

117 - 540 - 167 - 1

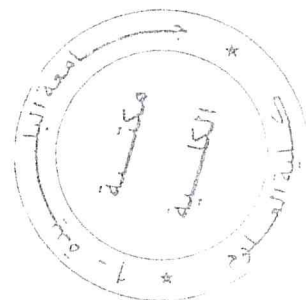
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA

Faculté de Sciences

Département de Chimie



## Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des Produits Naturels

Intitulé du mémoire

### Valorisation biologique des huiles essentielles *d'Artemisia judaica* et *d'Artemisia herba alba* modifiés par thionation

Présenté par :

m<sup>elle</sup> Hamadi Zineb.

Soutenu publiquement le 3 juillet 2017 devant le jury composé de :

Dr.N.Bouzidi	MCA	Président	Université de Blida 1
Dr.Zefouni	MAA	Examineur	Université de Blida 1
Pr.H.Boutoumi	Pr	Promoteur	Université de Blida 1

Année universitaire : 2016/2017

MA-540-167-1

## Résumé :

Les plantes sont depuis toujours une source essentielle de médicaments. Aujourd'hui encore une majorité de la population mondiale, plus particulièrement dans les pays en voie de développement, se soigne uniquement avec des remèdes traditionnels à base de plantes. L'industrie pharmaceutique moderne elle-même s'appuie sur la diversité des métabolites secondaires des végétaux pour trouver de nouvelles molécules aux propriétés biologiques inédites.

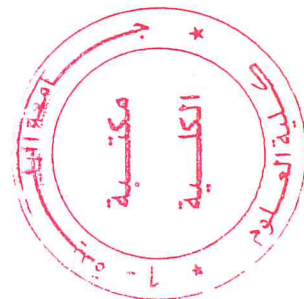
Dans ce contexte, la présente étude porte sur l'évaluation des activités antimicrobienne et insecticide des huiles essentielles de l'armoise de judée et armoise blanche, avant et après modification chimique par thionation. L'extraction est effectuée par hydrodistillation. La réaction de thionation a été réalisée sur les huiles essentielles en utilisant le  $P_2S_5$  avec le bicarbonate de sodium dans le  $CS_2$ .

L'analyse d'UV-Visible confirme la disparition de la bande spécifique de la fonction carbonyle dans l'huile essentielle de l'armoise de judée modifiée et armoise blanche modifiée.

L'analyse FTIR ont montré aussi la disparition de la bande d'absorption de la fonction carbonyle situé a  $1666\text{ cm}^{-1}$  et  $1742\text{ cm}^{-1}$  des cétones cyclique et l'apparition des nouveaux pics situés à  $989\text{ cm}^{-1}$  et  $926\text{ cm}^{-1}$  responsable de la vibration de fonction thiocétone cyclique.

Les analyses de GC/MS montrent la disparition des molécules cétones comme pipéritone, camphre, thujone et l'apparition des nouvelles molécules thionées tel que thiopépitone, thiocamphor, thiothujone qui sont responsable à des activités antimicrobienne et insecticide plus importante que celle des molécules cétones.

**Mots clé :** huile essentielle, armoise de judée, armoise blanche, thionation,  $P_2S_5$ .



## Abstract :

Plants have always been a key source of medicines. Even today a majority of the world's population, especially in developing countries, is treated only with traditional medicines made from plants. The modern pharmaceutical industry itself is based on the diversity of secondary metabolites of plants to find new molecules with novel biological properties.

In this context, this study focuses on the evaluation of antimicrobial and insecticidal activities of essential oils of *Artemisia herba alba* Asso; *Artemisia judaica* L before and after chemical modification by thionation. The extraction is done by hydrodistillation method. The thionation reaction was carried out first on model molecules then on the essential oils matrix using  $P_2S_5$  with the Sodium bicarbonate in  $CS_2$ .

The UV-Visible analysis shows the disappearance of specific band of carbonyl function on essential oil of *Artemisia herba alba* Asso; *Artemisia judaica* L modifies.

FTIR analysis showed too the disappearance of the absorption band of the carbonyl function located at  $1666\text{ cm}^{-1}$  and  $1742\text{ cm}^{-1}$  for cyclic ketones and the appearance of new peak at  $989\text{ cm}^{-1}$  and  $1024\text{ cm}^{-1}$  responsible of vibration of the cyclical thioketone function

GC/MS analysis shows the disappearance of ketones molecules like pépéritone, camphre, thujone and the appearance of new thiomolecules like thiopéperitone, thiocamphor, thiothujone, molecules have given greater antimicrobial and insecticide activity than the native than ketones molecules.

**Key words :** essential oil, *Artemisia judaica*, *Artemisia herba alba*, thionation,  $P_2S_5$ .



## ملخص :

تعتبر النباتات مصدرا رئيسيا للأدوية، حيث تستمد الغالبية العظمى من سكان العالم و خاصة سكان البلدان النامية الأدوية التقليدية من النباتات، تركز صناعة الأدوية الحديثة على تنوع الايظاظ الثانوية للنباتات والعثور على جزيئات جديدة ذات خصائص بيولوجية مميزة.

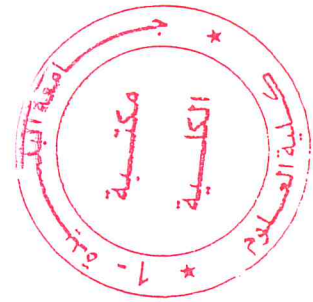
في هذا الإطار تم خلال هذه الدراسة الحالية التقييم المضاد للجراثيم والنشاط المضاد للحشرات للزيوت الأساسية للشيح قبل وبعد تعديلها بإجراء تفاعل thionation. تم الاستخراج بواسطة التقطير المائي .

تم إجراء تفاعل على thionation على الزيوت الأساسية باستخدام المتفاعل  $P_2S_5$  مع بكاربونات الصوديوم في  $CS_2$  . واطهرت تحاليل UV-Visible اختفاء وظيفة الكربونيل للكيتونات الحلقية للزيت الاساسي للشيح

كما اظهر تحليل FTIR اختفاء وظيفة الكربونيل للكيتونات الحلقية المتمركزة  $1666 \text{ سم}^{-1}$  و  $1742 \text{ سم}^{-1}$  وظهور ذروة جديدة في الاهتزاز  $989 \text{ سم}^{-1}$  و  $1742 \text{ سم}^{-1}$  الخاص بوظيفة الثيوكربونيل الحلقية.

أما تحليل GC/MS فيظهر اختفاء الجزيئات الكيتونية و ظهور جزيئات جديدة ثيوكيتونية لها فعالية أكثر ضد الجراثيم وكذا الحشرات من الجزيئات الكيتونية

الكلمات المفتاحية: الزيت الأساسي، الشيح ، thionation،  $P_2S_5$ .





## **REMERCIEMENTS**

*Ce mémoire n'aurait pas pu être ce qu'il est, sans l'aide de ALLAH qui ma donné la force afin de l'accomplir.*

*Je tiens à exprimer mes profonds remerciements et ma vive reconnaissance à mon promoteur, le professeur Hocine BOUTOUMI qui a su, à sa façon, me conseiller et m'orienter tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Ma reconnaissance va également envers tous mes professeurs qui ont contribué à ma formation pour la qualité de l'enseignement qu'ils m'ont prodigué au cours des années passées à l'université, pour leurs efforts, conseils, et leurs patience.*

*Je remercie vivement les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.*

*A mon Président de jury de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette mémoire.*

*Mes remerciements particuliers sont adressés à mes amies de m'avoir procuré l'aide quand j'en avais besoin.*

*Toutes mes salutations à tous mes collègues de la promotion de master 2017 pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.*

*Que toute personne ayant participé de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail, trouve ici l'expression de mes très vifs remerciements.*

## *DÉDICACES*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mon père*

*A ma mère que le tout puissant la protège*

*A mon frère: Ahmad et sa femme : Lilia*

*A mes sœurs: Amina, Amel, Yasmina, Chahira,*

*Khawla, Meriem.*

*A mes aimables petites nièces:*

*Maram, djawad, Bailasan, et Wassim*

*A mon fiancé: Redwan*

*A mes fidèles amies: Asma, Ehsan, Meriem, Siham.*

*A toute ma famille*

*Que ce travail soit une part de ma reconnaissance envers eux.*

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1:</b> Condition opératoire du GCMS .....	22
<b>Tableau 2:</b> Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle d' <i>Artemisia judaïca L et herba alba</i> .....	27
<b>Tableau 3:</b> les Indices physiques de l'Armoise de judée et armoise blanche.....	28
<b>Tableau 4:</b> La séparation des composés cétoniques par CCM d'HE de l'Armoise de judée et Armoise de judée modifié.....	28
<b>Tableau 5:</b> La séparation des composés cétoniques par CCM d'HE de l'Armoise blanche et Armoise blanche modifié.....	28
<b>Tableau 6 :</b> Composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise de judée.....	32
<b>Tableau 7 :</b> Composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise de judée modifié.....	37
<b>Tableau 8 :</b> Composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise blanche modifié.....	42
<b>Tableau 9:</b> Les diamètres des zones d'inhibition des différentes souches (en mm) par la méthode de disques de l'armoise de judée à différentes concentrations.....	44
<b>Tableau 10:</b> Les diamètres des zones d'inhibition des différentes souches (en mm) par la méthode de disques de l'armoise blanche à différentes concentrations.....	45
<b>Tableau 11:</b> la concentration minimale inhibitrice de différentes espèces.....	48
<b>Tableau 12 :</b> Pourcentage de mortalité d'insecte <i>R. dominica</i> par huile essentielle de l'Armoise de judée avant <i>et</i> après modification.....	49
<b>Tableau 13 :</b> Pourcentage de mortalité d'insecte <i>R. dominica</i> par huile essentielle de l'Armoise blanche avant et après modification.....	50



## Liste des Figures

Figure 1: <i>Artemisia judaica</i> L ssp. <i>Sahariensis</i> .....	3
Figure 1 : Structure générale des thiocétones.....	13
Figure 3 : Structure chimique du réactif de Lawesson.....	14
Figure 4 : Structure chimique de réactif de Davy.....	15
Figure 5 : Réactif de Belleau.....	15
Figure 6 : Armoise de judée .....	16
Figure 7: Armoise blanche.....	16
Figure 8 : <i>Rhizopertha dominica</i> .....	17
Figure 9: Dispositif d'extraction Clevenger.....	19
Figure 10 : Chambre de développement à cuve verticale et plaque de CCM.....	21
Figure 11: Principe de la méthode de diffusion par disque.....	24
Figure 12 : les étapes détaillées de la CMI en milieu solide.....	25
Figure 13: Boîte pour l'application insecticide.....	26
Figure 14 : Spectre IRTF de l'HE de l'armoise de judée.....	29
Figure 15 : Spectre IRTF de l'HE de l'armoise blanche.....	30
Figure 16 : Chromatogramme de l'HE de l'armoise de judée.....	31
Figure 17: Spectre de masse de pipéritone.....	31
Figure 18: Composition chimique de l'HE de l'armoise de judée.....	33
Figure 19 : plaque CCM d'huile essentielle de l'Armoise de judée et Armoise blanche sous la lampe UV.....	33
Figure 20 : Spectre UV-Visible de l'armoise blanche modifié et non modifié.....	34
Figure 21 : Spectre UV-Visible de l'armoise blanche modifié et non modifié.....	34
Figure 22: Spectre IRTF de l'HE de l'armoise de judée modifié.....	35
Figure 23 : Spectre IRTF de l'HE de l'armoise blanche modifié.....	36
Figure 24 : Chromatogramme de l'HE de l'armoise de judée modifié.....	36
Figure 25: Spectre de masse thiopipéritone.....	37
Figure 26 : Réaction de thionation de thiopipéritone.....	37
Figure 27 : Composition chimique de l'armoise de judée modifiée.....	39
Figure 27 : Chromatogramme de l'HE de l'armoise blanche modifiée.....	39
Figure 28 : Spectre de masse du thiofilifolone.....	40
Figure 29: Spectre de masse de thio- $\alpha$ -thujone.....	40
Figure 30 : Spectre de masse de thio- $\beta$ -thujone.....	40

<b>Figure 31</b> : Spectre de masse de thiocamphor.....	41
<b>Figure 32</b> : Réaction de thionation de l' $\alpha$ -thujone.....	41
<b>Figure 33</b> : Réaction de thionation du camphre.....	41
<b>Figure 34</b> : Composition chimique de l'HE de l'armoise blanche.....	43
<b>Figure 35</b> : Aromatogramme d'HE de l'armoise de judée sur <i>E-coli</i> .....	46
<b>Figure 36</b> : Aromatogramme d'HE de l'armoise de judée sur <i>C.albicans</i> .....	46
<b>Figure 37</b> : Aromatogramme d'HE de l'armoise de judée sur <i>S.aureus</i> .....	47

