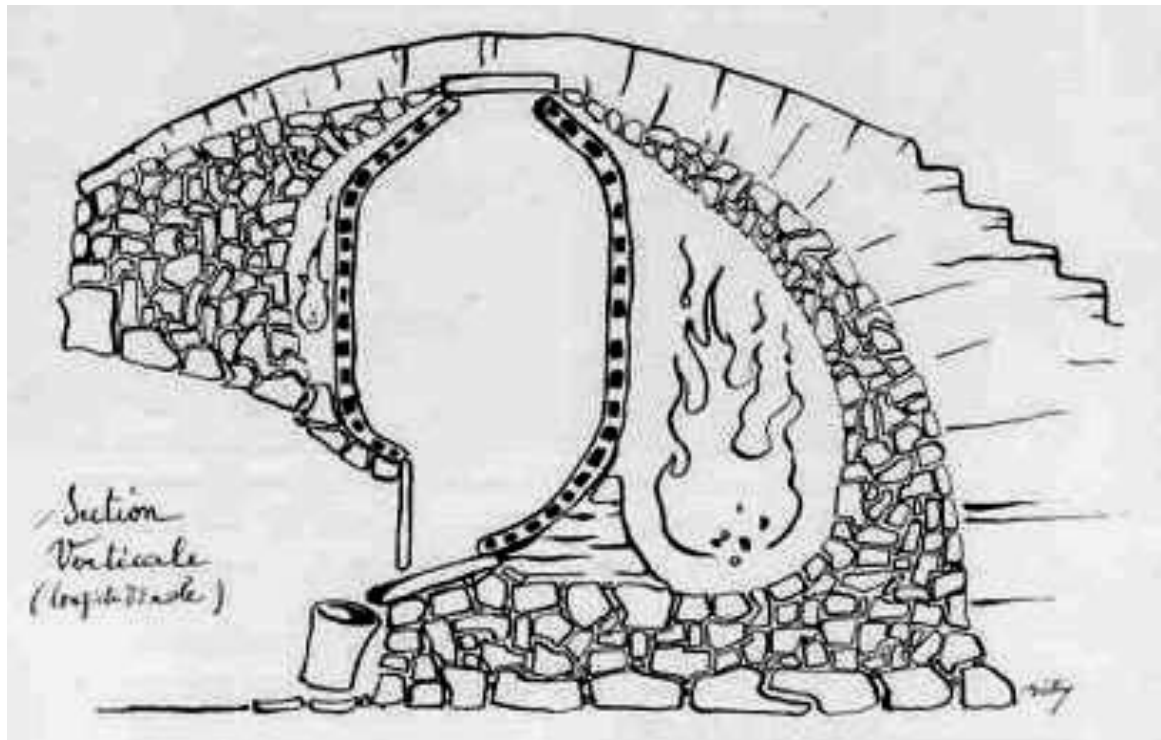


Figure 04: Coupe longitudinale d'un four à cade [PORTE L1994].

6. Les techniques de distillation:

D'après **Burri (2010)**, distiller signifie d'abord séparer, même si le mot évoque le distillat coulant goutte-à-goutte du bec de l'alambic.

6.1. La distillation *per descensum*:

Ces fours anciens utilisaient la distillation *per descensum* : le bois était placé dans la fosse où il était chauffé à une température d'environ 200°C. Le goudron s'exsudait du bois ainsi et était recueilli à l'extrémité de la fosse dans un récipient. Il s'écoulait tout d'abord un liquide aqueux de couleur brun rougeâtre puis celui-ci devenait plus épais et plus foncé. En dernier lieu une décantation d'une durée de huit jours au minimum permettait de récupérer le liquide surnageant : l'huile de cade [PORTE L1994].

6.2. La distillation *per ascensum*:

Actuellement, une nouvelle installation diffère des anciens fours à cade car cette dernière utilise un procédé de distillation *per ascensum*, qui fournit un meilleur rendement que celui des fours anciens (Acovitsioti-Hameau et al., 1993).

Le principe de l'opération est relativement simple (Figure 03):

1. Les morceaux de bois de cade sont empilés dans la cuve de distillation. la chaleur transmise par le four de chauffe permet la combustion du bois. Les fumées de combustion montent à travers un conduit.
2. Le four est chauffé afin de diffuser une chaleur intense à travers les doubles parois de la cuve de distillation (couloirs de chauffe).
3. Le conduit passe dans un bain d'eau froide pour refroidir les fumées qui deviennent alors liquides (principe de condensation).
4. Ce liquide se déverse dans une cuve de décantation, qui dure une dizaine de jours au repos, L'eau contenue dans le bois et l'huile noire de cade se séparent par leur différence de densités en trois couches :
 - Couche inférieure : eau ;
 - Couche moyenne : mélange de l'huile et d'eau (boue goudronneuse) ;
 - Couche supérieure : huile de cade (**Gast, 1999**).

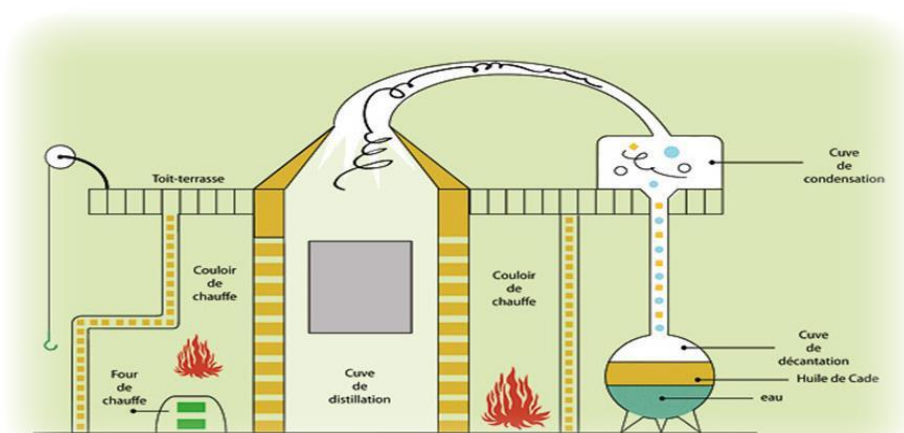


Figure 05 : les étapes de la fabrication de l'huile de cade (**Gast, 1999**).

7. Les produits dérivés de l'huile de cade:

L'huile de cade n'est pas le seul produit que l'on peut tirer du cadier. Il existe des dérivés de l'huile empyreumatique. Ce sont des produits obtenus par différents procédés. Tout d'abord, le distillat moléculaire est récupéré en pulvérisant l'huile de cade vraie sur un corps chauffé à 80°C dans une enceinte soumise à une basse pression de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$ bar. L'huile essentielle de cade, quant à elle, provient de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile de cade vraie. Elle renferme des éléments phénoliques de l'huile de cade vraie [PORTE L1994].

6. Usage de l'huile de cade:

6.1. Utilisation en médecine humaine traditionnelle:

L'extrait du bois de *J.oxycedrus*, « huile de cade » est connu dans tout le Maghreb comme une sorte de tannage au fond des jarres à eau, les cruches et à l'intérieur des guerba (poutres de peau) (Acovitsioti-Hameau et al., 1993). Cette huile est utilisée depuis très longtemps, comme :

Remède externe de nombreuses affections cutanées est utilisée en application locale dans un certain nombre chronique à forme sèche, acné et psoriasis (Boullard, 2001).

Pour l'usage interne, l'huile de Cade peut être préconisée comme vermifuge, on administre quelques gouttes et contre la lithiase biliaire, la néphrite chronique, et la pyélite. Elle est conseillée aussi pour traiter les angines et combattre l'asthénie, est aussi réputée pour ses vertus prophylactiques (**Bellakhdar, 1997**). Ainsi, en milieu rural pour parer à diverses épidémies, il est conseillé pour la population d'appliquer une goutte de goudron d'oxycèdre sur le nez ; est utilisée contre la diarrhée, le diabète, l'hypertension artérielle, la bronchite, et la pneumonie (**Bellakhdar, 1997**).

3.4.2. Utilisation en médecine vétérinaire

Les propriétés de l'huile de cade permettent des traitements préventifs mais aussi curatifs contre des gales, les teignes, des dartres, les blessures de sabots sur les bovidés, caprins, équidés et ovidés. Elle servait aussi, par badigeonnage ou frictions des parties postérieures des quadrupèdes, de répulsif contre les insectes de type taons ; mouches ou moustiques, ainsi que pour de nombreux reptiles comme les serpents ou les scorpions (**Esclamanti, 2008**). L'huile de cade possède de nombreuses activités biologiques contre une large gamme de bactéries, de champignons et espèce de levure (**Karaman et al., 2003**). En phytothérapie, elles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne (**Cavaleiro et al., 2006**).

3.4.3. Utilisation en Pharmacologie

L'huile de cade possède différentes actions pharmacologiques. Elle est antiprurigineuse, antiseptique et antifongique. Elle cicatrise les plaies, coagulent le sang, atténuent les ulcères (**Opdyke, 2013**). Elle entre également dans la préparation d'un certain nombre de produits cosmétiques (savon, crème, shampoing...), pour son action antipelliculaire, assainissant et desquamant, également contre l'excès de sébum (séborrhée) et les démangeaisons du cuir chevelu. Elle redonne brillance et tonus aux chevelures ternes (**Harborne et Baxter, 2001**). **Boukef et al., (1982)** rapporte que le décocté préparé à partir des baies de Juniperus est utilisé pour traiter les abcès et les ulcérations de la peau et précise que ce même décocté, en association avec le coriandre, combat le diabète.

3.5. Toxicité de l'huile de cade

La sécurité de l'huile de cade est discutée sur la base de l'expérience de la pharmacovigilance. Les données sur les effets indésirables de l'huile de cade suggère qu'il pourrait avoir des effets potentiellement mortels qui peuvent se produire une exposition topique suivante, ingestion ou par inhalation des concentrations très élevées de cette dernière(Achour et *al.*, 2005).

Chapitre II:
LES HUILES
ESSENTIELS

1- Définition

Chaque fois qu'on écrase un pétale de fleur, une branchette, ou une quelconque partie d'une plante, un parfum se dégage, cela signifie qu'une huile essentielle (HE) s'est libérée (**Padrini et Luncheroni, 1996**). Les huiles essentielles, appelées communément essences végétales, sont des produits huileux, odoriférants et volatils contenus dans les différentes parties des végétaux (**Bruneton, 1999; Guestem et al., 2001**). Les HE sont des produits du métabolisme secondaire des végétaux. Obtenus soit à partir des matières premières naturelles par distillation à l'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparées de la phase aqueuse par des procédés physiques (**Afnor, 2000**). Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables pouvant contenir plus de 300 composés différents (**Sell, 2006**), appartenant principalement à deux groupes chimiques qui se caractérisent par des origines biogénétiques distinctes. Il s'agit des composés terpéniques, les plus volatils, tels les monoterpènes qui constituent 90 % des huiles essentielles d'une espèce; et les sesquiterpènes. Les composés aromatiques dérivés du phénylpropane, sont beaucoup moins fréquents (**Guignard et al., 1985; Bruneton, 1999; Guestem et al., 2001**). Les huiles essentielles peuvent également renfermer divers produits issus des processus de dégradation (**Bruneton, 1999; Guestem et al., 2001**). Généralement, seuls les terpènes les plus volatils, c'est-à-dire ceux dont la masse moléculaire est faible (de 10 à 20 atomes), y sont rencontrés soit les monoterpènes et les sesquiterpènes (**Bruneton, 1999**). Exceptionnellement, quelques diterpènes (C₂₀H₃₂) peuvent se retrouver dans les huiles essentielles (**Vila et al., 2002**).

2. Localisation et rôle physiologique pour la plante**2.1. Localisation:**

Les huiles essentielles sont produites dans le protoplasme cellulaire des plantes aromatiques et représentent les produits du métabolisme secondaire (**Dorosso Sonate J2002**). La synthèse et l'accumulation de ces métabolites dans les organes sont associées à la présence de structures histologiques spécialisées : cellules sécrétrices. Les cellules sécrétrices sont rarement isolées, mais le plus souvent regroupées dans des poches (Myrtaceae, Rutaceae) dans des canaux sécréteurs (Apiaceae, Compositae) ou dans des poils sécréteurs (Lamiaceae). Ces cellules sont le plus souvent à la périphérie des organes extérieurs de la plante (**Kaloustian J, Hadji-Minaglo F 2012**). La partie de la plante utilisée pour obtenir l'huile essentielle doit être précisée, soit pour des questions de rendement (par exemple : la fleur de lavande contient beaucoup plus d'huile essentielle que la tige), soit parce que la composition chimique de la

partie considérée conduira à une application spécifique très intéressante (c'est le cas d'oranger amer (*Citrus aurantium*, Rutaceae): l'épicarpe frais du fruit fournit l'essence de Curaçao utilisée pour confectionner des cocktails, les fleurs fournissent l'huile de Néroli (eau de fleur d'oranger amer), les feuilles et les petits rameaux fournissent l'essence de petit grain de bigaradier). Sur le plan quantitatif, les teneurs en huiles essentielles des plantes pouvant les contenir sont très faibles, souvent inférieures à 1%. Des teneurs fortes comme celle du bouton floral du giroflier (15 %) sont rares et exceptionnelles (**Dorosso Sonate J2002. Kaloustian J, Hadji-Minaglo F 2012**).

2.2. Rôle physiologique:

Le rôle biologique des HE dans la plante n'est pas bien défini, il est vraisemblable qu'elles aient un rôle écologique [**Dorosso Sonate J2002**]. Elles permettent entre autre à la plante de se défendre contre les agressions extérieures. Elles ont des propriétés attractives ou répulsives vis-à-vis des prédateurs (herbivores, insectes...). Par leurs odeurs, ils interviennent dans la pollinisation. Ainsi, par leur pouvoir antiseptique protègent les cultures en inhibant la multiplication des bactéries et parasites du sol [(**Dorosso Sonate J2002. Kaloustian J, Hadji-Minaglo F 2012**).

3. Répartition dans le règne végétal

Dans le règne végétal, les huiles essentielles sont fréquentes chez les végétaux supérieurs. Il y aurait selon Lawrence, 17500 espèces aromatiques [**Brunton J.**]. Les genres capables de les élaborer sont répartis dans une cinquantaine de familles appartenant aux ordres des Lamiales, Asterales, Laurales, Rurales et des Magnoliales [(**Dorosso Sonate J2002**)].

4. Composition chimique des huiles essentielles

Les HEs sont un mélange de constituants qui appartiennent à trois catégories de composés terpéniques, aromatiques et divers.

4.1 Terpènes:

Les terpènes sont des hydrocarbures formés par assemblage de deux ou plusieurs unités isopréniques, ce sont des polymères de l'isoprène de formule brute (C₅H₈). Les huiles essentielles contiennent particulièrement des monoterpènes, des sesquiterpènes et peu souvent de diterpènes (**Finar, 1994**). Les terpènes ont des structures très diverses

(acycliques, monocycliques, bicycliques, ...) et contiennent la plupart des fonctions chimiques des matières organiques.

4.2 Composés aromatiques:

Les composés aromatiques dérivent du phénylpropane (C6-C3). Ils sont moins fréquents que les terpènes. Cette classe comprend des composés odorants comme la vanilline, l'eugénol, l'anéthole, l'estragole. Ils sont fréquemment rencontrés dans les HES d'Apiacées (cumin, fenouil, persil, etc...) et sont caractéristiques de celles de la vanille, de l'estragon, du basilic, du clou de girofle (**Chemat et al, 2012**).

4.3 Composés d'origine diverse :

Ce sont des produits résultant de la transformation de molécules non volatiles entraînaibles par la vapeur d'eau. Il s'agit de composés issus de la dégradation d'acides gras, de terpènes, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînaibles lors de l'hydro distillation carbure, acide (C3 à C10), alcools, aldéhydes (octanal, décanal ...), esters, lactones, produits azotés ou soufrés (**Carole, 2013**).

5. Obtention des huiles essentielles

La distillation est le procédé le plus utilisé par l'industrie, le principe de cette technique est basé sur la volatilité des huiles essentielles sous l'effet de la chaleur. Les cellules éclatent et l'essence est entraînée avec la vapeur d'eau. On assiste à une transformation de phase: les molécules volatiles, initialement à l'état liquide, passent à l'état vapeur (**Besombes, 2008**). Après condensation, l'essence se sépare du distillat par décantation (**Bruneton, 1999**)

5.1 L'hydrodistillation :

Distillation à l'eau ou « hydrodistillation » (Fig.2) dont le matériel végétal est en contact direct avec l'eau. Lorsque le végétal est broyé on parle de turbo distillation. Selon **Bruneton(1999)**, l'hydrodistillation consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter (intact ou éventuellement broyé) dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité. Les inconvénients de cette méthode sont : la calcination du matériel végétal, ce qui entraîne une modification de la composition et des caractéristiques chimiques de l'huile essentielle , La non maîtrise de la température du récipient contenant le mélange (eau + organes végétaux) et la modification de l'odeur, de la

couleur et de la composition de l'huile essentielle au cours de la distillation (Chalchat et al., 1997). Cette méthode est généralement utilisée en cas des huiles essentielles dont les constituants chimiques sont thermorésistants. Elle est aussi utilisée dans l'extraction des huiles à partir des feuilles et des fleurs fraîches ou séchées. Parmi les huiles extraites par cette méthode, on cite l'huile de menthe, de myrte et de l'herbe à citron .

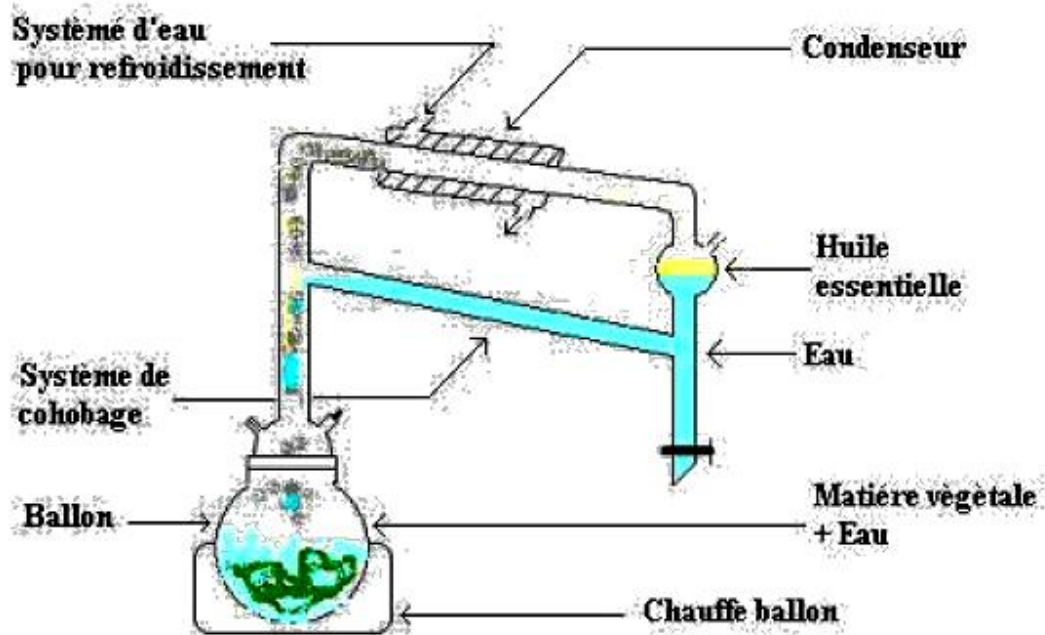


Figure.6 : Appareillage utilisé pour l'hydrodistillation de l'huile (Hernandez,Ochoa, 2005)

5.2 La distillation à la vapeur :

Distillation à la vapeur saturée : «vapo-hydrodistillation» : c'est le procédé le mieux adapté à l'extraction des essences, surtout si elles sont destinées à des fins thérapeutiques (Bego, 2001). Le matériel végétal, dans ce cas, n'est en contact avec l'eau, se trouve supporté par une grille ou une plaque perforée placée à une distance adéquate du fond de l'alambic, rempli d'eau. Sous l'action de la chaleur, l'eau se transforme en vapeur et passe à travers les plantes en entraînant les molécules aromatiques vers un système de refroidissement. La vapeur d'eau chargée ainsi d'essence retourne à l'état liquide par condensation. Le produit de la distillation se sépare donc en deux phases distinctes : l'huile et l'eau condensée que l'on appelle eau florale ou hydrolat (Anes et al., 1968 , Benjilali, 2004; Belaiche, 1979) Cette méthode est utilisée dans la distillation à partir de plantes fraîches telles que la menthe et le myrte et les

plantes qui portent leurs huiles essentielles dans les feuilles qui sont cueillies puis partiellement coupées ensuite portées au dispositif de distillation. Puisque la plante fraîche est riche en eau, donc il n'est pas nécessaire de l'immerger (**Haeckel et Omar, 1993**).

5.3. Distillation à la vapeur directe :

c'est une variante de l'entraînement à la vapeur qui consiste à pulser de la vapeur d'eau à très faible pression (0.02-0.15 bar) à travers la masse végétale du haut vers le bas, en utilisant la pesanteur comme force de déplacement de la vapeur, la composition des produits obtenus est qualitativement différente de celle des produits obtenus par les méthodes classiques. Le procédé permet un gain de temps et d'énergie ; ce procédé est appelé distillation par hydrodiffusion (**Anes et al., 1968 ; Benjilali, 2004; Bruneton, 1999**). Il découle des recherches de (**Fathy et al.1965 ; Rudolf ,1968 ; de Vernon et Richard ,1976**) que l'entraînement à la vapeur d'eau est préférable à l'hydrodistillation du fait qu'elle permet une extraction totale des huiles essentielles en améliorant le rendement de 33% par rapport à l'hydrodistillation.

5.4. Extraction assistée par micro-onde :

Extraction assistée par micro-ondes est une nouvelle technique qui combine l'utilisation des micro-ondes et d'autres méthodes traditionnelles. Dans ce procédé, la matière végétale est chauffée par micro-ondes dans une enceinte close dans laquelle la pression est réduite de manière séquentielle. Les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau formée à partir de l'eau propre à la plante. Ils sont ensuite récupérés à l'aide des procédés classiques condensation, refroidissement, et décantation. Des études démontrent que cette technique possède plusieurs avantages tels que le gain de temps d'extraction, utilisation de petites quantités de solvant, et un rendement d'extraction élevé (**Hemwimon et al, 2007**).