## Liste des Graphiques

<b>Graphique 1:</b> Rendement d'HE de l'armoise de judée et Armoise blanche .....	<b>27</b>
<b>Graphique 2:</b> Activité antibactérienne de l'HE de l'armoise de judée modifié et non modifié.....	<b>44</b>
<b>Graphique 3:</b> Activité antibactérienne de l'HE de l'armoise blanche modifié et non modifié.....	<b>45</b>
<b>Graphique 4:</b> Activité antibactérienne de l'HE de l'armoise de judée et armoise blanche.....	<b>46</b>
<b>Graphique 5:</b> CMI de l'armoise de judée et armoise blanche.....	<b>48</b>
<b>Graphique 6:</b> CMI de l'armoise de judée modifié et armoise blanche modifié.....	<b>49</b>
<b>Graphique 7:</b> Variation du taux de mortalité R.dominica traité par l'HE de l'armoise de judée avant et après traitement on fonction du temps.....	<b>50</b>
<b>Graphique 8:</b> Variation du taux de mortalité des insectes traité par l'HE de l'armoise blanche avant et après traitement on fonction du temps.....	<b>50</b>



## Liste des Abréviations

*C. albicans* : *Candida albicans*

CCM : Chromatographie sur couche mince

CMI : concentration minimale inhibitrice

$D^{20}$  : Densité à 20°C

*E-coli* : *Escherichia coli*

GC/MS : chromatographie en phase gazeuse couplé à spectrométrie de masse

G<sup>+</sup> : Gram positive

G<sup>-</sup> : Gram négative

HE : huile essentielle

IR : Infrarouge

MH : Muller Hinton

MV : Matière végétale

$N_d^{20}$  : Indice de réfraction à 20°C

R.dominica : *Rhizopertha dominica*

R<sub>f</sub> : Rapport frontale

*S.aureus* : *Staphylococcus aureus*

TM : Taux de mortalité

TR : Temps de rétention

UV : Ultra violet

# Table de matière

Introduction.....	1
-------------------	---

## Partie bibliographique

### I. Etude des plantes médicinales

I. 1. Etude botanique de l'Artemisia judaica L.....	3
I.1.1. Dénomination.....	3
I.1.2. Caractère botanique.....	3
I.1.3. Systématique .....	3
I.1.4. Composition chimique de l'huile essentielle d'Artemisia judaica L.....	4
I.1.5. Propriétés thérapeutiques.....	4
I.2. Etude botanique de l'Artemisia herba alba.....	5
I.2.1. Dénomination.....	5
I.2.2. Caractère botanique.....	5
I.2.3. Systématique .....	5
I.2.4. Composition chimique d'HE .....	5
I.2.5. Propriétés thérapeutiques .....	6

### II. Etude des huiles essentielles

II.1. Définition des huiles essentielles.....	7
II.2. Localisation et répartition des huiles essentielles.....	7
II.3. Composition chimique des huiles essentielles.....	7
3.1. Terpénoïdes.....	7
3.2. Composés aromatiques .....	7
3.3. Composés d'origines divers.....	7
II.4. Domaine d'utilisation des huiles essentielles.....	8
4.1. En désinfection de l'air.....	8
4.2. En agroalimentaire.....	8
4.3. En traitement des infections.....	8
II.5. Mécanismes d'action des huiles essentielles.....	8
5.1. Mode d'action contre les bactéries .....	8

5.2. Mode d'action contre les champignons.....	8
II.6. Procédés d'extraction des huiles essentielles .....	8
II. 6.1. La distillation .....	9
II.6.2. L'extraction par les solvants volatils .....	10
II.6.3. L'extraction par expression.....	10
II.6.5. L'extraction par micro-ondes .....	11
II.6.6. Extraction au fluide supercritique .....	11
II.7. La conservation des huiles essentielles.....	12

### **III.Modification chimique des huiles essentielles**

III.1.Thionation.....	13
III.2. Les agents de thionation .....	13
III.2.1. Le pentasulfure de phosphore.....	13
III.2.2. Le réactif de Lawesson.....	14
III.2.3. Réactif de Davy.....	15
III.2.4. Réactif de Belleau.....	15

## **Partie Expérimentale**

1. Matériel et Méthode utilisés.....	16
1.1.Matériel .....	16
1.1.1. Matériel végétal.....	16
1.1.2. Matériel biologique.....	17
1.1.3. Produits et solvants utilisé.....	18
II.2. Méthodes.....	18
2.1. Extraction des huiles essentielles par hydrodistillation.....	18
2.2. Caractérisation des huiles essentielles.....	19
2.3. Analyse des huiles essentielles .....	20
3.1. Analyse par CCM.....	20
3.2. Analyse par UV-Visible.....	21
3.3. Analyse par IR.....	21
3.4. Analyse par CPG/SM.....	22



3. Thionation des huiles essentielles.....	22
4. Activité antibactérienne .....	23
4.1. Préparation des solutions test .....	23
4.2. Technique d'étude du pouvoir antibactérien.....	23
4.3. La concentration minimale inhibitrice (CMI).....	25
5. Etude de l'activité insecticide.....	26
5.1. Méthodes d'application des huiles essentielles.....	26
5.1.1. Méthode d'application des huiles essentielles par fumigation sur les adultes de <i>Rhizopertha dominica</i> .....	26
5.1.2. Correction de la mortalité.....	26

## Résultats et Discussions

1. Extraction des huiles essentielles .....	27
2. Caractérisation des huiles essentielles.....	27
3. Analyse des huiles essentielles .....	28
3.1. Analyse par CCM.....	28
3.2. Analyse par IR.....	29
3.3. Analyse par GC/MS.....	31
4. Résultats de Thionation .....	33
5. Détermination de l'Activité antibactérienne .....	44
6. Résultats de La concentration minimale inhibitrice (CMI) .....	48
7. Résultats de l'activité insecticide.....	49
Conclusion .....	52
Références bibliographiques	
Annexe	

## Introduction :

Malgré les progrès réalisés en médecine au cours des dernières décennies, de nombreux traitements médicamenteux restent insuffisants face aux fléaux tels que: la malaria, première cause de mortalité dans le monde, cancer, Alzheimer, infections virales et bactériennes. A ceci, s'ajoute l'augmentation de l'incidence des infections fongiques avec l'émergence de nouvelles maladies qui affaiblissent le système immunitaire (SIDA), le recours aux traitements immunosuppresseurs (afin d'éviter les rejets de greffes), les traitements antinéoplasiques de plus en plus agressifs, ainsi que l'apparition de souches de microorganismes de plus en plus résistantes aux traitements connus.

Dans le règne végétal, les métabolites secondaires jouent des rôles écologiques importants, notamment en contribuant aux phénomènes de communication et de défense [1].

Depuis l'antiquité, quelques caractéristiques des principes actifs étaient connues pour l'homme et certaines épices ont été utilisées pour leurs particularités de parfum, leur saveur et leur effet de conservateur [2]. L'exploitation de ces composés s'effectuait sous forme d'huiles extraites de plantes (huiles essentielles) par le moyen de la distillation, cette technique étant employée en Inde et Perse il y a plus de 2000 ans [3].

La majorité des populations ont recours à des plantes médicinales pour se soigner, par manque d'accès aux médicaments prescrits par la médecine moderne mais aussi parce que ces plantes ont souvent une réelle efficacité. Aujourd'hui, le savoir des tradipraticiens est de moins en moins transmis et tend à disparaître. C'est pour cela que l'ethnobotanique et l'ethnopharmacologie s'emploient à recenser, partout dans le monde, des plantes réputées actives et dont il appartient à la recherche moderne de préciser les propriétés et valider les usages [4]. La recherche de nouvelles molécules doit être entreprise au sein de la biodiversité végétale en se servant de données ethnopharmacologiques. Cette approche permet de sélectionner des plantes potentiellement actives et d'augmenter significativement le nombre de découvertes de nouveaux actifs [5].

L'Algérie, pays connu par ces ressources naturelles, dispose d'une flore singulièrement riche et variée. On compte environ 3000 espèces de plantes dont 15% endémique et appartenant à plusieurs familles botaniques [6].

Dans ce contexte s'inscrit le présent travail de recherche dont le but principal est faire une modification chimique sur l'huile essentielle de l'*Artemisia judaica* L et *Artemisia herba alba* asso, étudier leurs activités biologiques.

Le travail est divisé en trois grandes parties :

Dans la première partie, une étude bibliographique est menée sur : généralité sur l'*Artemisia judaica* L et *Artemisia herba alba* Asso, le deuxième chapitre se focalise sur les huiles essentielles et ses applications biologiques, le troisième chapitre est consacré à la thionation des huiles essentielle.

Dans la seconde partie, on détaille l'outil méthodologique utilisé :

- ✓ L'extraction des huiles essentielles de l'armoise de judée et de l'Armoise blanche par hydrodistillation.
- ✓ La caractérisation physico-chimique et organoleptique des huiles essentielles.
- ✓ La thionation des huiles essentielles de l'armoise de judée et de l'armoise blanche.
- ✓ L'analyse des produits obtenus par les différentes techniques chromatographiques et spectroscopiques afin d'élucider leurs structures chimiques.
- ✓ L'étude du pouvoir antibactérien et du pouvoir insecticide des huiles essentielles avant et après thionation.

Dans la troisième partie se consacrée aux résultats et discussions obtenus dans ce travail.

**Partie**  
**Bibliographique**



## **I. Etude des plantes médicinales :**

### **I.1. Etude botanique de l'*Artemisia judaïca* L:**

#### **I.1.1. Dénomination :**

**Noms vernaculaires:**

**En Français:** Armoise de Judée

**En Arabe:** Chouhiya, baatharam

**Nom scientifique:** *Artemisia judaïca* L ssp. *Sahariensis*[7].



**Figure 1 : *Artemisia judaïca* L ssp. *Sahariensis* [8].**

#### **I.1.2. Caractère botanique:**

L'*Artemisia judaïca* L est un arbrisseau vivace, formant de grosses touffes vert bleuté. Les tiges sont plus ou moins ligneuses. Elle a des capitules jaunes bombés, jaune pâle, assez gros. Les petites feuilles très divisées sont couvertes d'un duvet argenté [7].

#### **I.1.3. Systématique d'*Artemisia judaïca* L ssp. *sahariensis*:**

D'après [7] et [9] la classification qu'occupe *Artemisia judaïca* L ssp. *sahariensis* est la suivante:

**Embranchement:** Phanérogames ou Spermaphytes.

**Sous-embranchement:** Angiospermes.

**Classe:** Eudicots.

**Sous classe:** Asteridées

**Ordre:** Asterales.

**Famille:** Astéracées.

**Genre:** *Artemisia*.

**Espèce:** *Artemisia judaïca* L

**Sous espèce:** *Artemisia judaïca* L ssp. *sahariensis*.

#### **I.1.4. Composition chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia judaïca* L:**

L'analyse chimique de l'huile d'*Artemisia judaïca* L ssp. *Sahariensis* a fait l'objet de quelques travaux permettant d'avancer l'existence de différents types chimiques. [10] ont étudié cette huile essentielle en Egypte et dont le composé majoritaire est le camphre (37,3 %) suivie par Piperitone (27,4 %). D'autres travaux réalisés par [11] dans le nord de l'Egypte ont permis de détecter 25 composés dont le composé majoritaire est le piperitone (45,0 %) suivie par transéthylecinnamate (20,8 %) et éthyle-3-phényle propionate (11,0 %), les autres composés sont Spathulenol (6,27 %), cis éthyle cinnamate (5,64 %), 2,6-diméthyle phénol (1,39 %), méthyle cinnamate (1,06 %) et camphre (0,38 %).

#### **I.1.5. Propriétés thérapeutiques :**

Les feuilles séchées d'*Artemisia judaïca* L ssp. *Sahariensis* sont avalées avec un verre d'eau pendant les fêtes afin d'éviter les désagréments intestinaux dans la tradition de la population du sud Algérien. Cette plante est utilisée contre les maux intestinaux et diminue le risque de l'athérosclérose. Elle a une activité antibactérienne, anti-inflammatoire et antipyrétique [12]. *Artemisia judaïca* est traditionnellement utilisée comme herbe médicinale en Egypte. La plante a été utilisée pour traiter les troubles gastro-intestinaux, la mauvaise vue, les maladies cardiovasculaires, les troubles de la peau, le système immunitaire affaibli, l'athérosclérose, le cancer et l'arthrite. [10 ; 12 ; 13] ont publié de multiples travaux sur l'*Artemisia judaïca* L. Ils ont montré que les deux composés chimiques pipéritone et trans-cinnamate d'éthyle (principaux constituants d'huile essentielle d'*Artemisia judaïca* L) possèdent une activité insecticide et une activité antifongique. Ils ont révélés le pouvoir antifeedant du composé trans-cinnamate d'éthyle. [8] a montré que l'huile essentielle d'*A.judaïca* L. possède un pouvoir fumigatif et un effet insecticide répulsif fort. [14] ont décrit pour la première fois l'activité molluscicide importante des extraits éthanoïques d'*Artemisia judaïca* L. [8] a étudié les activités antioxydants et antibactériennes de l'*artemisia judaïca* L par les composés du métabolisme secondaire.

## **I.2. Etude botanique de l'*Artemisia herba alba* Asso:**

### **I.2.1. Dénomination :**

**Noms vernaculaires:**

**En Français:** Armoise blanche.



En Arabe: Chih, Gaisoum, Chih korassani.

Nom scientifique : *Artemisia herba alba* Asso [7].

### I.2.2. Caractère botanique:

*L'Artemisia herba alba* Asso est une plante steppique du genre *Artemisia* de la famille des Astéracées. Elle est une plante herbacée à tiges ligneuses et ramifiées, de 30 cm à 50 cm avec une couche épaisse. Les feuilles sont petites, sessiles, pubescentes, à aspect argenté. Ces feuilles sont groupées en grappes, à capitules très petites et ovoïdes. L'involucre est bractée et imbriquée. Le réceptacle floral est nu avec 2 à 5 fleurs jaunâtres et toutes hermaphrodites [15].

### I.2.3. Systématique d'*Artemisia herba alba* Asso:

D'après [7;9] la classification qu'occupe *Artemisia herba alba* Asso dans la systématique est la suivante:

**Embranchement:** Phanérogames ou Spermaphytes.

**Sous-embranchement:** Angiospermes.

**Classe:** Eudicots.

**Sous classe:** Asteridées

**Ordre:** Asterales.

**Famille:** Astéracées.

**Genre:** *Artemisia*.

**Espèce:** *Artemisia herba alba* Asso.

### I.2.4. Composition chimique:

L'analyse chimique des huiles essentielles d'*Artemisia herba alba* Asso a fait l'objet de plusieurs travaux, permettant d'avancer l'existence de différents types chimiques de cette espèce selon les composés majoritaires identifiés lors de l'étude de la variabilité de cette huile essentielle. [16] ont étudié l'huile essentielle d'*Artemisia herba alba* Asso de la région de Matmata Tunisie, la composition chimique de cette huile essentielle est constituée principalement de  $\alpha$ -thujone (43,85%) suivie par trans-acétate de sabinyle (17,46 %),  $\beta$ -thujone (10,10 %), accompagné de faible quantité de 1,8-cineole (3,30 %), chrysanthénone (2,32 %) et acétate de chrysanthényle (3,93 %). En Jordanie [17] ont mis en évidence les principaux composés: thujone (16,20 %),  $\beta$ -thujone (8,50 %), alcool santolina (13 %), cétone armoise (12,4 %), trans-Pinocarveole (3,9 %), acétate artemisyle (3,7 %), acétate de sabinyle (5,4 %), D-germacrene (2,6 %), eudesmol (2,2 %) et acétate caryophyllène (5,7 %).

L'analyse chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia herba alba* Asso récoltée dans la région de Msila (Algérie) effectuée par [18] révèlent la présence d'un composé majoritaire: Camphre

(19,4 %) suivie par trans- pinocarveole (16,9 %), chrysanthénone (15,8%) et  $\beta$ -thujone (15%). L'huile essentielle d'*Artemisia herba alba* est très variable. Des études faites par [19; 20; 21] ont trouvé que le camphre a été le composant majoritaire d'*Artemisia herba alba* dans les pays suivantes: Algérie, Maroc et l'Espagne avec un pourcentage variable de 15% à 68,2%. D'autres études ont montré que le composant majoritaire est le thujone (44%) [22].

#### **I.2.5. Propriétés thérapeutiques de cette plante:**

Depuis longtemps, l'armoise blanche a été reconnue par les populations pastorales et nomades pour ses vertus purgatives. On l'utilise notamment comme vermifuge chez les ovins [23]. Elle est employée par la population de Naguef pour soulager les maux gastro-intestinaux [24]. En Tunisie, elle est utilisée pour les maladies digestives et pour le traitement antidiabétique [25]. *Artemisia herba alba* Asso est utilisée comme anti-diarrhée, contre les crampes abdominales, et pour curatif des blessures externes [20]. Elle est utilisée contre le diabète et l'ictère [26]. Elle est recommandée pour des désordres neurologiques [27].



## **II. Les huiles essentielles**

### **II.1. Définition des huiles essentielles :**

Les huiles essentielles sont des substances volatiles non grasses sécrétées par des plantes aromatiques comme la lavande, l'eucalyptus ou le thym. Elles sont constituées d'un mélange souvent complexe de molécules organiques.

### **II.2. Localisation et répartition:**

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans les organes végétaux : tel que les fleurs, l'écorce, bois, racines, des rhizomes de fruits et des grains. Les huiles essentielles se forment dans les vacuoles des cellules épidermiques ou dans des cellules du mésophile de nombreux pétales [28].

### **II.3. Composition chimique des huiles essentielles:**

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de constituants qui appartiennent à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes: le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane beaucoup moins fréquents d'autre part.

#### **3.1. Terpénoïdes:**

Dans les huiles essentielles, seuls seront rencontrés les terpènes les plus volatils. C'est à dire, ceux dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée: monoterpènes et sesquiterpènes [29].

#### **3.2. Composés aromatiques:**

Les dérivés du phénylpropane ( $C_6-C_3$ ) sont beaucoup moins fréquents, il s'agit d'allyle et de propénylphénols, parfois des aldéhydes, caractéristiques de certaines huiles essentielles. Nous pouvons également rencontrer dans les huiles essentielles des composés en ( $C_6-C_1$ ), plus rares, tel le safrole [30].

#### **3.3. Composés d'origines divers:**

Compte tenu de leur mode d'extraction, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydrodistillation [31].

### **II.4. Domaine d'utilisation des huiles essentielles:**

Les huiles essentielles peuvent avoir d'intéressantes applications dans différents secteurs.

#### **4.1. En désinfection de l'air:**

Les huiles essentielles sont composées d'un grand nombre de molécules volatiles. En diffusion dans l'air ou diluées dans les produits de nettoyage, elles désinfectent, désodorisent et parfument agréablement et naturellement l'air.

#### **4.2. En agroalimentaire:**

Les huiles essentielles actuellement employées comme arômes alimentaires sont également connus pour posséder des activités antioxydantes et antimicrobiennes sur plusieurs bactéries responsables de la pollution des aliments et pourraient servir d'agents de conservation alimentaires [32].

#### **4.3. En traitement des infections:**

Les huiles essentielles sont très efficaces sur les germes résistants aux antibiotiques. Ce qui leur donne une place parmi les moyens thérapeutiques pour guérir, atténuer ou prévenir les maladies et les infections.

### **II.5. Mécanismes d'action des huiles essentielles:**

Due aux microorganismes résistants aux antibiotiques, la recherche d'un nouveau médicament prototype pour combattre ces infections est absolument nécessaire. Plusieurs huiles essentielles offrent un espoir illimité et grand potentiel à l'égard de ce problème. Connus de façon empirique depuis des siècles, leurs efficacités anti-infectieuses ont été scientifiquement démontrées *in vitro* par [33] et *in vivo* par [34].

#### **5.1. Mode d'action contre les bactéries:**

Lorsque nous parlons d'activité antimicrobienne, on distingue deux sortes d'effets: une activité létale ou bactéricide et une inhibition de la croissance ou activité bactériostatique.

#### **5.2. Mode d'action contre les champignons:**

L'étude de l'effet fongicide et fongistatique des huiles essentielles vis-à-vis de champignons pathogènes a fait l'objet de plusieurs travaux [35, 36].

### **II.6. Méthodes d'extraction des huiles essentielles :**

De tous temps, on connaît les vertus des «essences de plante» et on s'efforça de les extraire depuis la plus haute antiquité. C'est vers le 13<sup>ème</sup> siècle, en Europe, plus précisément dans le Sud de la France, au royaume des parfums, que l'on a commencé à explorer diverses méthodes d'extraction de ces huiles volatiles [37]. Connaissant mieux les constituants des huiles, des techniques se sont développées visant à optimiser la qualité de l'huile tout en maintenant un rendement intéressant. La distillation est de loin, le procédé le plus utilisé pour l'extraction des huiles essentielles.

#### **II.6.1. La distillation :**

Selon [38] la distillation peut être définie comme étant la séparation des constituants d'un mélange de deux ou plusieurs composants en fonction de leur température de passage à l'état gazeux (ébullition ou sublimation). La distillation peut s'effectuer avec recyclage de l'eau de distillation (cohobation), ou sans recyclage. La production des huiles essentielles se ferait



donc en deux étapes : la diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des tissus vers la surface du matériel végétal, et l'évaporation et entraînement à la vapeur d'eau.

[28] signale que le principe de la distillation repose sur la propriété qu'ont les huiles essentielles d'être volatiles sous l'effet de la chaleur, l'huile est alors entraînée par la vapeur d'eau. Après condensation, l'huile essentielle se sépare du distillat par décantation.

Il existe deux méthodes de base de distillation pour l'obtention des huiles essentielles qui reposent sur le même principe : entraînement des constituants volatils du matériel végétal par la vapeur d'eau. La différence entre eux réside dans le degré de contact entre l'eau liquide et le matériel végétal [39].

#### **6.1.1. Hydrodistillation :**

Distillation à l'eau ou «hydrodistillation» le matériel végétal est en contact direct avec l'eau. Lorsque le végétal est broyé on parle de turbo distillation. 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 [40].

#### **6.1.2. 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 [41]. 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 [39; 42].

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 [39 ; 28]. Il découle des recherches de [43 ; 44 ; 45] 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.

#### **II.6.2. Extraction par les solvants volatils :**

Cette méthode est utilisée pour les organes végétaux présentant une concentration en essence relativement faible ou pour les essences que l'on ne peut extraire par distillation. Elle est basée sur le pouvoir qu'ont certains solvants organiques à dissoudre les composants des huiles essentielles. Dans ce procédé, un épuisement des plantes est effectué à l'aide d'un solvant volatil dont l'évaporation laisse un résidu cireux, très coloré et très aromatique appelé «concrète». Le traitement de cette concrète par l'alcool absolu conduit à «l'absolue» [42; 46]. Le choix du solvant est influencé par des paramètres techniques et économiques : sélectivité (pouvoir solvant à l'égard des constituants odorants), stabilité, inertie chimique, température d'ébullition pas trop élevée pour permettre son élimination totale, pas trop faible pour éviter les pertes et donc une élévation des coûts, sécurité de manipulation c'est à dire non toxique ou inflammable. Les solvants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques : l'éther de pétrole et l'hexane, mais aussi le propane ou le butane liquide (sous pression). Si le benzène est un bon solvant, sa toxicité limite de plus en plus son utilisation. On a également recours aux solvants halogénés (dérivés chlorés et fluorés du méthane et de l'éthane) ainsi qu'à l'éthanol. Après l'extraction, le solvant est distillé et en fin de l'opération, le solvant qui imbibe la masse végétale est récupéré par injection de vapeur d'eau dans celle-ci [28, 47].

#### **II.6.3. Extraction par expression :**

L'essence, altérable par entraînement à la vapeur d'eau, est ici extraite du péricarpe frais d'agrumes par différents modes d'extractions : dans l'industrie, les zestes sont dilacérés et le contenu des poches sécrétrices est récupéré par expression manuelle ou à l'aide de machines qui rompent les poches par expression et recueillent directement l'huile essentielle [28]; ou encore après scarifications mécaniques, un entraînement de l'huile essentielle par un courant d'eau. L'essence est séparée par décantation comme précédemment [48]. Cette méthode artisanale est totalement abandonnée au bénéfice des machines utilisées pour permettre l'extraction des jus des fruits d'une part, et d'essence d'autre part [42].

#### **II.6.4. Extraction par micro-ondes :**

C'est un procédé utilisant les micro-ondes et les solvants transparents aux micro-ondes pour extraire de façon rapide et sélective des produits chimiques de diverses substances [49]. Le matériel végétal est immergé dans un solvant transparent aux micro-ondes de manière à ce



que seul le végétal soit chauffé. Les micro-ondes vont chauffer l'eau présente dans le système glandulaire et vasculaire de la plante, libérant ainsi les produits volatils qui passent dans le solvant (non chauffé). On filtre et on récupère ensuite l'extrait. L'extraction par micro-ondes a le grand avantage de réduire le temps d'extraction à quelques secondes [38] Ce procédé, très rapide et peu consommateur d'énergie, livre un produit qui, est le plus souvent, de qualité supérieure à celle du produit d'hydrodistillation traditionnelle [28] Par ailleurs, l'analyse des huiles essentielles obtenues par cette méthode a montré selon [50] que la composition qualitative des huiles essentielles était la même que celle des huiles obtenues par distillation mais le pourcentage des constituants variait de manière significative.

L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée d'extraction, d'augmenter le rendement en extrait et de faciliter l'extraction de molécules thermosensibles [51].

#### **II.6.5. Extraction au fluide supercritique :**

Procédé relativement nouveau semblait à priori intéressant pour augmenter le rendement dans le cas de plantes peu riches en huiles essentielles. Il utilise les fluides à l'état supercritique pour extraire les composants contenus dans les végétaux. En effet, dans des conditions particulières de température et de pression situées au-delà du point critique, les fluides à l'état supercritique acquièrent des propriétés importantes qui se caractérisent par une bonne diffusibilité dans les matières solides et un bon pouvoir solvant. C'est ainsi que plusieurs gaz sont actuellement utilisés industriellement, mais l'intérêt s'est porté tout particulièrement sur le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> car, celui-ci présente d'incontestables atouts : produit naturel, inerte chimiquement, ininflammable, non toxique, facile à éliminer totalement, sélectif, aisément disponible et peu coûteux [28; 52].