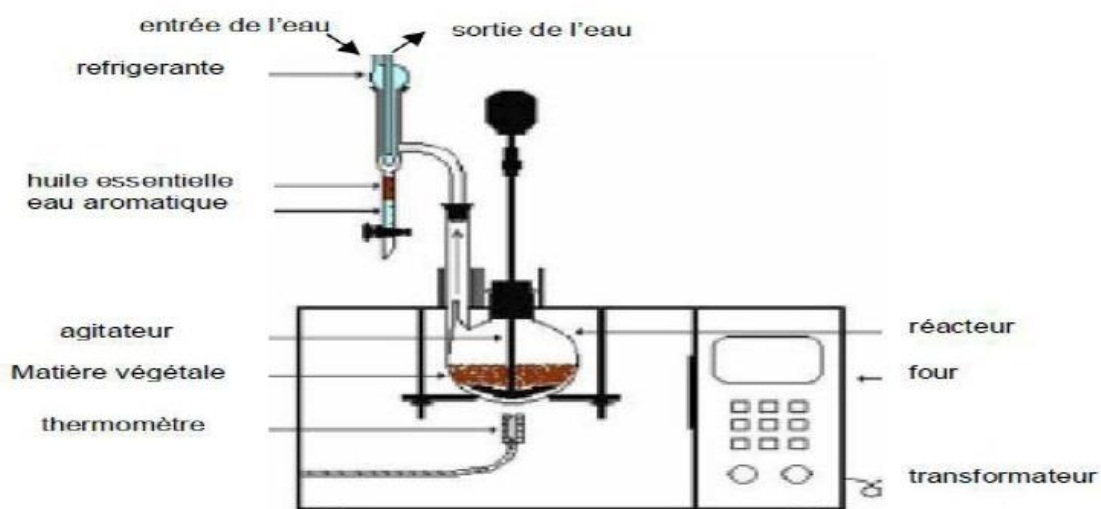


Figure 07 : Hydrodistillation assistée par micro-ondes (Lucchesi M. E, 2005)

6. Analyse des huiles essentielles

De manière schématique, il existe deux types de démarches analytiques. La première est la méthode chromatographique procédant par individualisation des composés du mélange. L'identification est réalisée à l'aide des indices de rétention, d'une part, et des spectres de masse, d'autre part. C'est la méthode conventionnelle d'analyse des huiles essentielles, mais aussi la méthode de référence du marché. La seconde méthode est le recours à la RMN (résonance magnétique nucléaire) du carbone C13 des mélanges ne nécessitant pas d'individualisation préalable, mais ne pouvant être appliquée que sous certaines conditions (Darriet-Giudicelli, 2011). La RMN peut être couplée ou non à une CPG, mais une des difficultés majeures de cette technique est l'obtention d'une quantité de composé pur de l'ordre de 10 à 100 mg (Figuredo, 2007). Le laboratoire où nous avons réalisé les analyses des huiles essentielles a opté pour la première démarche, c'est-à-dire l'usage de la chromatographie en phase gazeuse associée à une détection par ionisation de flamme (CPG-FID) et de la chromatographie en phase gazeuse couplée en ligne avec la spectrométrie de masse (CPG/SM).

6.1. La chromatographie en phase gazeuse

La CPG est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition (Arpino *et al.*, 1995). C'est la technique de séparation la plus utilisée dans le domaine des huiles essentielles, car elle permet d'effectuer l'individualisation des constituants à partir d'échantillons de l'ordre du milligramme voire du microgramme. Les progrès technologiques réalisés dans le domaine des colonnes capillaires, des phases stationnaires et des détecteurs (FID) ont contribué à rendre la CPG incontournable pour l'analyse des huiles essentielles (Matovská *et Lehotay*, 2004). La CPG est une chromatographie de partage, la phase stationnaire étant un liquide non volatil réparti ou greffé sur un support inerte. La phase mobile est constituée de gaz inerte (H₂, N₂, He). La solution est injectée au moyen d'une seringue soit manuellement, soit avec un injecteur automatique qui permet d'obtenir une meilleure reproductibilité. La chambre d'injection est maintenue à une température telle que la vaporisation de l'échantillon se fasse dans un temps le plus court possible. La séparation des composés dépend du type de colonne utilisée et de la polarité de la phase stationnaire (Figuredo, 2007).

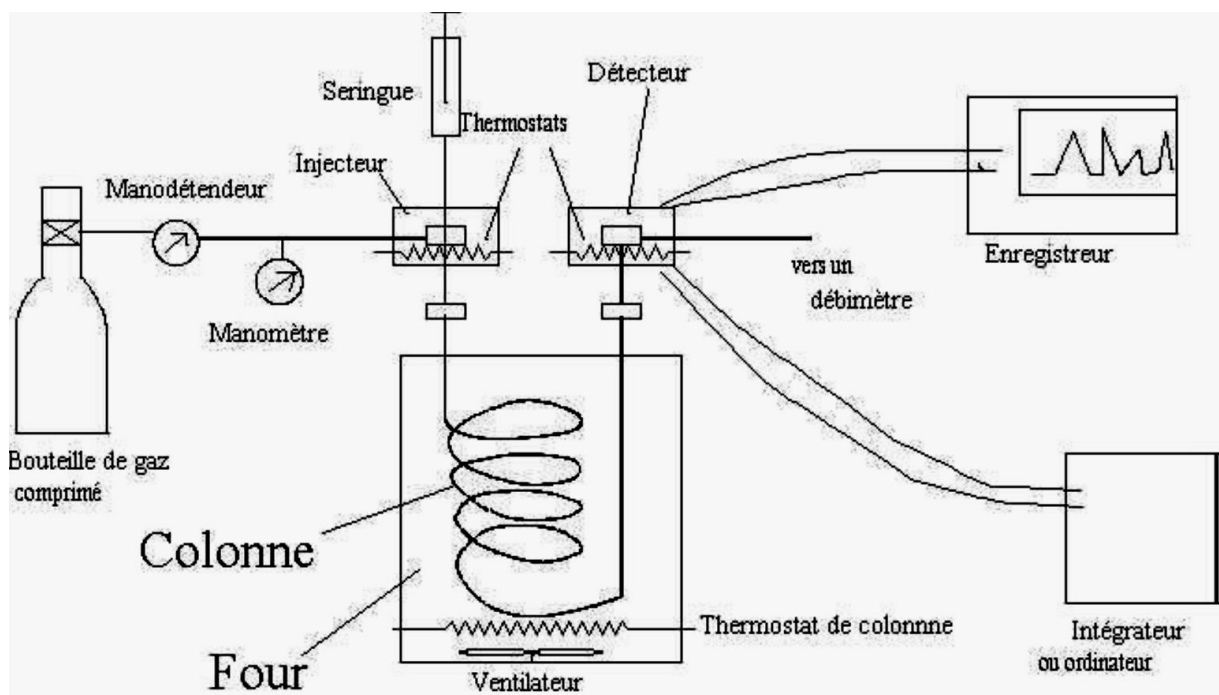


Figure 08: Schéma descriptif de la chromatographie en phase gazeuse (CPG)

6.2. L'indice de rétention

L'un des problèmes de la CPG est le manque de reproductibilité des temps de rétention d'un appareil à l'autre ou d'une colonne à l'autre, même si elles sont de nature identique. Pour résoudre ce problème lié aux phénomènes complexes qui interviennent pendant l'élution (variation des conditions opératoires), Kovats a proposé l'utilisation d'un indice de rétention (IK), en considérant que la montée de température du four est linéaire sur la plage de température étudiée. Van Den Dool et Kratz ont donc utilisé ces indices qui sont indépendants des conditions chromatographiques (**Figuredo, 2007**).

7. Caractérisations des huiles essentielles:

L'importance des huiles essentielles dans divers domaines (pharmacie, cosmétique, parfumerie...) nous amène à vérifier leur qualité. La caractérisation d'une huile consiste à :

- Vérifier ses caractéristiques organoleptiques (Aspect, couleur, odeur) ;
- Déterminer ses indices physico-chimiques (densité, indice de réfraction, et indice d'acide) ;
- Obtenir son profil chromatographique et une quantification relative des différents constituants.

7.1 Caractéristiques organoleptiques

Chaque extrait est caractérisé par ces propriétés organoleptiques telles que l'odeur, l'aspect et la couleur.

a) L'odeur

L'odorat est un sens chimique très sensible et l'habileté des parfumeurs à classer et caractériser des substances chimiques parviennent à doser les produits naturels et leur perception peut aller jusqu'au dix millionnièmes de grammes par litre d'air.

b) La couleur

La coloration d'une huile essentielle dépend des produits qui la constituent. Certains solvants ont le pouvoir d'extraire beaucoup de pigments, ce qui intensifie la couleur d'une huile donnée.

c) L'aspect

L'aspect d'un extrait dépend des produits qui la constituent, qui peuvent nous apparaître sous forme solide, liquide ou bien solide- liquide.

7.2. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques organoleptiques (aspect, couleur, odeur) étaient autre fois les seules indications permettant d'évaluer la qualité d'une huile essentielle, mais comme ces propriétés ne donnent que des informations très limitées sur ces essences, il est nécessaire de faire appel à d'autres techniques de caractérisation plus précises. La qualité d'une huile essentielle et sa valeur sont définies par des normes admises et portant sur les indices physicochimiques.

a) Densité

La densité ou la masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume, donc c'est le rapport du poids d'un certain volume d'un corps et le poids du même volume d'un corps de référence (eau).

b) Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, (Mohamdi Z, 2005). L'indice de réfraction n'a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses. Plus la lumière est ralentie, plus la matière a un indice de réfraction élevé. L'indice de réfraction des huiles essentielles est généralement élevé. Il est supérieur à ceux de l'eau à 20°C = 1.3356, et de l'huile d'olive à 20°C= 1.4684. Ceci montre leur richesse en composants qui dévient la lumière polarisée.

c) Indice d'acide

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour la neutralisation des acides libres contenus dans 1g d'huile essentielle. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps, l'indice d'acide permet donc de juger de leur état de détérioration. (Mohamdi Z,2005).

8. Activité biologique des huiles essentielles :**8.1. Activité antioxydante :**

Les antioxydants sont des substances capables de protéger l'organisme contre les effets du stress oxydatif (**Beirão & Bernardo-Gil, 2006**). On distingue trois types d'antioxydants : les antioxydants enzymatiques, les enzymes de réparation, et les antioxydants non enzymatiques. Les substances naturelles dont les huiles essentielles sont classées entant qu'antioxydants non enzymatiques. L'activité antioxydante peut être primaire ou préventive (indirecte), cette dernière est capable de retarder l'oxydation par des mécanismes indirects tels que la réduction d'oxygène (**Madhavi et al., 1996**). Par contre, les antioxydants à action directe sont capables de donner des électrons à l'oxygène radicalaire afin qu'ils puissent le piéger , empêchant ainsi la destruction des structures biologiques. Ils peuvent agir comme agents réducteurs (**Kohen et Nyska, 2002**). Quelques travaux ont rapporté que certaines huiles essentielles sont plus efficaces que les antioxydants synthétiques (**Hussain et al., 2010**). Les effets antioxydants d'huiles essentielles et d'extraits des plantes sont dus principalement à la présence des groupes d'hydroxyle dans leur structure chimique (**Hussain, 2009**).

8.2. Activité antibactérienne :

L'une des premières mises en évidences in vitro de l'activité antibactérienne des HE date de la fin du XIXème siècle, lorsque Buchholtz a étudié la croissance des propriétés inhibitrices de l'huile des graines de carvi et de l'huile de thym en 1875. Toutefois, il aura fallu attendre le début du XXème siècle pour que les scientifiques commencent à s'y intéresser (**Cox et al, 2000**). Dés lors, plusieurs recherches ont démontré le pouvoir antimicrobien de certaines essences sur une large palette de micro-organismes, y compris sur des bactéries résistantes aux antibiotiques. Néanmoins, le mécanisme d'action des HE sur les cellules bactériennes et fongiques reste difficile à cerner, compte tenu de la composition complexe des huiles volatiles (**Burt, 2004**). La variabilité des constituants des huiles suggère qu'elles agissent sur plusieurs sites d'action dans les micro-organismes, étant donné que chaque composé possède son propre mode d'action (**Guinoiseau, 2010**). Les caractéristiques des huiles essentielles sont attribuées aux dérivés terpénoïdes et phénylpropanoïdes dont elles sont constituées . L'activité de ces molécules bioactives dépend, à la fois, du caractère lipophile de leur squelette hydrocarboné et du caractère hydrophile de leurs groupements fonctionnels. Les molécules oxygénées sont généralement plus actives que les molécules hydrocarboné(**Guinoiseau,2010**).

[63] : Benzène .Européen Union Risk Assessment Report. Européen Chemicals Bureau, draft ,2003.Consultable sur le site <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals>.

[64]: F.DEGNI “fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in aerosol samples from sugar cane burning”journal of chromatography A 1027(2004) p 49-53

[65]: Nicolas ,2000.Mesure des niveau moyens de benzène de la région de l’ouest des Bouches-du-Rhone.Association pour la surveillance de la qualité de l’airde la région de l’ouest des Bouches-du-Rhone.

[66] Guergazi S. Amimeur D. Achour S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137, Mars 2013.