En conclusion, et selon [53], il n'existe pas de procédé meilleur que d'autres. Chaque végétal, chaque partie du végétal, et l'utilisation du produit obtenu commandent la technologie à employer. Bien entendu, les aspects de rentabilité économique sont tout aussi importants.

#### **II.7. Conservation des huiles essentielles :**

A cause de leur évaporation rapide, leur sensibilité à l'air et à la lumière, les huiles essentielles doivent être conservées dans des flacons opaques et fermés hermétiquement [54;55].

## **II.7. Conservation des huiles essentielles :**

A cause de leur évaporation rapide, leur sensibilité à l'air et à la lumière, les huiles essentielles doivent être conservées dans des flacons opaques et fermés hermétiquement [54;55].

### III. Modification chimique des huiles essentielles :

#### III.1. Thionation :

Thionation est la conversion d'un groupement carbonyle en un thiocarbonyle. Il existe différents agents de thionation. Parmi eux, le réactif de Lawesson' est le plus utilisé car il permet de travailler à des températures plus élevées, d'une part. Et d'autre part, il est plus soluble dans les solvants organiques que le pentasulfure de diphosphore [54 ; 55 ; 56].

Les thiones ainsi formées sont en général instables et ont tendance à s'énoliser, sauf pour la Benzothione [57].

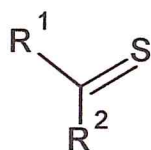
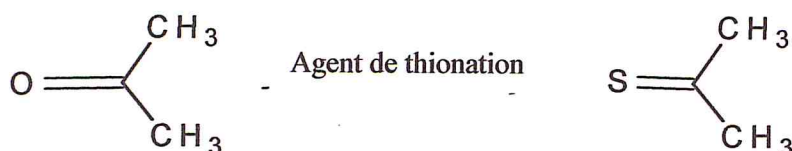


Figure 2 : Structure générale des thiocétones

#### Réaction :



#### III.2. Les agents de thionation :

Un aperçu sur les agents de thionation est illustré comme suit :

##### III.2.1. Pentasulfure de phosphore :

Il est connu également sous sa forme P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Il permet la thionation à des températures plus élevées. L'inconvénient de ce réactif est sa faible solubilité dans les solvants organiques. Les solvants les plus utilisés dans cette voie de synthèse sont le benzène, la pyridine et le 1,2-dichlorobenzène. La stabilité thermique de ce réactif peut être une de ses plus importantes caractéristiques. Ceci permet de le manipuler à des hautes températures dans la gamme 165-175°C [58].

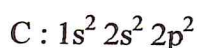
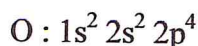
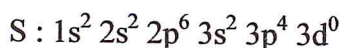
Le rendement de la réaction sous l'action du P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> est de 64%. Le mécanisme réactionnel est alors le fait d'une attaque nucléophile de l'anion formé entre la pyridine et le P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> sur le C=O.

#### Intérêt :

La thionation est l'une des possibilités de modification chimique qui peut influencer sur les activités des composés.



Deux différences principales différencient les thiocétones des autres carbonyles : la double liaison (C=S) entre le carbone et le soufre utilise des orbitales de tailles très différentes (2p sur du charbon et 3p sur le soufre), qui ne se chevauchent pas bien à cause des plus hautes énergies des orbitales p du soufre, Les doubles liaisons entre le carbone et le soufre sont relativement inhabituelles, le groupe thiocarbonyle est plus réactif et a tendent à s'oligomériser et/ou à se polymériser [59].



De plus, la double liaison entre le carbone et le soufre est moins polarisé du fait d'une différence d'électronégativité plus petite entre ces 2 atomes Ceci réduit la sélectivité en cas d'addition nucléophile,  $\Delta_{\text{C-O}} = 0,89$   $\Delta_{\text{C-S}} = 0,03$ . La fonction thiocarbonyle est isoélectronique de la fonction cétone. La double liaison C=S est formée par le recouvrement de l'orbitale 2p du carbone avec l'orbitale 3p du soufre. Elle présente un degré de recouvrement plus faible que la liaison C=O du fait de la différence de symétrie spatiale et de densité entre les orbitales. En conséquence, les dérivés thiocarbonylés présentent une réactivité supérieure et sont moins stables que d'atomes ou de groupements fonctionnels. De plus, le caractère moins électronégatif du soufre par rapport à l'oxygène, la forte polarisabilité de la liaison C=S et la participation éventuelle des orbitales 3d vacantes sont autant de facteurs qui par leurs effets propres ou cumulés, apportent à la fonction thiocarbonyle une réactivité chimique bien distincte de la fonction cétone [60].

### III.2.2. Réactif de Lawesson :

C'est un composé chimique organique utilisé comme agent de thionation. Il a été introduit par Sven-Olov Lawesson. Il est synthétisé pour la première fois en 1956 [61 ; 62]. Ce réactif versatile et efficace de thionation est utilisé pour des nombreux composés carbonyles aromatiques, aliphatiques, insaturés et carboxamides hétérocycliques. Il a été signalés qu'il se décompose à des températures supérieures à 110°C [63; 64].

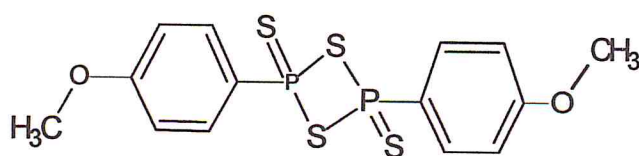
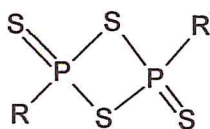


Figure 3 : Structure chimique du réactif de Lawesson



### III.2.3. Réactif de Davy :

C'est une famille de composés chimiques organiques utilisés comme agents de thionation. Ils sont composés d'un centre 2,4-disulfure de 1,3-dithia-2,4-diphosphétane et de deux extrémités qui sont des groupes thioalkyles où les alkyles sont un méthyle, éthyle, isopropyle ou butyle. Ils sont beaucoup plus réactifs que les réactifs de Lawesson' et Belleau [65].



R=Me,Et,iPr,Bu

Figure 4 : Structure chimique de réactif de Davy

### III.2.4. Réactif de Belleau :

Il est moins réactif comme agent de thionation. Sa structure est identique à celle du réactif de Lawesson dans laquelle les substituants méthoxyles sont remplacés par des groupes Phénoxyles [66].

Ces différents réactifs agissent selon le même mécanisme, mais en fonction des différents substituants qui les composent. Ils réagissent de manière plus ou moins rapide. Par un judicieux choix du réactif, une thionation sélective de certains groupes est possible. Le réactif de Lawesson est le plus utilisé actuellement pour la thionation des groupes carbonyles. Il est plus réactif que le réactif de Belleau, mais moins que les réactifs de Davy [67 ; 68; 69].

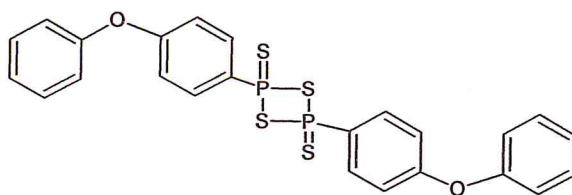


Figure 5 : Réactif de Belleau

**Partie**

**Matériels et méthodes**

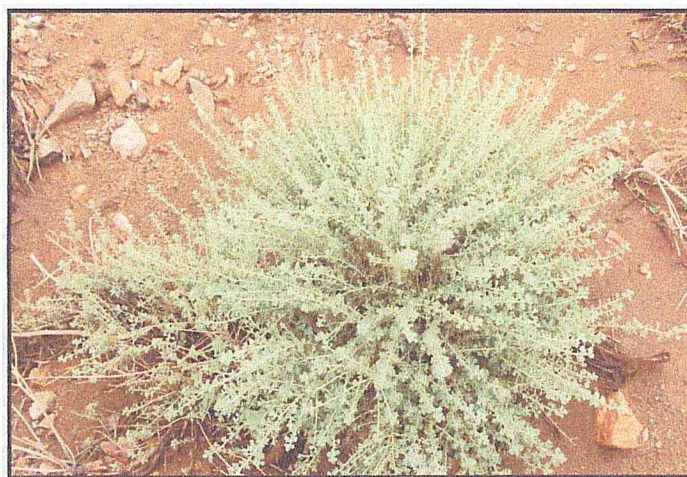
## 1. Matériel et Méthode utilisés :

### 1.1. Matériel:

#### 1.1.1. Matériel végétal :

Ce travail réalisé par 2 espèces de plantes à huiles essentielles suivantes :

**Armoise de Judée** récoltée dans la station d'Oued Talanteneche (elle est située à 6 km Nord-est de la ville de Tamanrasset) durant le mois de Novembre 2016.



**Figure 6 : Armoise de judée**

**Armoise blanche** Récoltée dans le stade de la fleuraison de Djelfa en 2016.



**Figure 7 : Armoise blanche**



### 1.1.2. Matériel biologique :

Afin d'étudier le pouvoir antibactérien des huiles essentielles d'*Artemisia judaica* L. nous avons utilisé des souches de référence :

#### 1.1.2.1. Bactéries :

*Staphylococcus aureus* (G+)

*Escherichia coli* (G-)

#### 1.1.2.2. Levures :

*Candida albicans*

#### 1.1.2.3. Milieux de culture :

##### ✓ Muller Hinton :

La gélose Mueller Hinton est un milieu riche, standardisé recommandé pour l'étude de la sensibilité des bactéries aux agents antimicrobiens (la réalisation de l'antibiogramme).

##### ✓ Sabouraud :

Le milieu de Sabouraud (ou gélose de Sabouraud) est un milieu de culture acide favorisant la culture et l'isolement des champignons et des moisissures.

#### 1.1.2.4. Insectes :

##### *Rhizopertha dominica* :

L'adulte est de couleur brune, de forme cylindrique avec des côtés nettement parallèles, caractéristiques des *Bostrichidae*. C'est un insecte de petite taille de 2,2 à 3 mm de longueur avec un prothorax qui couvre entièrement la tête d'où le nom du « capucin des grains ». Cet insecte présente des antennes en massues de 3 articles. Vu de la face dorsale, le pronotum se termine par une rangée de dents régulières (12 à 14). Les élytres sont bien développés et ponctués longitudinalement. Les adultes peuvent voler ce qui facilite les infestations.

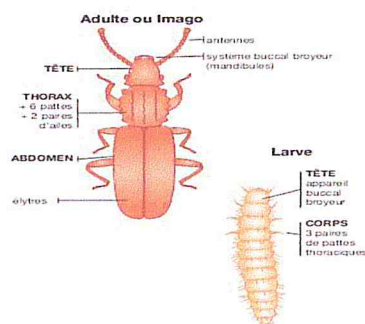


Figure 8 : *Rhizopertha dominica*

### **1.1.3. Produits et solvants utilisé :**

- ✓ Dichlorométhane
- ✓ Bisulfure de carbone
- ✓ Pentasulfure de phosphore
- ✓ Hexane
- ✓ Acétate d'éthyle

### **1.2. Méthodes :**

#### **1.2.1. Extraction des huiles essentielles par hydrodistillation:**

La distillation est la méthode la plus utilisée pour l'obtention des composés d'aromes volatiles.

#### **Principe :**

Le matériel végétal séché est soumis à une hydrodistillation au moyen d'un dispositif d'extraction type Clevenger. Cette technique se base sur le pouvoir que possède la vapeur d'eau à transporter les huiles essentielles. L'opération consiste à introduire 100g de masse végétale séchée dans un grand ballon en verre, on y ajoute une quantité suffisante d'eau distillée sans pour autant remplir le ballon pour éviter les débordements de l'ébullition. Le mélange est porté à ébullition à l'aide d'une chauffe ballon. Les vapeurs chargées d'huile essentielle passent à travers le tube vertical puis dans le serpentin de refroidissement où aura lieu la condensation. Les gouttelettes ainsi produits s'accumulent dans le tube rempli auparavant d'eau distillée. L'huile essentielle de faible densité par rapport à l'eau, surnage à la surface de cette dernière. L'huile ainsi obtenue est récupérée puis traitée par un déshydratant, le sulfate de sodium, pour éliminer le peu d'eau susceptible d'avoir été retenue dans l'huile et enfin elle est conservée dans des flacons opaques bien scellés à température basse (4-5°C). L'opération d'extraction dure 3 heures à partir du début d'ébullition.



**Figure 9:** Dispositif d'extraction Clevenger

**Détermination du rendement :**

Le rendement des huiles essentielles est déterminé par le rapport entre la masse d'huile essentielle et la masse végétale sèche à traiter [70].

$$R(\%) = \frac{m_{HE}}{M_{MV}} \times 100$$

**R :** le rendement exprimé en %.

**m<sub>HE</sub> :** masse d'huile essentielle exprimé en g.

**m<sub>MV</sub> :** masse de la matière végétale exprimé en g.

**1.2.2. Caractérisation des huiles essentielles :**

**1.2.2.1. Détermination des indices physiques :**

**Densité :**

La densité relative à 20°C d'une HE est définie comme étant le rapport de la masse d'un volume d'HE à 20°C, à la masse d'un volume égal d'eau distillée [71].