[67] : N. Petit. Couplage des procédés d’adsorption sur charbon actif et de photo catalyse TiO₂ / UV pour l’élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007)



Partie expérimental



Chapitre III:

BOTANIQUE

.Le genre *Juniperus*

Juniperus serait une altération latine de termes celtes signifiant " buisson âpre" car ses petites baies sont amères. Le genre *Juniperus* ou genévrier comprend 60 espèces d'arbres ou arbustes à feuillage persistant et aromatique répartis dans tout l'hémisphère Nord en Europe, Asie et Amérique du Nord, de la bordure méridionale de l'Arctique jusqu'à l'Atlas, au Caucase et à l'Himalaya. (Adams, 2004). Il est très répandu dans les régions subtropicales et tempérées de l'hémisphère nord à l'exception de certaines de ses espèces qui s'étendent jusqu'en hémisphère sud notamment en Afrique du Nord et subsaharienne (Mao et al., 2010). Ce genre est le plus diversifié de la famille Cupressaceae et le deuxième taxon le plus varié en conifères après le genre *Pinus* (Debazac,1991). En Algérie, le genre *Juniperus* est représenté par deux sections et cinq espèces; Sect. *Oxycedrus* (*J. communis* L., *J. oxycedrus* L.), et la section *Sabina* (*J. thurifera* L., *J. phonicea* , *J. sabina* L.) (Quézel et Santa, 1962; Maire, 1967

2.l'espèce végétale (*Juniperus oxycedrus*)

Les genévriers sont des résineux méditerranéens non cultivé. Ils appartiennent à la famille des Cupressacées. Elle comprend de 135 espèces appartenant à 29 genres, parmi lesquels le genre *Juniperus* avec environ 70 espèces (de Santiago-Martín et al., 2016). Le nom «*Juniperus*» provient du mot celtique «*Juniprus*» qui signifie âpre, à cause de la saveur des fruits, le nom «*oxycedrus*» provient de deux mots grecs «*oxys*» et «*Cedros*» qui signifient respectivement aigu et Cèdre, c'est-à-dire «Cèdre à feuilles épineuses» *Juniperusoxycedrus*, Cèdre piquant ou Genévrier cade et plus rarement Genévrier oxycèdre (Farjon,2010) *Juniperus oxycedrus* ou genévrier oxycèdre est un arbuste ou un arbrisseau d'un vert glauque pouvant atteindre 9 mètres, le port en colonne à l'âge adulte, le feuillage persistant se présentant sous forme d'aiguilles. Ces aiguilles, à pointe fine et piquante, sont disposées en verticille de 3 sur 6 rangs. Leur face inférieure porte deux bandes blanches, ce qui permet de faire la distinction avec le genévrier commun (aiguilles à une seule bande blanche) (figure 01) (Karaman et al., 2003). Le genévrier cade est un arbrisseau dioïque (figure 01) fleurs mâles et femelles ne poussant pas sur la même plante. Les fleurs mâles et femelles forment des petits cônes. Les cônes, comestibles frais, sont bruns à orange. Les cônes femelles prennent peu à peu

l'apparence de baies. Les baies du cadier sont globuleuses et de couleur brun-rouge et de la taille d'un pois chich ; les écailles se soudent les unes aux autres. Alors que les cônes arrivent à la maturité au bout de deux ans environ. Les fruits sont bruns rouges à maturité, de 6 à 9 mm. L'oxycèdre est indifférent à la nature du sol. Il apprécie les lieux arides rocailloux, sur

calcaire ou sur sols acides, où il est fréquemment associé au chêne vert et au chêne kermès. Ils préfèrent les sols drainés, même calcaires ou secs (**Damerdji et Meniri, 2014**). *Juniperus oxycedrus* pousse dans les forêts des régions côtières méditerranéennes (du Maroc à l'Iran), il atteint dans les montagnes méridionales l'altitude de 1000 mètres (**Marongiu et al., 2003**).



Figure photographique 09: Arbrisseau de *Juniperus oxycedrus*.

En Algérie, **Quézel et Santa (1962)**, a mentionné que cet arbrisseau est commun dans le secteur des hauts-plateaux (Oranais, Algérois et Constantinois) et aussi dans le secteur de l'Atlas Saharien. On distingue couramment deux sous-espèces :

- *J. oxycedrus* subsp. *oxycedrus*, à port érigé, à feuilles très étroites, à fruits petits ;
- *J. oxycedrus* subsp. *macrocarpa*, plus buissonnant et à gros fruits □

3. Classification botanique de *Juniperus oxycedrus* (**Klimko et al., 2007**)

Règne: plantes

Embranchement : spermaphytes

Sous embranchement : gymnospermes

Classe : conifères

Ordre: coniférales

Famille : cupressacées

Genre : Juniperus

Espèce : Juniperus oxycedrus

- En arabe : taga, Aar'Ar

-En français : cadier, cade genévrier oxycèdre, petite cèdre.

4.Description botanique

Le nom « oxycedrus » provient de deux mots grec « oxys » et « cedros » qui signifient respectueusement aigu et cèdre, c'est-à-dire « cèdre à feuille épineuse » (**Garnier et al., 1961**). C'est un arbrisseau ou arbuste dressé de 1 à 8 mètres, à bourgeons écailleux et à Ranules obtusément triangulaire, feuilles très étalées, verticillées, toutes linéaires en alène à Pointe fine et piquantes articulées, non décurrentes, marquées de deux sillons blanchâtres Séparées par nervure médiane en dessus et à carène obtuse et non sillonnées en dessous fleurs dioïques, fruits rouge et luisants à la maturité, assez gros (**Chaouche, 2013**).Il pousse dans les forêts des régions côtières méditerranéennes (du Maroc à l'Iran) et préfère les endroits pierreux (**klimko et al., 2007 ; Mansouri et al., 2010**).



Figure 10: Morphologie de *Juniperus oxycedrus* L.

5.Composition chimique de *Juniperus oxycedrus*

Les constituants de la plante sont des flavonoïdes, des terpénoïdes, des monoterpénoïdes, des sesquiterpénoïdes, huile volatile, tanin de résine et extractifs (acide acétique, acide pyroligneux, acétone, alcool méthylique, etc) (**Molino, 2005**).

L'huile de cade contient des phénols : 17 à 26 % phénols (principalement guaicol environ 12 %), cadinène (sesquiterpénoïde), des carbures et de l'alcool (cardinol). Le composant principal de l'huile (goudron végétal) de *Juniperus oxycedrus* est le cadinène, un sesquiterpène, mais le crésol et le gäïacol sont également trouvés (**Molino, 2005**).

Les feuilles contiennent des terpénoïdes, Monoterpenoids et acide gras sabinique. Les huiles de feuille se sont principalement composées d'alpha-pinène (40-57%) et d'oxyde de manoyl (5-10%). (**Molino, 2005**).

Les fruits contiennent : terpénoïdes, sesquiterpénoïdes et diterpénoïdes. Huiles de baie (non mûr) étaient dominés par alpha-pinène (65%) avec des quantités modérées de myrcène, limonène, germacrène D ou gamma-murolène, il avait été rapporté qu'ils

contiennent également le canfène, le junène, le terpinole et le cadinène (Molino, 2005). Les structures des principaux composés phénoliques et térpiniques extraits dans les études précédentes à partir de *Juniperus oxycedrus* sont représentées dans la figure 15.

6. Distribution géographique

Juniperus oxycedrus est une espèce typique de la région méditerranéenne, sa répartition s'étend dans l'Afrique du nord (Maroc, Algérie et la Tunisie). Il se trouve aussi en Espagne, en France, en Italie, en Portugal, en Turquie, dans la péninsule Balkanique et aussi dans l'Est du Caucase et au Nord de l'Iran. C'est une espèce qui se développe sur des pentes sèches, mais aussi sur les dunes. Elle apprécie les lieux arides, rocaillieux, sur calcaire ou sur sols acides, où il est fréquemment associé au chêne vert et au chêne kermès (Farjon, 2005).

Cette espèce comprend cinq sous espèces qui diffèrent selon leurs habitats, le diamètre des cônes et la largeur des aiguilles: subsp. *macrocarpa*, subsp. *badia*, subsp. *transtagana* et subsp. *oxycedrus* (Klimko et al., 2007) et subsp. *Rufesens* (Medini et al., 2009).

Cette espèce est très répandue en Algérie. Son bois homogène et à grain fin est employé en ébénisterie et pour la fabrication des crayons. Il est assez apprécié pour le chauffage et donne un charbon de bonne qualité. On en extrait, par distillation, l'huile de Cade, produit pharmaceutique (Quezel et Santa, 1963).

En M'sila, selon le département forestier, le genévrier *oxycedrus* est abondant dans Djebel Ouanogha (foret de Gabelia), foret de Driaate, Djebel Maâdid (ketaf bel), Hamame Dalaâ (Sidi Amor) ; Elle est présente aussi à foret de Ain Gherabe.



Figure 11 : Habitat naturel de *Juniperus oxycedrus* L. (Klimko et al.,2006)

7.Utilisation

thérapeutique

Le genévrier est utilisé comme plante médicinale depuis l'Antiquité, par les Grecs et les Arabes..Le genévrier était une plante appréciée des Grecs anciens et des Romains (**Quézel et al., 1962**). Cette plante est considérée comme un bon remède traditionnel pour le traitement de diverses maladies, inflammatoires et infectieuses telles que la bronchite, le rhume, la toux, les infections fongiques, les hémorroïdes, maladies gynécologiques, et des plaies (**Akkol et al.,2009**).

Boukef et al, (1982) rapporte que le décocté préparé à partir des baies de *J.oxycedrus*, est utilisé pour traiter les abcès et les ulcérations de la peau et précise que ce même décocte, en association avec la coriandre, combat le diabète.

L'extrait de fruit bouillie a été largement utilisé dans le traitement des troubles gastro-intestinaux, les rhumes communs, et diurétique (**Akkolet al., 2009**). Les plantes appartenant au genre *Juniperus* contiennent divers composés tels que les composés phénoliques : flavonoïdes et tanins (**Taviano et al., 2013**) (**Chaouche et al., 2013**) et les terpénoïdes (huiles essentielles, sesquiterpénoïdes, diterpénoïdes, lignanes et d'autres terpènes) (**Loizzo et al., 2007**).

7.1. Effets antimicrobiens

De nombreux auteurs relèvent une activité antibactérienne et antifongique de *J. oxycedrus* vis-à-vis des micro-organismes. **Dıgrak et al (1999)**, ont testé le pouvoir antimicrobien de l'extrait des feuilles, des fruits, de la résine et de l'écorce de *J. oxycedrus*. Ils ont constaté que ces extraits inhibent la croissance de plusieurs bactéries, mais ils ne montrent pas des effets antifongiques. D'après **Karaman et al, (2003)** qui ont étudié le pouvoir antimicrobien des extraits aqueux et méthanolique des feuilles de *J. oxycedrus*, l'extrait aqueux de cette dernière n'a pas un effet antimicrobien contre les microorganismes testés, tandis que l'extrait méthanolique à des effets inhibiteurs sur la croissance de 11 souches de *Candida albicans* et 57 souches de 24 espèces bactérien de genres suivants: *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Brevundimonas*, *Brucella*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus* et *Xanthomonas*.ets variables sur le charbon actif et l' adsorbat qui est le Benzène, afin de déterminer les meilleurs résultats pour l' adsorption complète.

Chapitre IV :

Zone d'étude

Le Genévrier thurifère est extrêmement rare en Algérie (**Boudy, 1952**), il se localise dans le massif de l'Aurès où il forme des peuplements clairs. Temagout (1988) établit avec précision sa biogéographie Aurassienne où les premiers peuplements se rencontrent à partir de 1700 m, cependant des pieds isolés peuvent descendre jusqu'à 1300m.

1. Milieu physique

1.1. Situation administrative Administrativement, le massif de l'Aurès est partagé entre les trois wilayas de Batna, Biskra et Khenchela, il s'étend sur Quarante-deux (42) communes et occupe une superficie totale de 9886 Km²; vingt-quatre (24) Communes dans la wilaya de Batna, onze (11) Communes dans la wilaya de Khenchela et sept (7) Communes dans la wilaya de Biskra (**Ben Messaoud, 2010**), proprement dit, il est situé entre trois lignes: la ligne Batna Khenchela, au Nord, la ligne Khenchela Sidi-Naji, à l'Est, et la ligne Batna Biskra, à l'Ouest (**Mitard, 1941; Ben Messaoud, 2010**).

1.2. Localisation géographique Le massif de l'Aurès est localisé en Algérie du Nord, à quelques 250 km au sud de la Méditerranée, dans l'extrémité Est de l'Atlas saharien, et constitué essentiellement par un ensemble de chaînons parallèles dirigés Sud Ouest - Nord Est (**Busson, 1900 ; Mitard, 1941; Gouat et Gouat, 1983; Ballais, 1989; Berkane et Yahiaoui, 2007**). Il se place à la charnière des deux grands ensembles qui forment l'atlas saharien aussi bien en Algérie qu'en Tunisie et qui s'allonge dans une direction Est-Ouest parallèle à l'atlas tellien lui-même suit les rivages méridionaux de la mer Méditerranée (**Ballais, 1989; Meharzi, 2010**). C'est dans cette partie méridionale que se situe cette zone, entre 35° 10' – 35° 30' de latitude Nord et 6° 30' – 7° 10' de longitude (**Baghami, 2013**)

1.3. Hydrographie

Avec ses 9886 Km² et ses différentes structures, le massif de l'Aurès ne peut qu'avoir un réseau hydrographique très dense qui est endoréique ou aréique pour l'ensemble du massif. Pour les oueds, certains sont sahariens, ils traversent le massif du Nord-est vers le sud-ouest et constituent des compartimentages dans la structure géographique. Ils s'éteignent tous dans les chotts du sud et de l'ouest (**Delartigue, 1904; Ballais, 1981; Abdessemed, 1984**). Les cours d'eau de l'Aurès sont presque secs durant la plus grande partie de l'année, mais à la saison des pluies ils roulent des eaux torrentielles dont les effets de déblaiement sont considérables (**Beghami, 2013**).

1.4. Le sol

L'Aurès est formé de calcaire datant du Crétacé et de l'Eocène. Il n'est donc pas surprenant de constater que, dans la plupart des sites, le sol soit argileux avec des blocs rocheux constitués de calcaire. Il peut s'agir d'un calcaire homogène ou coquillier, ou même d'un poudingue à gros blocs dont la désagrégation aboutit à un sol argileux avec graviers (**Gouat et Gouat, 1983**). Compte tenu du caractère montagneux de la région, la zone d'étude est soumise à une érosion intense sur ces pentes, les matériaux des sols évoluent très peu, c'est pourquoi les sols des Aurès se caractérisent par l'importance des matériaux grossiers et de ce fait, évoluent lentement en sous des basses températures qui sévissent, donc nous avons affaire à des sols non maturés c'est-à-dire des sols jeunes. Dans les vallées et plaines, les sols sont argilo-calcaires sans éléments grossiers. Ils contiennent de l'humus en raison de leur destination culturelle agricole, fourragère et même forestière (**Ben Messaoud, 2010**).

2. Le climat

Le climat méditerranéen est un climat de transition entre les climats tropicaux et les climats tempérés avec un été sec et chaud et une période pluvieuse correspondant aux saisons relativement froides allant de l'automne au printemps, tempéré seulement en bordure de la mer, l'hiver est très frais et plus humide. Ce climat est qualifié de xérothermique (**BenabadjietBouazza, 2000**). Le climat de l'Algérie septentrionale appartient à ceux de la Méditerranée, il est caractérisé par deux saisons bien séparées, celle des pluies et celle de la sécheresse. La période des pluies coïncide avec celle du froid, alors que la saison chaude correspond à la période sèche estivale (**Le-Houerou, 1995**).

2.1. Précipitations

Les précipitations exercent une action prépondérante pour la définition de la sècheresse globale du climat (**Le-Houerou et al., 1977**). Par rapport à ses environs immédiats et à sa situation méridionale, le massif de l'Aurès est bien arrosé puisque certains sommets enregistrent plus de 1000 mm/an. C'est le cas du Djebel Chélia et du Djebel Aidel qui arrivent à 1200 mm/an (Chaumont et Paquin, 1971). Mais ce massif connaît une diversité de climats (si on prend uniquement en considération les précipitations) assez abondante puisqu'on constate que le total des précipitations d'une station à l'autre varie de 1 à 4 et ce sur une distance très courte (Exemple: El Kantara avec 241 mm/an par rapport au Djebel Mahmel avec 976 mm/an qui ne se trouve pourtant qu'à 40 km à vol d'oiseau) (**Meharzi,**

1994, 2010). Les précipitations dans le massif de l'Aurès varient en fonction de l'altitude; de l'orientation des chaînes montagneuses et de l'exposition. De ce fait, les secteurs les plus arrosés sont les plus élevés. Ainsi les versants Nord et Nord Ouest reçoivent plus de précipitations que les autres expositions (**Meharzi, 1994, 2010; Beghami, 2013**). Suivant ces deux paramètres (l'altitude et l'exposition), Meharzi (2010) a distingué trois secteurs de pluviosité:

2.1. Le secteur humide

Celui-ci correspond aux montagnes et aux sommets dépassant 1800 m d'altitude. Nous citons le Mahmel, le Chélia, l'Ichmoul, l'Aidel. Autrement dit un secteur de direction est-ouest et se situant au nord du massif. Il reçoit des précipitations oscillant entre 900 et 1200 mm/an (**Meharzi, 1994, 2010**).

2.2. Le secteur aux précipitations moyennes

Correspond au versant nord du massif, Il s'étale plus profondément à l'ouest pour inclure le Djebel Ich-Ali et toute la forêt de S'GAG dont les sommets culminent respectivement à 1809 m et 2009 m. Dans ce secteur, les précipitations moyennes oscillent entre 400 et 800 mm/an. Elles s'expliquent surtout par leur exposition face aux influences du nord et dans une situation d'ubac (**Meharzi, 1994, 2010**).

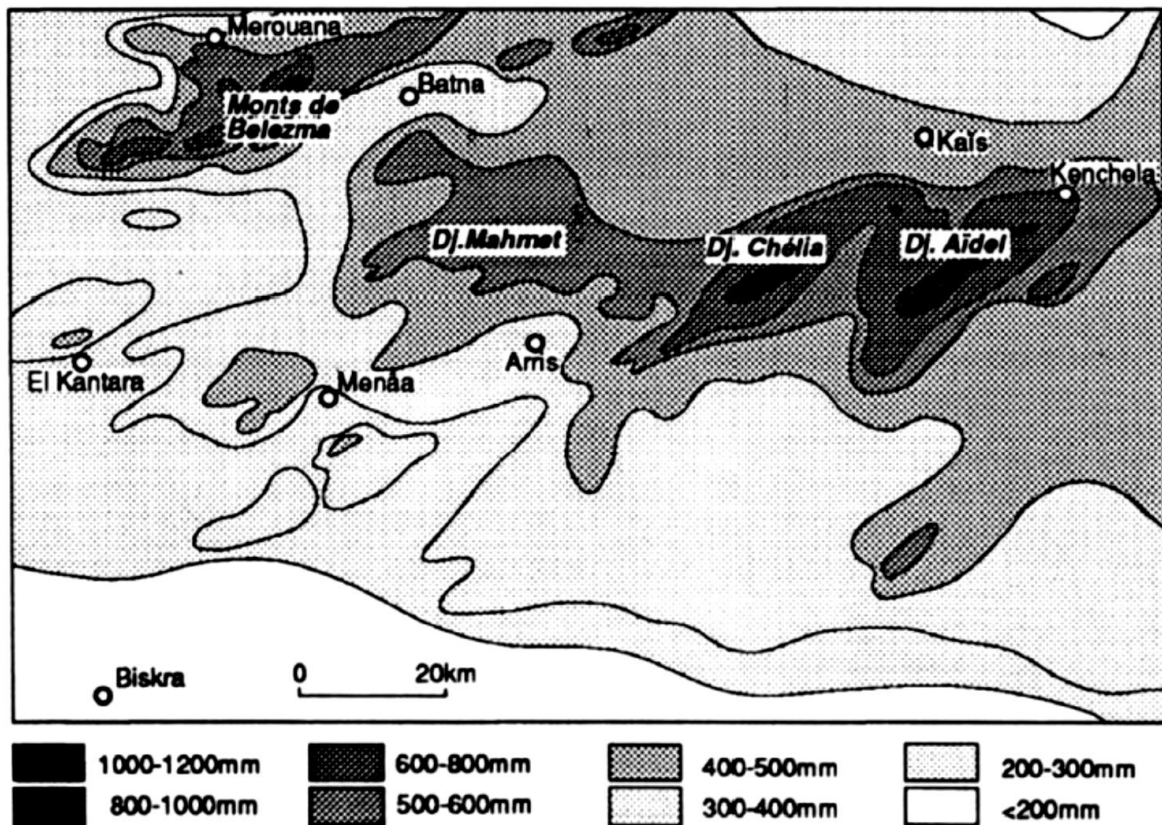


Figure 12: Les précipitations moyennes dans le massif de l'Aurès (1913-1963), d'après Chaumont et Paquin (1971).

2.3. Le Secteur sec

Pour celui-ci, les précipitations moyennes oscillent entre 200 et 400 mm/an et se répartissent aussi bien à l'ouest qu'au sud du massif. Des considérations géographiques expliquent la brutalité de ce contraste (Meharzi, 1994, 2010)

2.4. Le secteur ouest

Il intéresse le couloir orienté NE-SW se situant entre les monts de Belezma et le massif de l'Aurès autrement dit les stations d'El-Kantara (241 mm), Aïn Touta (269 mm) ainsi que Hamia (328 mm) et Batna (346 mm), pourtant se trouvant aux mêmes altitudes et latitudes que Foum EL Gueiss. La faiblesse de leurs précipitations est due essentiellement à l'effet orographique puisqu'elles sont dominées au NW par les monts de Belezma (Tuggurt 2094 m, Dj. Kasrou 1803 m) et qui sont de véritables remparts empêchant la majeure partie des pluies de passer au SE (Figure 19, transect 1) (Meharzi, 1994, 2010).

2.5. Le Secteur Est

Il concerne la retombée aurasiennne où la pluviométrie diminue rapidement jusqu'à 200 mm voire 150 mm/an (Biskra). Il est plus continu surtout dans la partie est englobant ainsi

la quasi-totalité de la forêt de Béni Imloul. Ceci est dû d'une part, à la diminution du relief où on passe de 1800 m au Dj. Taourit à 1290 m au Dj. Berga en passant par le Dj. Toubount (1700 m) et Ras Fourar (1600 m) (**Figure 19, transect 2**) et d'autre part aux hautes pressions sahariennes. L'isohyète 300mm pénètre les vallées largement ouvertes de l'Oued El Abiod et l'Oued Abdi jusqu'aux environs d'Arris (**Meharzi, 1994, 2010**).