Elle consiste un point de repère important. Sa valeur permet d'avoir une idée sur la composition chimique de l'HE [72].



### **Mode opératoire :**

Pour déterminer la densité, nous avons évalué la masse  $m_0$  du pycnomètre vide de 5ml, la masse  $m_1$  du pycnomètre rempli d'eau distillée. Puis la masse  $m_2$  du pycnomètre contenant l'HE.

La densité relative est donnée par l'expression :

$$D^{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

$m_0$  : Masse en g du pycnomètre vide.

$m_1$  : Masse en g du pycnomètre rempli d'eau distillée.

$m_2$  : Masse en g du pycnomètre rempli d'huile essentielle.

### **Indice de réfraction :**

#### **Mode opératoire :**

L'indice de réfraction a été déterminé par la lecture directe de l'angle de réfraction à l'aide du réfractomètre, en employant la lumière diffuse.

L'indice de réfraction  $n_d^t$  à la température de référence  $t=20^\circ\text{C}$  ( $N_d^{20}$ ), est déterminée par la formule suivante :

$$N_d^{20} = n_d^t + 0,0004 (t' - t) \quad \text{Avec } t = 20^\circ\text{C}.$$

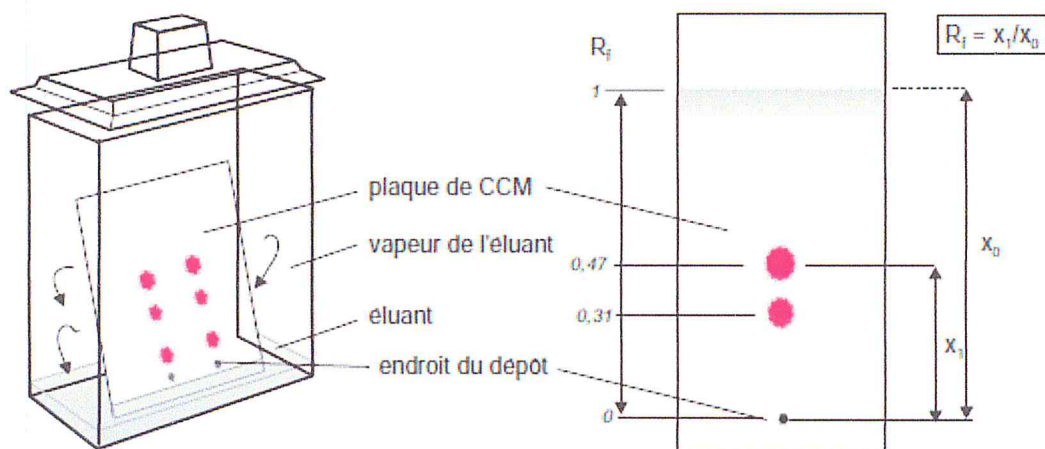
$N_d^{20}$  =: est la valeur obtenue à la température  $t'$ .

L'appareil est ajusté de manière à donner, à la température de  $20^\circ\text{C}$ , une valeur de 1.333 pour l'eau distillée.

### **1.2.3. Analyse des huiles essentielles :**

#### **1.2.3.1. Analyse par Chromatographie sur couche mince (CCM):**

La chromatographie sur couche mince est une méthode de séparation des composés qui permet d'analyser la complexité d'un mélange. Cette technique a été utilisée pour visualiser la séparation des molécules de l'extrait au cours de son fractionnement sur colonne et pour évaluer la complexité des fractions.



**Figure 10 :** Chambre de développement à cuve verticale et plaque de CCM

**Principe :** La chromatographie sur couche mince repose sur les phénomènes d'adsorption, d'interactions et de polarité.

Un mélange de composés est placé sur un support solide (phase stationnaire) qui est plongé dans un solvant (phase mobile) qui, par capillarité, se déplace le long de la phase stationnaire. La phase mobile va entraîner les composés qui migreront à une hauteur variant en fonction de leur affinité pour la phase stationnaire et la phase mobile. On peut ainsi caractériser les composés selon leur  $R_f$  (Rapport frontal : rapport de la distance de migration du composé par rapport à celle du solvant).

Dans notre cas, les systèmes de solvants pour les différentes classes sont les suivants:

- Dichlorométhane/acétate d'éthyle (1:1 v/v).
- hexane/acétate d'éthyle (4:1 v/v).

La phase stationnaire : gel de silice.

Après développement dans une cuve en verre et séchage, les plaques ont été observées sous lampe UV à 254 et 366 nm. Les couleurs des spots ont été enregistrées ainsi de même pour les  $R_f$ .

### 1.2.3.2. Analyse par UV-Visible :

Les huiles essentielles ont été analysées par l'appareil Ultra-violet visible de type Jasco

### 1.2.3.3. Analyse par IR :

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Bruker

#### 1.2.3.4. Analyse par GC/MS :

Les huiles essentielles ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

**Chromatographe :** HP 6890

**Spectromètre de masse :** Quadripôle

**Conditions opératoire :**

Les produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse, dans les conditions opératoire suivantes :

**Tableau 1:** Condition opératoire du GC/MS

<b>Injecteur</b>	<b>Colonne</b>	<b>Détecteur de masse</b>
Température : 250°C Mode d'injection : Splitless Volume injecté : 01µl	Type : RTX-5Ms Dimensions : long 30 m, D int 0.25 mm, épaisseur film 0.25 µm Température du four : 60°C pendant 8min, pallier 02 °C/min jusqu'à 250°C, isotherme pendant 10 min. Temps d'analyse : 113min Gaz vecteur : Hélium pure Débit GV : 1ml/min	Mode d'analyse : Scan (de 40 à 550) Solvant utilisé : méthanol Délai du solvant : 3min Température de l'interface : 270 °c Type d'ionisation : Impact électronique Intensité du filament : 70 év Température de la source : 230 °c

#### 1.2.4. Thionation des huiles essentielles :

**Mode opératoire :**

L'huile essentielle préalablement séchée est dissout dans 30ml de disulfure de carbone. Ensuite 2.8 g de P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> et 0,56g de bicarbonate de sodium sont additionnées. La réaction est portée à reflux dans un bain marie à 45 jusqu'à 50°C. Après filtration, on évapore le solvant par évaporateur rotative.



### **1.2.5. Activité antibactérienne :**

L'activité antimicrobienne d'huiles essentielles de l'*Artemisia judaïca L* et *Artemisia herba alba asso* a été évaluée sur 2 souches bactériennes : *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et une levure *Candida albicans* par la méthode de diffusion sur disque. Les tests d'activité antimicrobienne ont été réalisés au sein de laboratoire d'hygiène et sécurité de Blida.

#### **1.2.5.1. Préparation des solutions test :**

Les solutions testées sont préparées par dissolution des huiles essentielles de l'armoise de judée et de l'armoise blanche natives et modifiées dans le DMSO. Les doses choisies pour effectuer le test de toxicité sont : 10/100, 5/100, 1/100 (v/v).

#### **1.2.5.2. Techniques d'étude du pouvoir antibactérien :**

Lors de cette étude, nous avons testé l'action des huiles essentielles natives et modifiée des différentes espèces vis-à-vis des souches bactériennes par la méthode de diffusion sur disque (aromatogramme) [73]. L'aromatogramme est basé sur une technique utilisée en bactériologie médicale, appelée « antibiogramme » ou « méthode par diffusion en milieu gélosé » ou encore « méthode des disques ».

##### **5.2.1 Méthode de diffusion :**

Est initialement conçue pour les antibiotiques (antibiogramme), mais en substituant les disques d'antibiotiques par d'autres imprégnés par de l'huile essentielle (aromatogramme). Inspiré d'une vieille méthode de [74].

L'aromatogramme consiste à déposer des disques de papiers filtres imprégnés des huiles essentielles sur la surface des gélosesensemencées par le germe à tester et de mesurer les diamètres d'inhibition en millimètre (mm) après incubation.

##### **5.2.2. Préparation de l'inoculum :**

En premier lieu une suspension bactérienne est préparée à partir d'une culture pure et jeune (âgée de 18 heures).

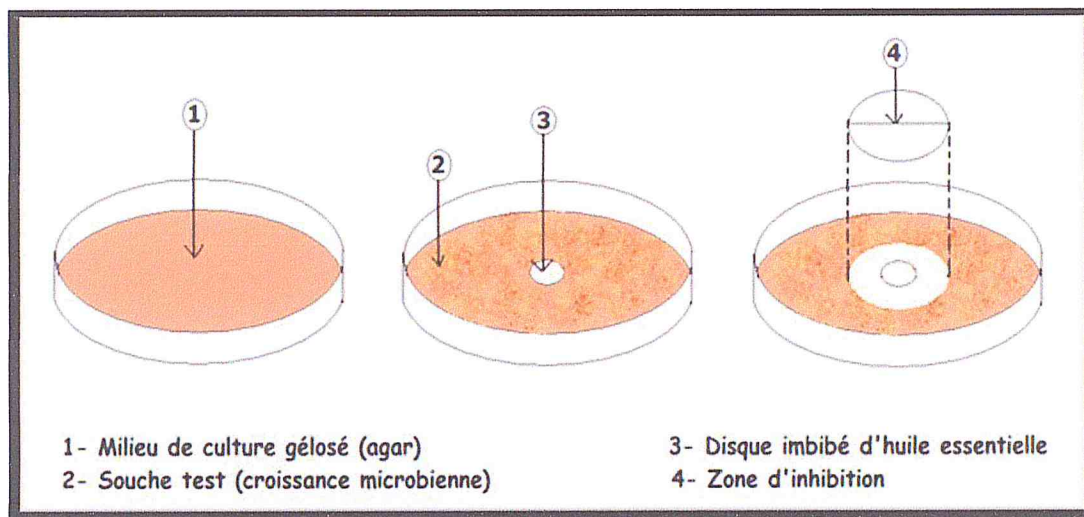
Cet inoculum sert à ensemer des géloses de Mueller Hinton coulées dans des boîtes de Pétri sur une épaisseur de 4 mm puis séchées à l'étuve à 37°C avant emploi.

L'ensemencement est effectué par écouvillonnage, à partir de l'inoculum fraîchement préparé. Il consiste à tremper un écouvillon de coton stérile dans la suspension puis le frotter, après l'avoir essoré à l'intérieur du tube, à trois reprises sur la totalité de la surface gélosée de façon à former des stries serrées, en tournant la boîte à environ 60° après chaque application pour obtenir une distribution égale de l'inoculum.

Des disques de papiers chromatographiques de 6 mm de diamètre , préalablement stérilisés sont déposés à la surface de gélose ensemencée après avoir été chargé de 5 µl d'huile essentielle diluée dans du DMSO (diméthylsulfoxyde) à 10/100, 5/100 et 1/100 (v/v). D'autres disques, chargés de 5 µl de DMSO sont utilisés comme témoins. Afin de garantir des conditions expérimentales comparables, chaque trois dépôt d'huile essentielle de concentration similaire ont été placés dans la même boîte, le test est répété deux fois pour avoir des résultats fiables. Après 24 heures d'incubation à 37°C, le diamètre d'inhibition est mesuré.

**Lecture :**

A la sortie de l'étuve, l'absence de la croissance microbienne se traduit par un halotranslucide autour du puits, identique à la gélose stérile, dont le diamètre est mesuré à l'aide d'un pied à coulisse ou une règle en (mm). Les résultats sont exprimés par le diamètre de la zone d'inhibition et peut être symbolisé par des signes d'après la sensibilité des souches vis-à-vis de l'huile essentielle [74].



**Figure 11 : Principe de la méthode de diffusion par disque**

D'après [74 ; 75], la sensibilité à l'huile a été classée par le diamètre des halos d'inhibition :

- Non sensible (-) pour les diamètres moins de 8mm ;
- Sensible (+) pour des diamètres de 8 à 14mm ;
- Très sensible (++) pour des diamètres de 15 à 19mm ;
- Extrêmement sensible (+++) pour les diamètres plus de 20mm.



### 5.2.3. La concentration minimale inhibitrice (CMI) :

Cette valeur est définie comme étant la concentration minimale d'extrait qui inhibe toute croissance visible après 18 à 24 heures d'incubation à 37 °C.

En effet, la CMI est une valeur indicatrice du pouvoir bactériostatique d'un antibactérien.

La CMI a été déterminée en utilisant la gélose de Mueller Hinton (MHA) coulée en boîtes de Pétri puisensemencée. L'activité est ensuite estimée visuellement par la présence ou l'absence de colonies après incubation à l'étuve à 37 °C pendant 18 heures.

Les valeurs de la CMI ont été relevées à la plus faible concentration du composé ne montrant aucune croissance microbienne. L'absence de toxicité des solvants utilisés a été vérifiée.

#### Technique de macro dilution en milieu solide :

100 µL de l'huile essentielle à tester sont placés dans un flacon stérile contenant 50 ml de milieu MH à chaud, supplémenté en Tween 80 (0,01 %, v/v). Une dilution en cascade est effectuée dans du milieu MH-Tween 80 (0,01 %, v/v), de manière à obtenir une gamme de concentration comprise entre 20 mg.  $MI^{-1}$  et 0,3 mg.  $ml^{-1}$ .

L'adjonction d'un émulsifiant (Tween 80), inerte, stable et dépourvu d'action synergique antibiotique, peut être réalisée pour améliorer la solubilité de l'huile essentielle et sa diffusion dans la gélose.

L'ensemble est homogénéisé puis mis dans des boîtes de Pétri, 13 µL d'un *inoculum* bactérien sont déposés dans chacun des boîtes de la gamme, lesquels sont ensuite placés, incubés à 37°C pendant 24 heures.

Après incubation, La CMI (%) de l'huile essentielle testée est déduite à partir de la première boîte de la gamme dépourvue de croissance bactérienne.

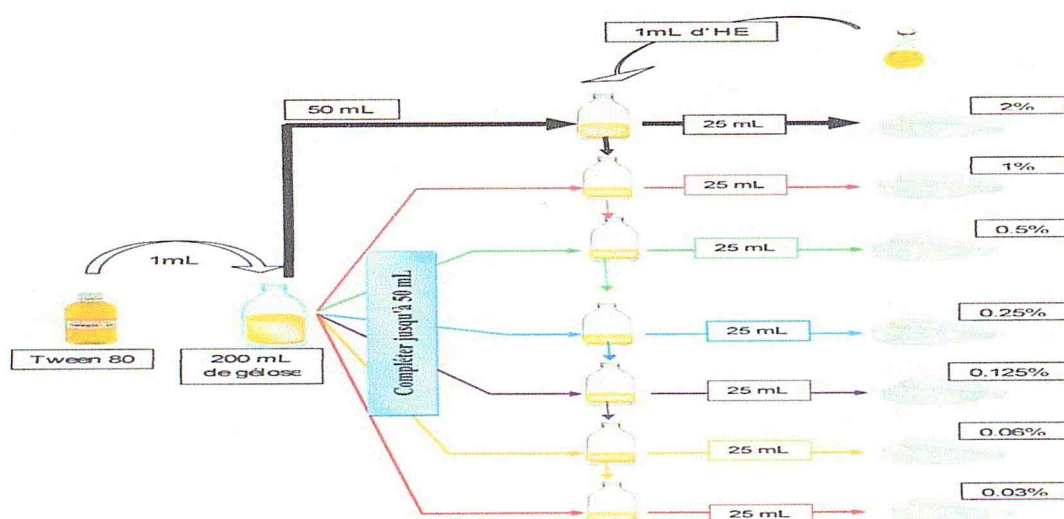


Figure 12: les étapes détaillées de la CMI en milieu solide



### 1.2.5. Etude de l'activité insecticide:

#### 1.2.5.1. Méthodes d'application des huiles essentielles :

Les méthodes d'application d'insecticide sont variées et elles dépendent surtout de la nature de l'insecte et la nature de produit a protégés [76, 77, 78]. Dans notre cas les solutions des huiles essentielles sont testées par fumigation pour favoriser leur diffusion dans le milieu traité.

#### 5.1.1. Méthode d'application des huiles essentielles par fumigation sur les adultes de *Rhizopertha dominica* :

La fumigation avec les huiles essentielles a été effectuée dans des boîtes en verre, hermétiques et transparentes, de capacité de 0,25L comme chambre d'exposition pour tester la toxicité de l'huile essentielle contre les adultes du *R. dominica*. La charge d'huile essentielle est déposée sur une rondelle de papier filtre puis placée dans le couvercle qui est ensuite vissée sur le flacon. Chaque flacon contient 10 insectes. Un témoin est réalisé dans les mêmes conditions avec une rondelle du papier filtre non chargée. Le contrôle de mortalité s'est fait par dénombrement d'insectes morts chaque 1h du premier jour de traitement jusqu'à la mort de tous les individus sans ouvrir les flacons.



Figure 13 : Boites pour l'application insecticide

#### 5.1.2. Correction de la mortalité :

L'efficacité d'un produit est évaluée par la mortalité. Le nombre d'individus dénombrés morts dans une population traitée par un toxique n'est pas le nombre réel d'individus tué par ce toxique. Les pourcentages de mortalité des individus tués par les huiles essentielles des plantes sont corrigés par la formule de *Schneider Orelli* qui tient compte de la mortalité naturelle (témoin)

$$M_c(\%) = \frac{M - M_t}{100 - M_t}$$

$M_c$  : le pourcentage de mortalité corrigé (%).

$M_t$  : le pourcentage de morts dans la population témoin.

# **Partie**

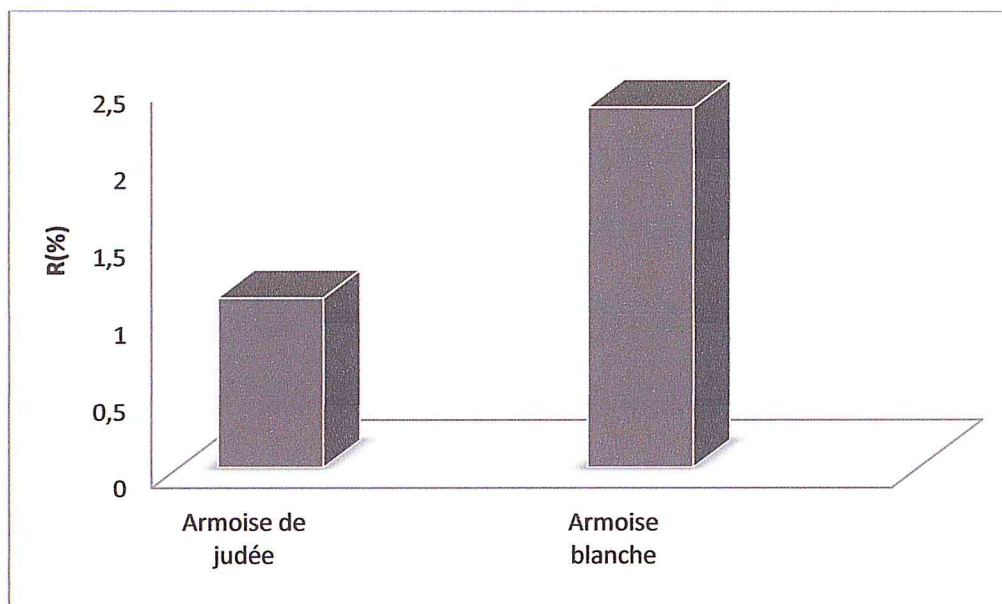
## **Résultats et Discussions**

## 1. Extraction des huiles essentielle :

### 1.1. Rendements en huile essentielle :

Le rendement en huile essentielle a été calculé en fonction de la matière végétale sèche de la partie aérienne de la plante.

Le rendement en huile essentielle varie en fonction de la masse de la matière végétale. Il atteint son maximum avec 200 g de la plante sèche avec un rendement d'environ 2% pour les deux espèces : Armoise de judée et Armoise blanche.



Graphique 1: Rendement d'huile essentielle de l'armoise de judée et Armoise blanche

## 2. Caractérisation d'huile essentielle de l'*Artemisia judaïca L* et *Artemisia herba alba* :

### 2.1. Détermination des caractéristiques organoleptiques :

Les caractéristiques organoleptiques de l'huile essentielle de l'*Artemisia judaïca L* et *Artemisia herba alba* obtenue par hydro-distillation sont représentées dans le tableau :

Tableau 2: Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle d'*Artemisia judaïca L* et *Artemisia herba alba*

Origine	Aspect	Couleur	Odeur et saveur
HE de l'armoise de judée	Liquide, mobile	Jaune foncé	Odeur caractéristique de la plante
HE de l'armoise blanche	Liquide, mobile	Jaune pale	Herbacée camphrée



### 2.1.1. Détermination Indices physiques :

Les résultats des analyses physiques sont regroupés dans le tableau :

**Tableau 3 :** les Indices physiques de l'Armoise de judée et armoise blanche

Caractéristiques physiques	Densité à 20°C	Indice de réfraction
armoise de judée	0.942	1.4818
armoise blanche	0.667	1.4721

### 3. Analyse des huiles essentielles :

#### 3.1. Analyse par CCM:

**Tableau 4:** La séparation des composés cétoniques par CCM d'huile essentielle de l'Armoise de judée et Armoise de judée modifiée

Espèces	La phase mobile : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (1:1 v/v)	
	Couleur	$R_f$
Armoise de judée	rose	0.71
Armoise de judée modifiée	rose	0.84

**Tableau 5:** La séparation d'huile essentielle de l'Armoise de judée et Armoise blanche modifiée par CCM

Espèces	La phase mobile : $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (4:1 v/v)	
	Couleur	$R_f$
Armoise blanche	rose	0.68
Armoise blanche modifié	rose	0.86

### 3.2. Analyse par IR :

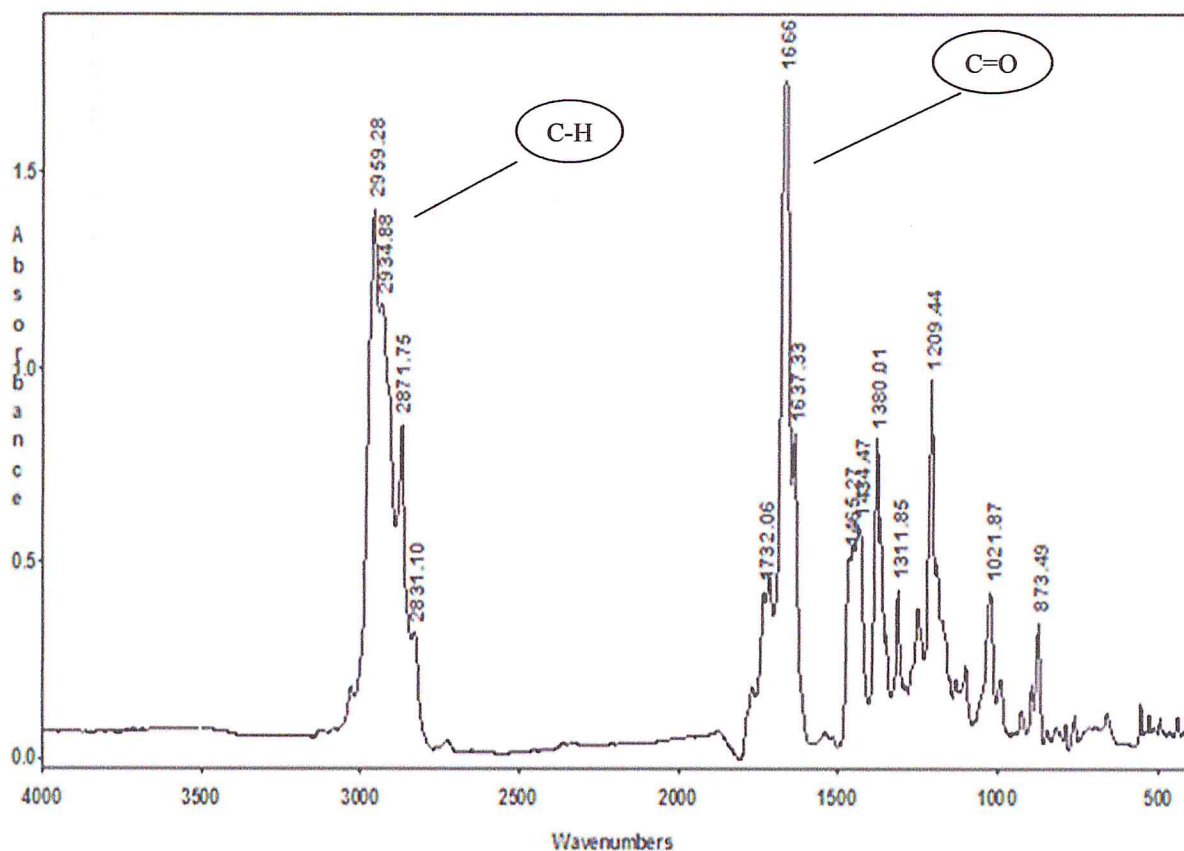


Figure 14 : Spectre IRTF de l'huile essentielle de l'armoise de judée

Le spectre IRTF de l'HE de l'Armoise de judée est caractérisé par un pic à  $3030\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison (C-H) aromatique et trois pics situés à  $2968\text{cm}^{-1}$ ,  $2934\text{cm}^{-1}$  et  $2831\text{cm}^{-1}$  responsable de la vibration de la liaison C-H relatif aux groupements méthyle, méthylène et méthyle, un pic de forte intensité, très pointue correspondant à l'absorption du groupement carbonyle (C=O) présent dans les cétones est situé à  $1666\text{cm}^{-1}$  et deux autres pics à  $1732\text{cm}^{-1}$  et  $1715\text{cm}^{-1}$  correspondant à la fonction ester (R-COOR), ce spectre montre aussi des pics de déformation vers  $1500\text{cm}^{-1}$ .