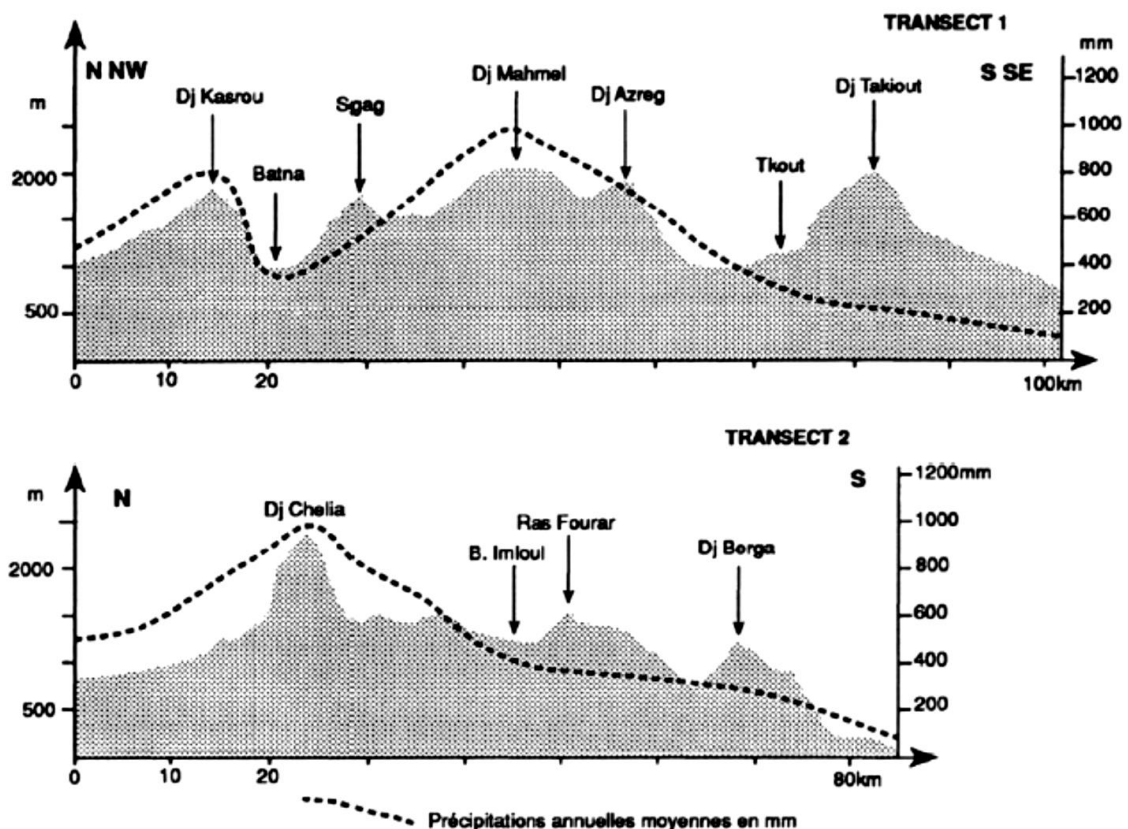


Figure 13: Précipitations annuelles moyennes du secteur sec (**Meharzi, 1994**).

Si les précipitations semblent satisfaisantes dans le massif de l'Aurès où il tombe une moyenne de 437 mm/an (**Meharzi, 2010**), qu'en est-il de leur répartition saisonnière? Le climat méditerranéen particulièrement sur sa frange méridionale, est connu pour son irrégularité. Les précipitations connaissent de grandes fluctuations d'un mois à l'autre et d'une année à une autre (**Ballais, 1981; Ben Messaoud, 2010**). De ce fait, de nombreux contrastes ont été décelés dans le massif de l'Aurès où le classement suivant : automne-hiver-printemps-été n'est toujours pas respecté (**Meharzi, 2010**). Généralement, l'Aurès connaît une grande concentration des précipitations au cours des périodes printanières (Mars, Avril et Mai) et automnales (Septembre, Octobre et Novembre). Le mois le moins arrosé coïncide généralement avec le mois de juillet avec un été sec (**Ben Messaoud,**

2010).

3. Températures

Avec la faiblesse de la pluviométrie et son irrégularité d'une année à l'autre, et d'un mois à l'autre, la deuxième caractéristique du climat de la région est la température très élevée durant la saison sèche estivale. Elle peut atteindre 43,5 °C au mois de juillet et descendre à -4°C au mois de janvier (**Ben Messaoud, 2010**). Les deux saisons intermédiaires qui sont le printemps et l'automne sont relativement courtes. Cette région présaharienne est caractérisée en premier lieu: par des températures moyennes annuelles et températures estivales fortes. Les effets de la latitude et de la continentalité qui sont déterminants pour la chaleur se conjuguent aussi avec ceux de l'altitude, ceci explique deux originalités du climat des Aurès (**Figure 20**) (**Cote,1974; Anser, 2002; Meharzi, 2010**). Des températures plus froides ou plus fraîches, selon les saisons, que dans les basses plaines de même latitude et des amplitudes accentuées. Ces traits généraux évoluent du Nord au Sud de la région étudiée, globalement vers une moindre rigueur du froid et une réduction des amplitudes (**Ben Messaoud, 2010**).

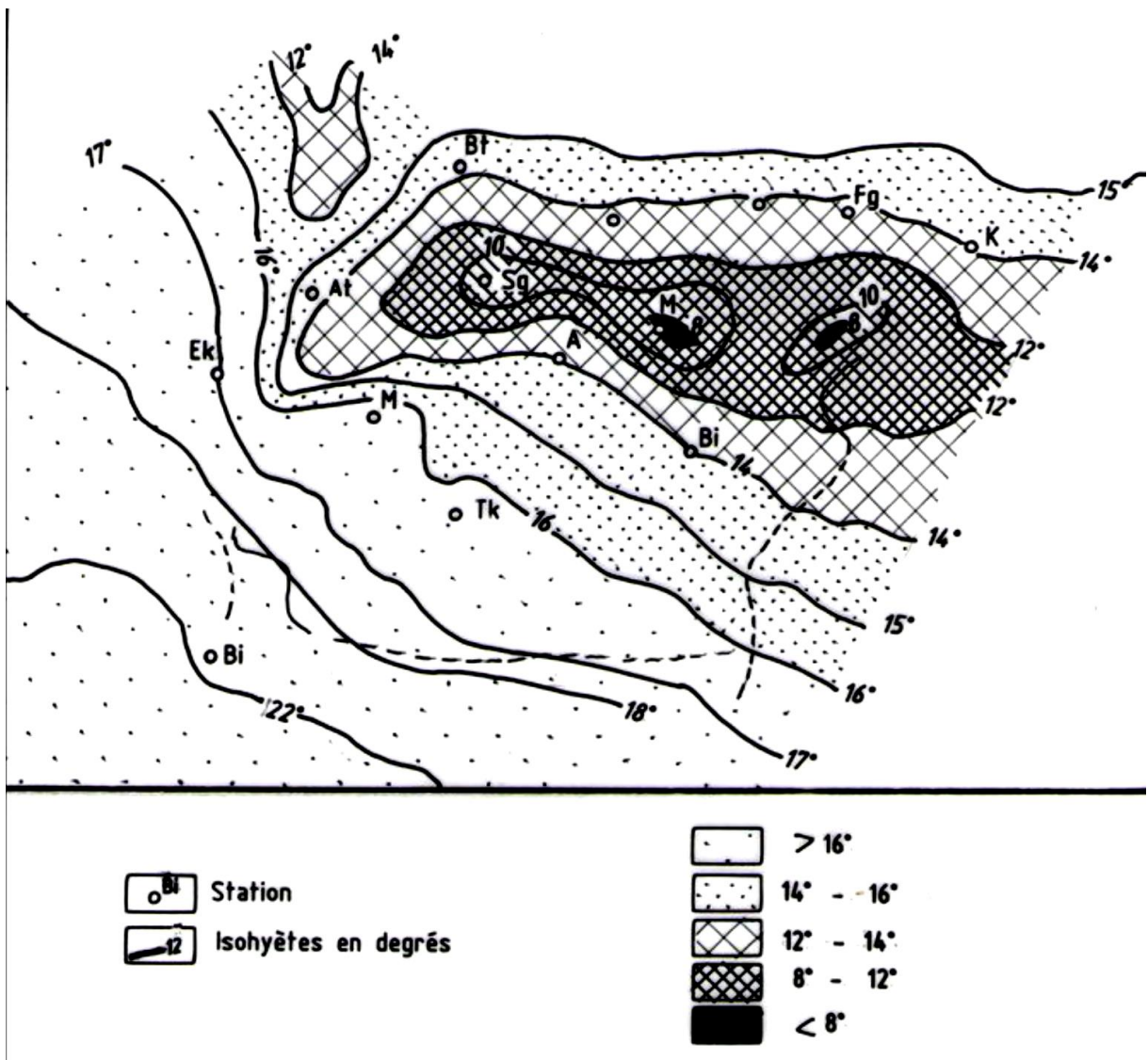


Figure 14: Températures annuelles dans le massif de l'Aurès (Meharzi, 2010).

4. Variété d'étages bioclimatiques

La quasi-totalité du massif est située dans l'étage semi-aride avec des quotients oscillant entre 32 (Ain Touta) et 52 (Foum Toub) mais également dans l'étage sub-humide (S'gag = 53, Khenchela = 59, Aïn Mimoun = 63) ainsi que dans l'humide (Djebel Mahmel= 118) (Figure21) (Meharzi, 2010).

5. Le couvert végétal

Les principales essences du massif de l'Aurès sont du *Cedrus atlantica*, *Pinus halepensis* et *Quercus ilex*, occupant chacune 80000 ha (Boudy, 1952). La forêt de pins d'Alep occupe encore des espaces considérables, en particulier sur le versant sud et dans l'est où le bloc de la forêt des Beni Meloul, *Pinus halepensis* s'associe à *Quercus ilex*, *Fraxinus xanthoxyloides*, *Juniperus oxycedrus* et *Juniperus phoenicea* au-dessus d'un sous bois de *Stipa tenacissima* et *Thymus thymelea* (Ballais, 1989)

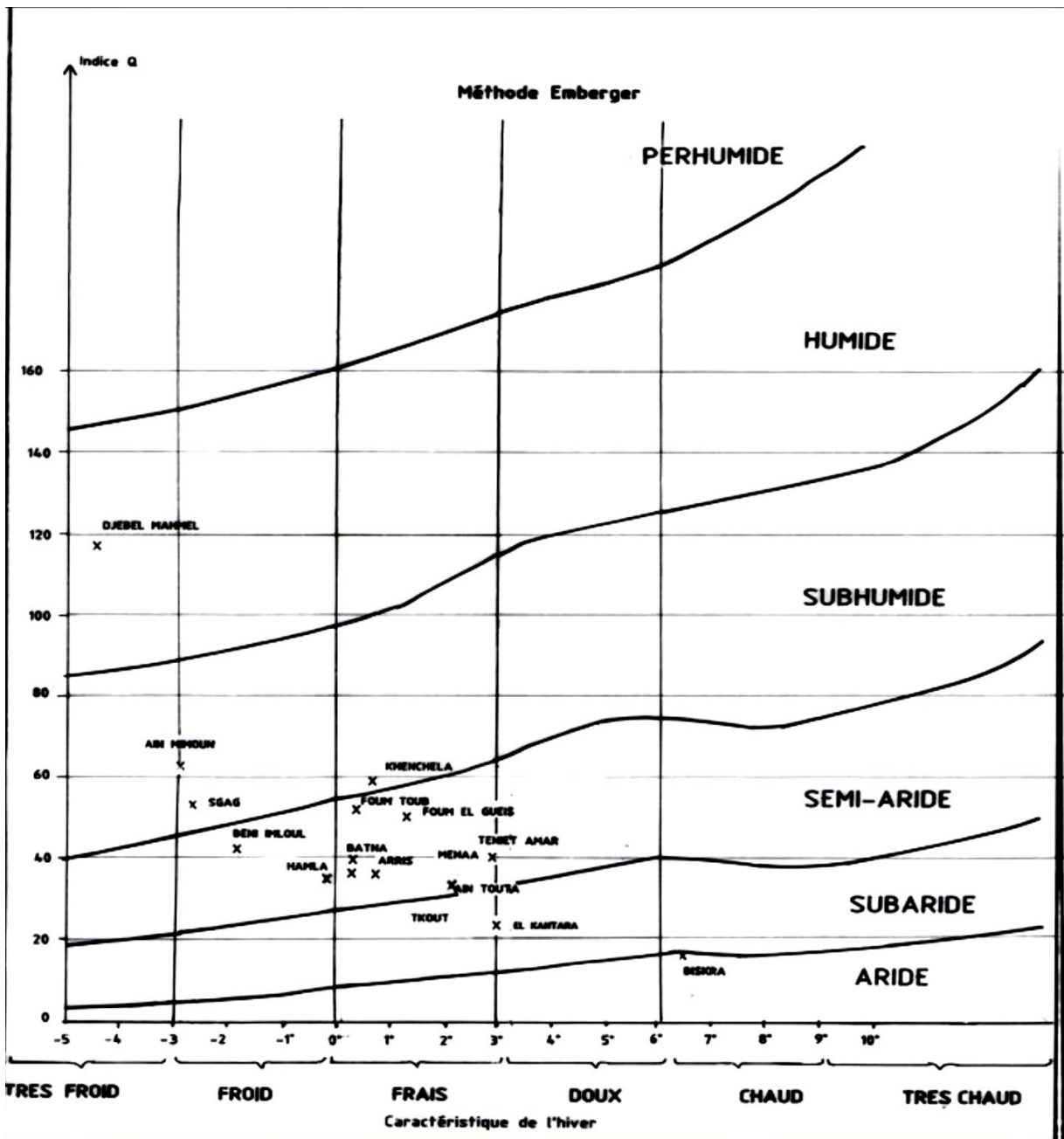


Figure 15: Graphique bioclimatique(Meharzi, 2010).