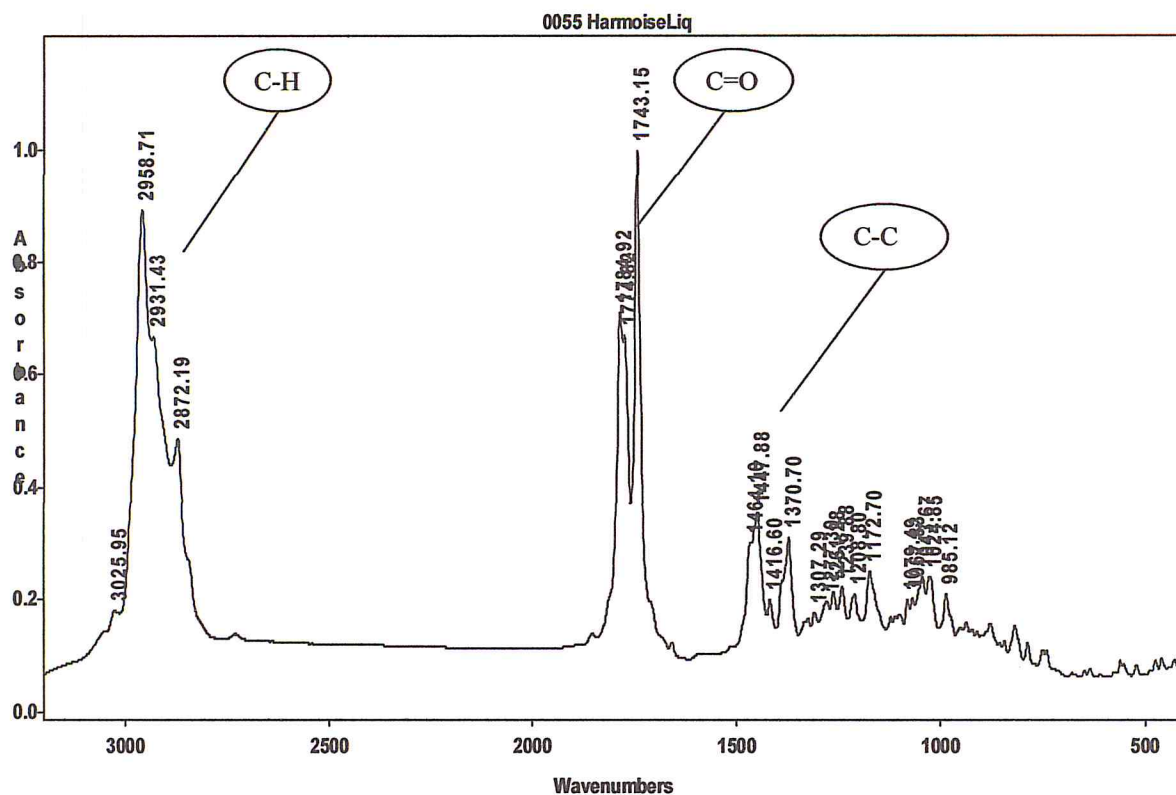


Figure 15 : Spectre IRTF de l'huile essentielle de l'armoise blanche

Le spectre IR de l'HE de l'armoise montre l'apparition de trois pics situés à 2958 cm<sup>-1</sup>, 2931 cm<sup>-1</sup> et 2872 cm<sup>-1</sup> responsable des vibrations de la liaison C-H relatif aux groupements méthyle, méthylène et méthyle. Un pic est localisé à 3025 cm<sup>-1</sup> montre la présence d'une double liaison alcène dans l'huile. Trois autres pics localisés à 1743 cm<sup>-1</sup>, 1774 cm<sup>-1</sup> et 1785 cm<sup>-1</sup> spécifique à la vibration du groupement carbonyle de la fonction cétones cyclique de trois molécules différentes. Ce spectre montre aussi des pics de déformation vers 1500 cm<sup>-1</sup>.



### 3.3. Analyse par GC/MS :

L'analyse chromatographique d'HE de l'armoise de judée a donné le chromatogramme suivant:

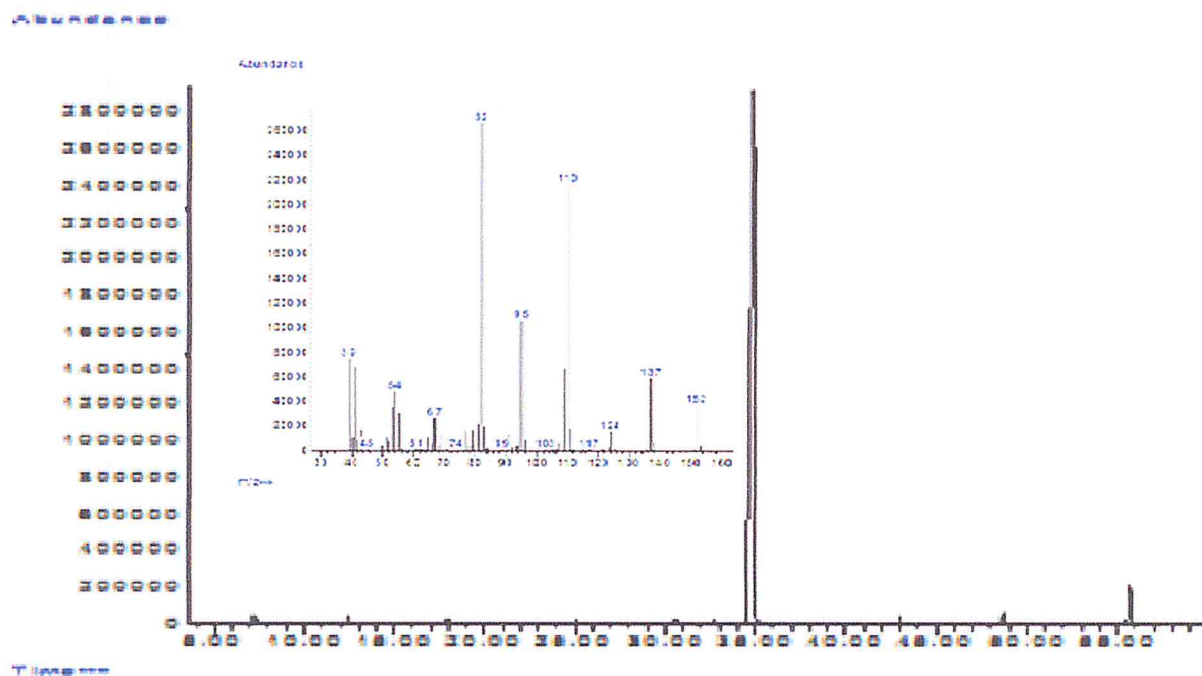


Figure 16 : Chromatogramme de l'huile essentielle de l'armoise de judée

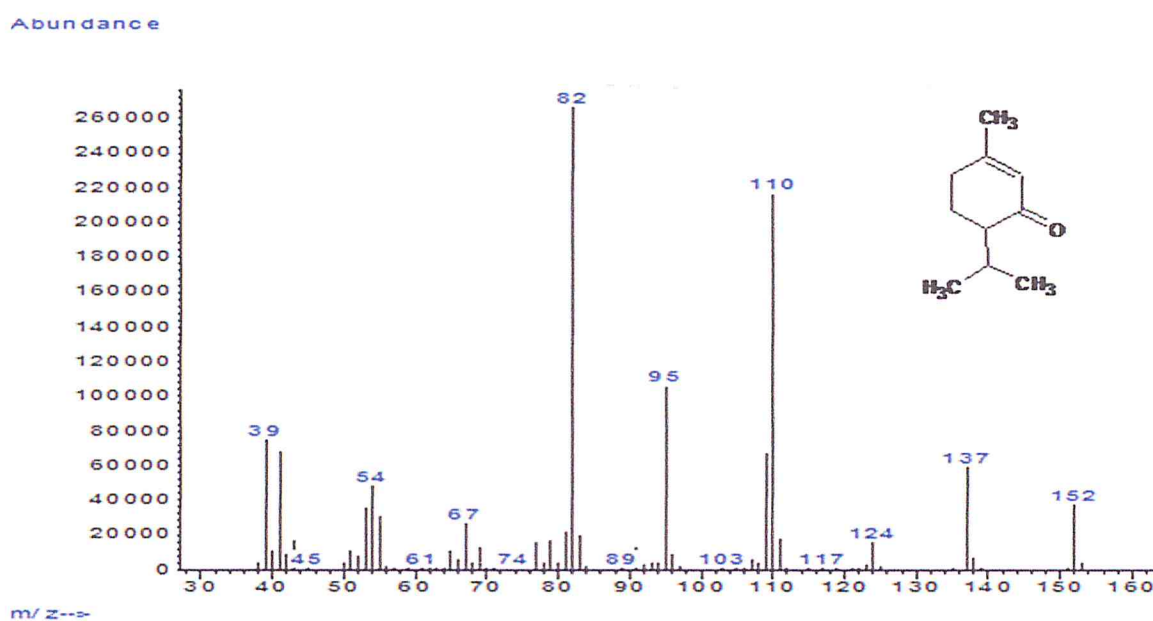
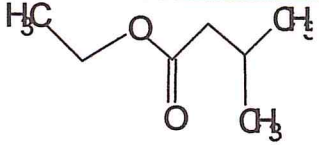
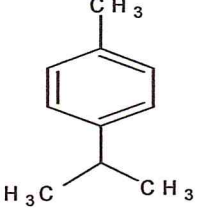
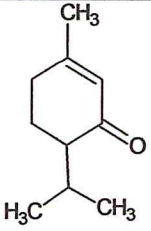
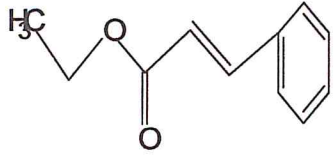
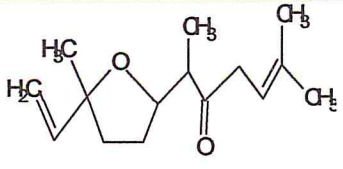


Figure 17 : Spectre de masse de pipéritone

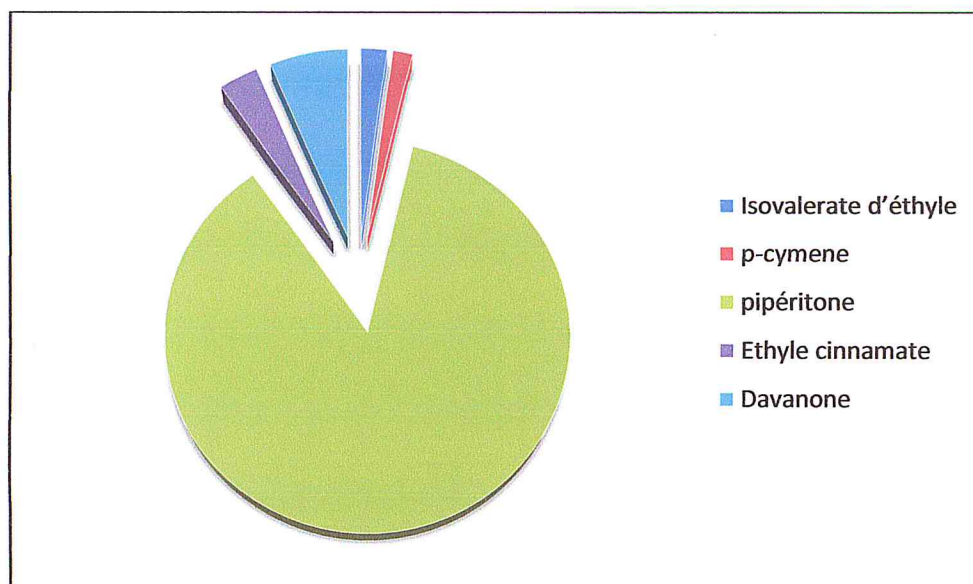
### Composition chimique :

L'analyse par CG/SM dans les conditions citées auparavant a permis l'identification des composés regroupés dans le tableau.

Tableau 6: Composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise de judée

composé	Formule	T <sub>R</sub> (min)	Teneur (%)
Isovalerate d'éthyle		7.18	2.16
p-cymene		17.89	1.62
pipéritone		34.67	86.48
Ethyle cinnamate		48.69	3.24
Davanone		55.67	6.48

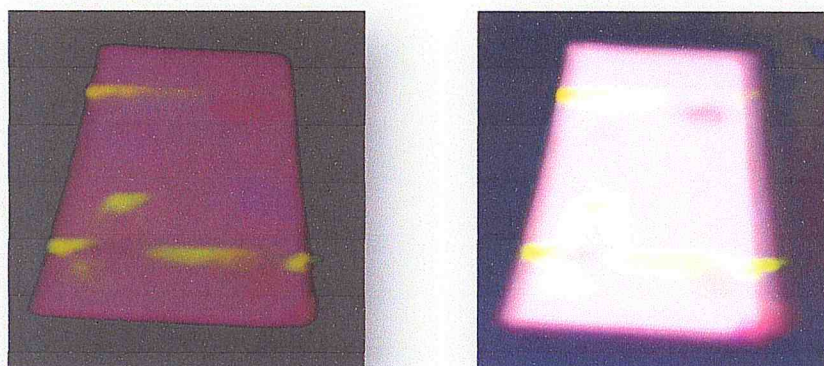
Les résultats chromatographique montre la présence des monoterpènes oxygénés sont présent dans l'huile essentielle, le pipéritone qui est le constituant majoritaire (86.48%). Ils sont accompagnés d'autres monoterpènes hydrocarbonés tels que le p-cymene (1.62).