La forêt de *Juniperus thurifera* est un peuplement très lâche de gros individus âgés, dominant un sous-bois de xérophytes épineux. Elle s'étend à exposition sud-sud-est vers 1750-1900 m d'altitude dans ces Aurès occidentales plus sèches, sur les calcaires des djbel Mahmel et Ahmar Khaddou (**Ballais, 1989**)

Une forêt claire de *Juniperus phoenicea* se localise principalement vers la base de la forêt de chênes verts ou de pins d'Aleps (**Ballais, 1989**). On peut rencontrer d'autres essences dans le massif de l'Aurès à savoir; *Pistacia atlantica*, *P. lentiscus*, *Phillyrea Angustifolia*, *Rosmarinus officinalis*, *Erinacea pungens*, *Bupleurum spinosum*, *Ziziphus lotus*, *Artemisia campestris*, *Artemisia herba alba*, *Tamaryx*, *Nerium oleander*, *Atriplex halimus*, ...



**Conclusion
Générale**

Conclusion Générale

Résumé

L'objectif de notre étude est d'évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif commercial, pour éliminer ce composé aromatique Benzène en milieu aqueux.

L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du polluant sur notre support solide à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, effet de concentration initial du Benzène et la masse de charbon actif.

Le comportement d'adsorption de ce polluant à l'équilibre a été examiné par les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le modèle de Freundlich. Les études cinétiques

d'adsorption de ce polluant indiquent bien que le processus est le modèle de type II.

L'étude théorique de la modélisation moléculaire du Benzène donne les propriétés énergétique et structurales. L'optimisation géométrique des molécules ont été effectuée en utilisant la méthode DFT B3LYP/6-311+G à l'aide du logiciel Gaussian 09

Mots clés: Adsorption. Cinétique. Charbon actif. Benzène. Isothermes de Langmuir. Freundlich. Gaussian 09. DFT.

Abstract

The objectify of this study is to determine the adsorption power of carbon to remove a aromatic compound Benzene.

The influence of certain parameters on the adsorption of pollutes on our solid support, namely the adsorbent-adsorbate, contacted time.

The initial Benzene concentration, and the effect of the mass, the adsorption behavior of this pollutes equilibrium was examined by the Langmuir and Freundlich isothermal models. The equilibrium data were much more constant with The Freundlich model. The kinetic adsorptions studies of this pollute indicate that process is type II.

The activated carbons us prove effective in theme oval of pollute and could be useful

Alternative materials.

The geometrical optimization of the molecules was performed using the DFT method B3LYP/6-311+G, using Gaussian 09.

Key words: Adsorption. Benzene. Activated carbon. Kinetic. Isothermal Langmuir and Freundlich. DFT. Gaussian 09.

ملخص

الهدف من دراستنا هو تحديد قدرة مادة الكربون المنشط التجاري لإزالة مركب العطري البنزن في وسط مائي ، أجريت التجارب لمعرفة تأثير بعض العوامل على امتصاص المركب على مادة صلبة بدلالة الزمن وكذا تأثير التركيز الأولي وكمية مادة الكربون المنشط

يتم فحص سلوك إمتزاز هذا المركب عند التوازن متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich وكانت البيانات عند التوازن كبيرة ومتوافقة مع نموذج Freundlich ، إمتزاز الدراسات الحركية لإمتزاز تشير أن العملية هي نموذج من الدرجة II . الكربون المنشط فعال في القضاء على الملوثات.

تعطي الدراسة النظرية للنمذجة الجزيئية للبنزن الخصائص الحيوية والهيكلية وإثراء قاعدة البيانات، تم إجراء التحسين الهندسي للجزيئات باستخدام طريقة B3LYP/6-311+G باستخدام برنامج Gaussian 09.

الكلمات المفتاحية: DFT Gaussian 09 . الكربون المنشط. إمتزاز. البنزن . Freundlich. Langmuir .
حركية الإمتزاز.

Références bibliographiques

Achour, S., Rhalem, N., Abourazzak, S., Siah, S., Soulaymani, R., 2008. Intoxication mortelle à l'huile de cade: à propos de deux cas. *Urgence pratique* 88, 44-46.

Acovitsioti-Hameau, A., P. Hameau & T. Rosso (1993) Fours à cade, fours à poix: de l'étude architecturale à la distillation expérimentale. *Techniques & culture*, 105-143.

Adams R P (2011). *Junipers of the World: the genus Juniperus*. 3rd édition. Vancouver Trafford Publishing, Canada. p 426.

Afnor (association Française pour la normalisation), 2000; Huiles essentielles. Tom 1:

Akkol, E.K., Güvenç, A., Yesilada, E., 2009. A comparative study on the antinociceptive and antiinflammatory activities of five *Juniperus* taxa. *Journal of Ethnopharmacology* 125, 330-336.

Anton R. and Lobstein A., 2005. *Plantes aromatiques. Epices, aromates, condiments et huiles essentielles.* Ed. Tec. & Doc., Paris, 522p.

Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Witier P., 1995; Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. (Ed. Masson, Paris). 500 P.

Ballais J.-L., E.B., 1989; « Aurès », In : *Asarakaë – Aurès*, Aix-en-Provence, Edisud, 7 : 1066-1095.

Bardeau, F., 2009. *Les Huilles Essentielles.* Éditions Lanore.

Beghami Y., 2013; *Ecologie et dynamique de la végétation de l'Aurès: Analyse spatiotemporelle et étude de la flore forestière et montagnard.* Thèse Doc., Univ. Biskra. 255P.

Bego Ph. (2001) - *Connaître l'essentiel sur les huiles essentielles.* Collection aromathérapie pratique et familiale, Ed. MDB Paris, pp.2-3.

Beirão & Bernardo-Gil, 2006 Beirão ARB. and Bernardo-Gil MG., 2006. Antioxidants from *Lavandula luisieri*. *2nd Mercosur Congress Engineering. on Chemical Portugal.* 8p.

Bellakhdar, J., 1997. *La pharmacopée marocaine traditionnelle. Médecine arabe ancienne et savoirs populaires.* Editions Le Fennec, Casablanca. Ibis Press.

Ben Messaoud H., 2010; *Etude de la vulnérabilité à la désertification par des méthodes quantitatives numériques dans le massif des Aurès (Algérie).* Thèse de Doc., Univ. Batna, 227p

Benabadj N., Bouazza M., 2000; Contribution à une étude bioclimatique de la steppe à *Artemisia herba alba* Asso. dans l'Oranie (Algérie occidentale). *Sécheresse*, 11(2) : 117-123. **Berkane A., Yahiaoui A., 2007;** L'érosion dans les Aurès. *Sécheresse*, 18(3): 213-216.

Besombes C., 2008 ; Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo mécanique d'herbes aromatiques : applications généralisées. *Thèse Doc., Univ. La Rochelle*, 289P

Boudy P., 1952 ; Guide du forestier en Afrique du nord. (Ed.) Maison Rustique. Paris. 505P

Boukef, K., Souissi, H., Balansar, G., 1982. Contribution al'etude des plantes utilisees en medecine traditionnelle tunisienne. Plantes médicinales et phytothérapie.

Boukef, K., Souissi, H., Balansar, G., 1982. Contribution al'etude des plantes utilisees en medecine traditionnelle tunisienne. Plantes médicinales et phytothérapie.

BOULALK. Etude de l'intolérance cutanée à diverses concrètes et absolues végétales utilisées en parfumerie et à divers extraits de bois de cade Thèse Sciences, Doctorat chimie, 1990, Montpellier

Boullard, B., 2001. Plantes médicinales du monde: croyances et réalités. ESTEM.

Bruneton J., 1999; Pharmacognosie. Phytochimie. Plantes médicinales. 3ième Edition. (Ed.) Lavoisier Tech et Doc., 1120 P

Bruneton J., Pharmacognosie. Phytochimie, plantes médicinales. Tec. & Doc. Lavoisier, 2ème édition, 1993. Paris. 915p.

Burri, S., 2010. Production et commercialisation de la poix et de l'huile de cade en basse-Provence au Moyen Âge. *Anthropobotanica*, non paginé (en ligne).

Burt, S. 2004. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. *Int. J. Food Microbiol.* 94, 223-253.

Busson H., 1900; Les vallées de l'Aurès. In : *Annales de Géographie*, 9(43) : 43-55.

Carole Minker. 200 plantes qui vous veulent du bien. Franc. 2013. p 120-214.

Cavaleiro, C., Pinto, E., Gonçalves, M., Salgueiro, L., 2006. Antifungal activity of Juniperus essential oils against dermatophyte, Aspergillus and Candida strains. *Journal of Applied Microbiology* 100, 1333-1338.

Centre for Mediterranean Cooperation IUCNNRU. 2005. A guide to medicinal plants in North Africa: IUCN Centre for Mediterranean Cooperation.

Chalchat et al., 1997 Chalchat J.K., Carry L. P., Menut C., Lamaty G., Malhuret R. and Chopineau J. (1997) – Correlation between chemical composition and antimicrobial activity. VI. Activity of some African essential oils. *J. Essent. Oil Res.*, 9: 67-75

CHALCHAT J.C., GARRY R.P., MICHETA. Chemical composition of the hexane fraction of empyreumatic wood oils from *Juniperus oxycedrus* and *Juniperus phoenicea* L.

Chalchat, J.-C., R.-P. Garry, A. Michet and L. Peyron, 1990. Chemical composition of natural and empyreumatic oils and extracts from *Juniperus oxycedrus* and *Juniperus phoenicea* wood. *Journal of Essential Oil Research* 2(5):231-236.

Chaouch T M (2013). Contribution a l'étude des activités anti oxydantes et anti microbiennes des extraits de quelques plantes médicinal. TLEMCCEN

Chaouche, T., Haddouchi, F., Ksouri, R., Medini, F., Atik-Bekara, F., 2013. In vitro evaluation of antioxidant activity of the hydro-methanolic extracts of *Juniperus oxycedrus* subsp. *oxycedrus*. *Phytothérapie* 11, 244-249

Chaumont, Paquin C., 1971; "Carte pluviométrique de l'Algérie du Nord, échelle 1/500 000" (4 feuilles et notice). *Société de l'Histoire Naturelle de Afrique du Nord*, Alger.

Chemat, F ; Fabiano-Tixier, A.S ; Hellal, A. ; Boutekdjiret, C. ; Fernandez, X. « Activités chimiques et biologiques des huiles essentielles », In Chemat, F. and Fernandez, X. (Eds.), *La chimie des huiles essentielles*. Ed. Vuibert, Paris 2012, pp. 212–248.

CODEX1949

COHEN-LETESSIER A. Préparations magistrales en dermatologie Ed Arnette, 1990, 80-106

Côte M., 1974 ; Les régions bioclimatiques de l'Est algérien (CURER). Univ. Constantine.

Cox et al, 2000 Cox SD., Mann CM., Markham JL., Bell HC., Gustafson JE., Warmington JR. and Wyllie SG., 2000. The mode of antimicrobial action of the essential oil of *Melaleuca alternifolia* (tea tree oil). *Journal of Applied Microbiology*. 88: 170-175.

Damerджи, A., Meniri, R., 2014. Contribution à l'étude écologique des Gastéropodes dans les stations à *Juniperus oxycedrus* L.(Cupressacées) dans les Monts de Tlemcen (Algérie nord-occidentale). *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* 10.

Darriet-Giudicelli F., 2011; Caractérisation de nouvelles molécules et variabilité chimique de trois plantes du continuum Corse-Sardaigne: *chamaemelum mixtum*, *anthesis maritima* et *eryngium maritimum*. Thèse Doc., Univ. Pasqual Paoli, Corse, France

De Lartigue R.-J.-F., 1904; Monographie de l'Aurès, par le Lt-colonel de Lartigue, du 3 zouaves. *Ed. Marle-Audrino*, 493 P.

DEMARLEE. *Juniperus communis* L. et *Juniperus oxycedrus* L. : genévriers utiles Thèse Doctorat Pharmacie, 2001, Montpellier

Dıđrak, M., İlçim, A., Hakkı Alma, M., 1999. Antimicrobial activities of several parts of *Pinus brutia*, *Juniperus oxycedrus*, *Abies cilicia*, *Cedrus libani* and *Pinus nigra*. *Phytotherapy Research* 13, 584-587.

Dorosso Sonate J. Composition chimique des huiles essentielles extraites de plantes aromatiques de la zone soudanienne du Burkina Faso : valorisation. Université Ouagadougou. 2002.

DORVAULT F. L'officine Vigot Ed, 23^{ème} Ed, 1994, Evreux
Echantillonnage et méthodes d'analyse 471 P. Tom 2. Vol 1: Monographie relative aux

Ed Masson et Cie, 1936 ; tome VIII : 458-548

Esclamanti, S., 2008. L'huile de cade: un remède naturel. Nos Ancêtres: Vie & Métiers
31, 20-21.

Farjon, A., 2010. A Handbook of the World's Conifers (2 vols.). Brill

Fathy A.F.A., Abdelbaki M.M., El Warraki A.G. and Abbas S. (1965) -
Studies on the essential oil of Rosemary, 1- isolation of Rosemary oil. Annals of Agri.
Sciences, Faculty of Agri., University of Cairo, 137-153.

FERNET P., HUERRER. Traitement externe des dermatoses. Etude des produits
chimiquement définis ou de composition complexe employés en dermatologie. Nouvelle
pratique dermatologique.

Figueredo G., 2007; Étude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles
d'origans (*Lamiaceae*) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne. Thèse Doc.,
Univ. Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France. 218 P.

Finar, I.L. « Organic chemistry », Ed. Longman Scientific et Technical 1994, Vol. II.

Flavour fragrance J, 1988, 3, 19-22

Garnier G, Bézanger-Beauquesne L and Debraux G. (1961). Ressources médicinales de
la flore française. Tome 1. Vigot Frères. Éditeurs, Paris, 124-133.

Gast, M., 1999. Goudron. Encyclopédie berbère (21):3170-3174.

Gouat P., Gouat J., 1983; L'habitat du goundi (*Ctenodactylus gundi*) dans le massif de
l'Aurès (Algérie). *Mammalia*, 47(4): 507-518.

Guestem A., Seguin E., Paris M., Orecchioni A. M., 2001; Le préparateur en
pharmacie. Dossier 2, Botanique, Pharmacognosie, phytothérapie. (Ed.) Tec. et Doc. Paris,
273 P

Guignard J. L., Cosson L., et Henry M., 1985; Abrégé de phytochimie, Ed. Masson,
Paris, PP155-174.

Guinoiseau E., 2010. Molécules, antibactérienne issues d'huiles essentielles : séparation,
identification et mode d'action. Thèse de Doctorat de l'Université de Corse, option :
Biochimie- Biologie moléculaire, France. 50p.

HAMBA A. Cadier et huile de cade (*Juniperus oxycedrus L. et Pix Cadi*)
Harborne, J. B. & H. Baxter. 2001. Chemical Dictionary of Economic Plants. Wiley.

Hazzit M., 2002. Arômes alimentaires. Thèse magister, USTHB, Alger. 96p.

Hernandez Ochoa L-R. (2005) – Substitution de solvants et matières actives de
synthèse par une combine « solvant/actif » d'origine végétale. Thèse de doctorat, Institut
national polytechnique de Toulouse.

huiles essentielles. éd. PARA Graphic, 323 P.

Hussain AI., Anwar F., Chatha SAS., Jabbar A., Mahboob S. and Nigam PS., 2010. *Rosmarinus officinalis* essential oil: antiproliferative, antioxidant and antibacterial activities. *Brazilian Journal of Microbiology*. **41**: 1070-1078.

Kaloustian J, Hadji-Minaglo F. La connaissance des huiles essentielles : qualilogie et aromathérapie. Paris. Edition Springer. 2012

Karaman I, Şahin F, Güllüce M, Ögütçü H, Şengül M, Adıgüzel A. 2003. Antimicrobial activity of aqueous and methanol extracts of *Juniperus oxycedrus* L. *Journal of ethnopharmacology* 85(2):231-235.

Karaman I, Şahin F, Güllüce M, Ögütçü H, Şengül M, Adıgüzel A. 2003. Antimicrobial activity of aqueous and methanol extracts of *Juniperus oxycedrus* L. *Journal of ethnopharmacology* 85(2):231-235.

Klimko M, Boratyńska K, Montserrat J M, Didukh Y , Romo A, Gómez D and Boratyński A(2007) . Morphological variation of *Juniperus oxycedrus subsp. Oxycedrus* (Cupressaceae) in the Mediterranean region. *Flora-Morphology. Distribution. Functional Ecology of Plants*. 202(2) : 133-147.

Kohen et Nyska, 2002 Kohen R., Nyska A., 2002. Oxidation of biological systems: oxidative stress phenomena, antioxidants, redox reactions and methods for their quantification. *Toxicologic Pathology*. **30**: 620-650.

Le-Houerou H. N., 1995; Considérations biogéographiques sur les steppes arides du nord de l'Afrique. *Sécheresse*, 6(2): 167-182. Le-Houerou H. N., Claudin J., Pouget M., 1977; *Etude bioclimatique des steppes algériennes avec une carte bioclimatique au 1/1000.000. Bull. Soc. Hist. Nat. Afri. Nord.* 63(3-4): 33-75.

Loizzo, M.R., Tundis, R., Conforti, F., Saab, A.M., Statti, G.A., Menichini, F., 2007. Comparative chemical composition, antioxidant and hypoglycaemic activities of *Juniperus oxycedrus* ssp. *oxycedrus* L. berry and wood oils from Lebanon. *Food Chemistry* 105, 572-578.

LUCASE. Un produit d'avenir en thérapeutique dermatologique : le distillat moléculaire de cade Thèse, Doctorat Pharmacie, 2000, Montpellier

Lucchesi M.E. (2005). Extraction sans solvant assistée par micro-ondes conception et application à l'extraction des huiles essentielles. Thèse de Doctorat en Sciences, discipline : Chimie. Université de la Réunion, Faculté des Sciences et Technologies.

Madhavi DL., Deshpande SS. & Salunkhe DK., 1996. Food Antioxidants. Technological, Toxicological, and Health Perspectives. Marcel Dekker, Inc. New York. 65p.

Mansouri N, Satrani B, Ghanmi M , EL Ghadraoui L, Aafi A and Farah A (2010). Valorisation des huiles essentielles de *Juniperus thurifera* et *Juniperus oxycedrus* du Maroc. *Phytothérapie*. **8** : 166-170.

Mansouri, N., Satrani, B., Ghanmi, M., El Ghadraoui, L., Aafi, A., 2011. Étude chimique et biologique des huiles essentielles de *Juniperus phoenicea* ssp. *lycia* et *Juniperus phoenicea* ssp. *turbinata* du Maroc. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* **15**, 415-424.

Marongiu, B., S. Porcedda, A. Caredda, B. De Gioannis & L. Vargiu (2003) Extraction of *Juniperus oxycedrus* ssp. *oxycedrus* essential oil by supercritical carbon dioxide: influence of some process parameters and biological activity. *Flavour and fragrance journal*, **18**, 390-397.

Matovská k., Lehotay S. J., 2004; Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues. *J. Chromatogr. A*, **1040(2)** : 259-272.

Meharzi M. –K., 1994; Le rôle de l'orographie dans la répartition spatiale des précipitations dans le massif de l'Aurès. *Méditerranée*, **3-4**:73-78. Meharzi M. –K., 2010 ; Forêts, géosystèmes et dynamique du milieu: le cas de l'Aurès. Thèse Doc., Univ. Constantine, 258p

Mitard A. E., 1941; Aperçu des grands traits géographiques de l'Aurès, Algérie. *In : Revue de Géographie Alpine*, **29(4)**: 557-578.

Mohamdi. Z. Etude du pouvoir et antioxydant des huiles essentielles et flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen. Thèse de doctorat, université Abou Baker belkaïd Tlemcen, 2005, 89-92.

Opdyke, D.L.J., 2013. Monographs on Fragrance Raw Materials: A Collection of Monographs Originally Appearing in Food and Cosmetics Toxicology. Elsevier Science.

Padrini F., Luncheroni M. T., 1996; Le grand livre des huiles essentielles-Guide pratique pour retrouver vitalité-Bien-être et beauté avec les essences et l'aromassage énergétiques avec plus de 100 photographies. (Ed.) de Vecchi, Paris, PP 11-15.

PORTE L.Fours à cade, fours à poix dans la Provence littoraleEd Les Alpes de Lumière, 1994, 3-26

Porte, L., 1994. Fours à cade, fours à poix dans la Provence littorale.

Quezel P and Santa S (1962). Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Editions du centre national de la recherche scientifiques. Paris. Tome IS

Quézel, P., S. Santa and O. Schotter, 1962: Nouvelle flore de l'Algerie et des regions desertiques meridionales-v. 1-2.

Santiago-Martín, A., Vaquero-Perea, C., Valverde-Asenjo, I., Nieto, J.R.Q., González-Huecas, C., Lafuente, A.L., de la Cueva, A.V., 2016. Impact of vineyard abandonment and natural recolonization on metal content and availability in Mediterranean soils. *Science of The Total Environment* 551, 57-65.

Sell C.S., 2006; *The Chemistry of Fragrance. From Perfumer to Consumer.* 2nd edition. The Royal Society of Chemistry. Cambridge. 329 p.

Skalli, S., Chebat, A., Badrane, N., Bencheikh, R.S., 2014. Side effects of cade oil in Morocco: An analysis of reports in the Moroccan herbal products database from 2004 to 2012. *Food and Chemical Toxicology* 64, 81-85.

Taviano, M.F., Marino, A., Trovato, A., Bellinghieri, V., Melchini, A., Dugo, P., Cacciola, F., Donato, P., Mondello, L., Güvenç, A., Pasquale, R.D., Miceli, N., 2013. *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *oxycedrus* and *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *macrocarpa* (Sibth. & Sm.) Ball. “berries” from Turkey: Comparative evaluation of phenolic profile, antioxidant, cytotoxic and antimicrobial activities. *Food and Chemical Toxicology* 58, 22-29.

Thèse Doctorat Pharmacie, 1982, Montpellier

Vila R.; Mundina M., Tomi F., FurSan R., Zacchino S., Casanova J., Canigüreal S., 2002; Composition and antifungal activity of the essential oil of *Solidago chilensis*. *Planta Med.*, 68:164-167

Wendakoon, C. N., Sakaguchi, M., 1995. Inhibition of amino acid decarboxylase activity of *Enterobacter aerogenes* by active components in spices. *J. of Food Protection*. 58: 280– 283.