**Figure 18:** Composition chimique de l'armoise de judée

#### 4. Résultat de la thionation :

##### 4.1. Analyse par CCM :



**Figure 19 :** plaques CCM de séparation d'huile essentielle de l'Armoise de judée et Armoise blanche

##### Interprétation :

Après 11h de la réaction, la CCM montre la disparition des taches d'huile essentielle des deux armoises et apparition des nouvelles taches ce qui confirme la fin de la réaction.



#### 4.2. Analyse par UV-Visible :

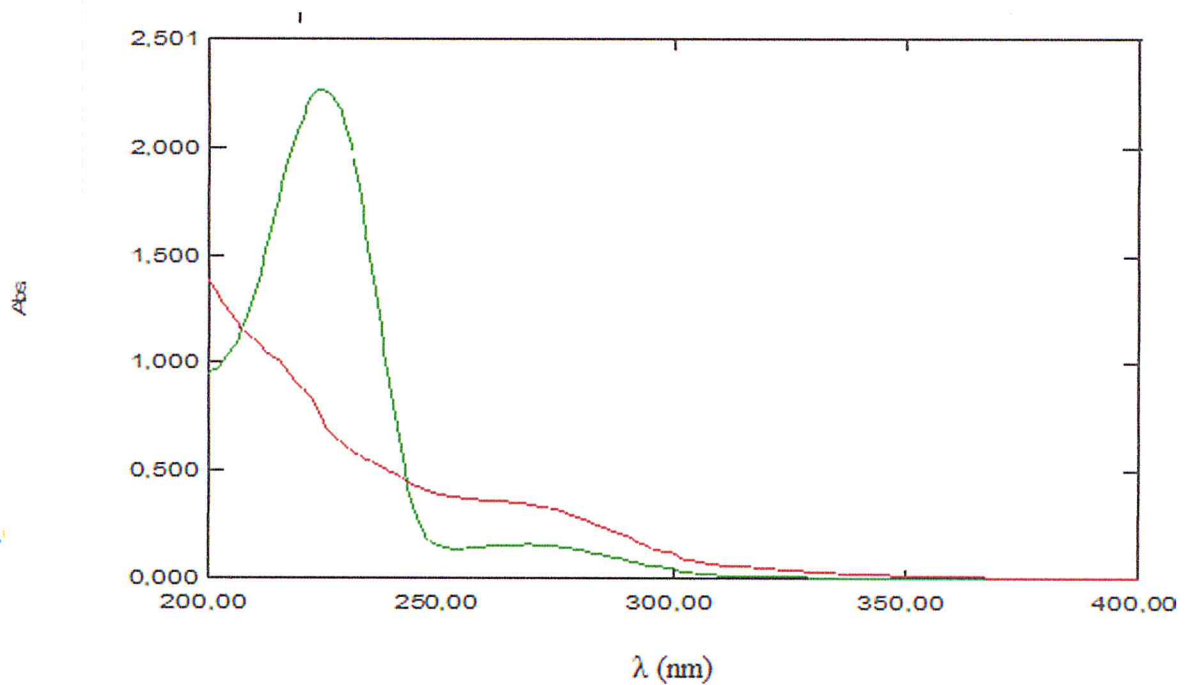


Figure 20 : Spectre UV-Visible de l'huile essentielle de l'armoise de judée modifiée et non modifiée : — huile essentielle — huile essentielle modifié

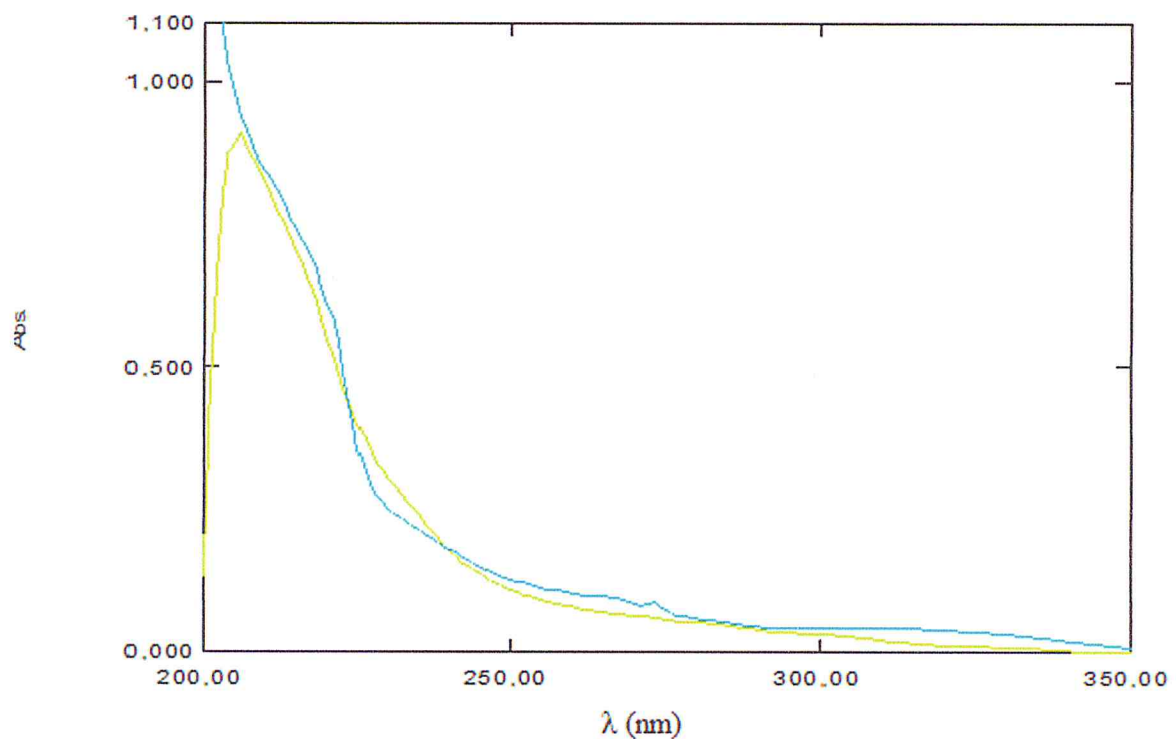


Figure 21 : Spectre UV-Visible de l'huile essentielle de l'armoise blanche modifié et non modifiée : — huile essentielle — huile essentielle modifié

Les spectres UV-Visible des deux armoises montrent la présence de deux bandes :

La 1<sup>ère</sup> bande localisée à 270 nm spécifique de la fonction carbonyle C=O des cétones de l'excitation  $n \rightarrow \pi^*$

La 2<sup>ème</sup> bande située à 224 nm montre la présence d'une liaison  $\pi$  des alcènes spécifique à l'excitation  $\pi \rightarrow \pi^*$

Les spectres UV-Visible des deux armoises modifiées montrent la disparition des bandes spécifiques des cétones

#### 4.3. Analyse par IR :

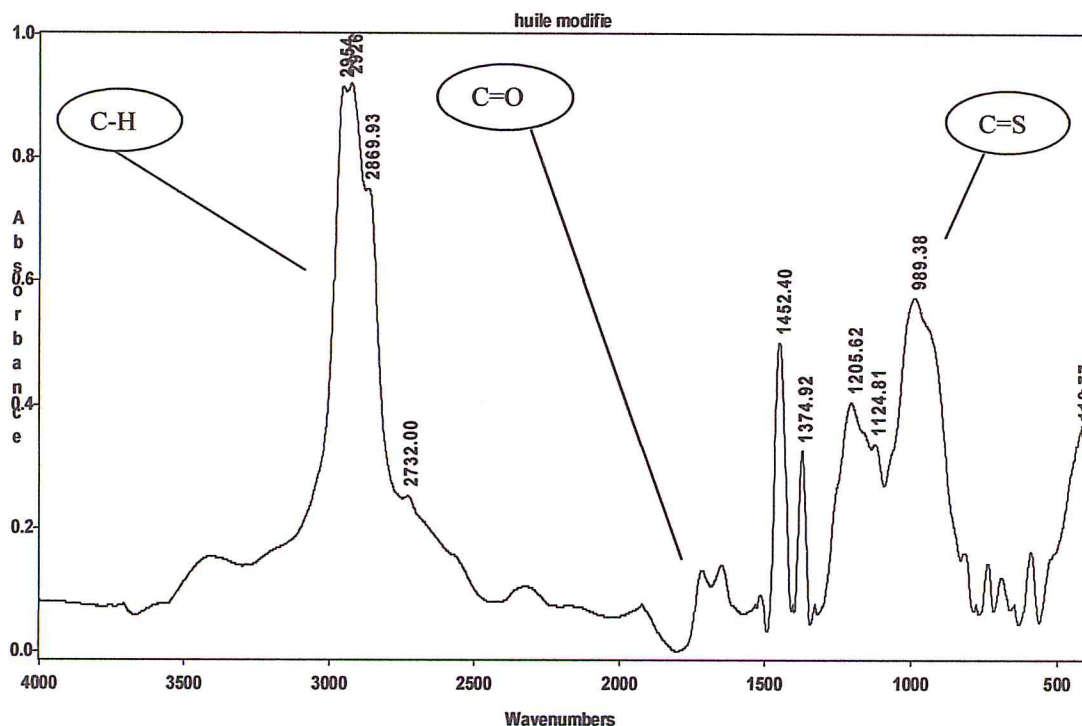


Figure 22 : Spectre IRTF de l'huile essentielle de l'armoise de judée modifiée

Sur le spectre de l'HE de l'armoise modifié, on observe respectivement les mêmes bandes de l'HE de l'armoise (figure), on remarque l'apparition d'un nouveau pic à  $989 \text{ cm}^{-1}$  après thionation, ce dernier correspond à l'absorption du groupement C=S, cette bande est absente sur le spectre de l'armoise par conséquent on observe la diminution du pic responsable de la vibration de la fonction cétone situé à  $1666 \text{ cm}^{-1}$ .

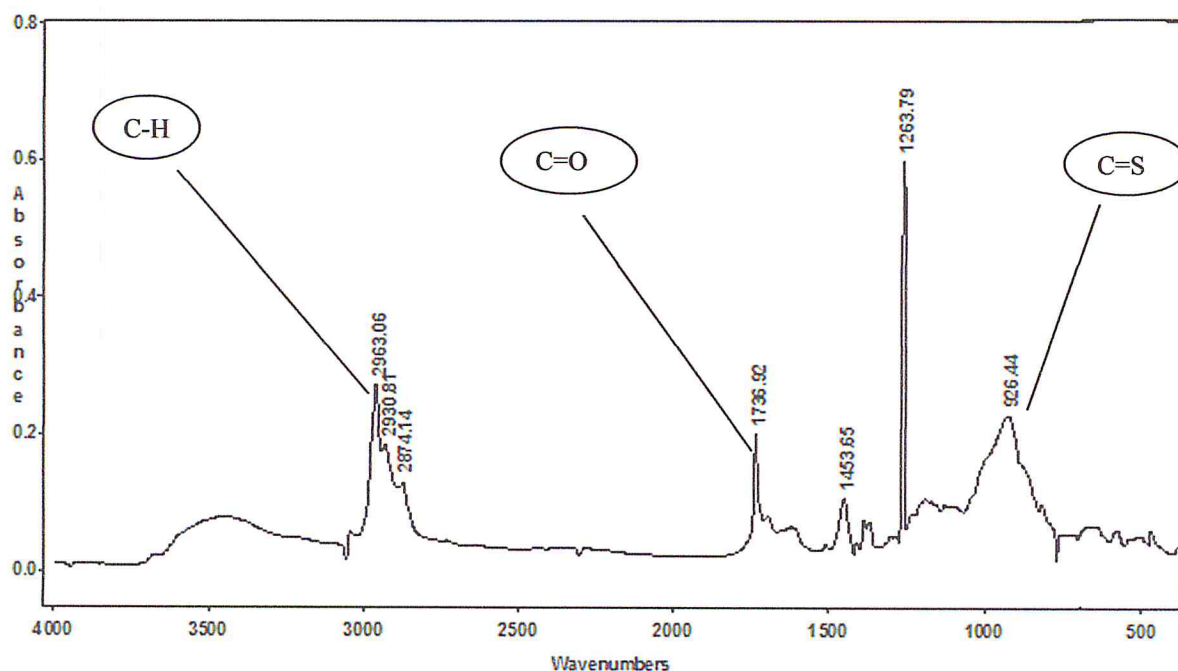


Figure 23 : Spectre IR de l'huile essentielle de l'armoise blanche modifiée

Sur le spectre de l'HE de l'armoise modifié, on observe respectivement les mêmes bandes de l'HE de l'armoise (figure), on remarque l'apparition d'un nouveau pic à  $926\text{ cm}^{-1}$  après thionation, ce dernier correspond à l'absorption du groupement C=S, cette bande est absente sur le spectre de l'armoise par conséquent on observe la diminution du pic responsable de la vibration de la fonction cétone situé à  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4. Analyse par GC/MS :

L'analyse chromatographique d'HE de l'armoise de judée modifiée a donné le chromatogramme suivant:

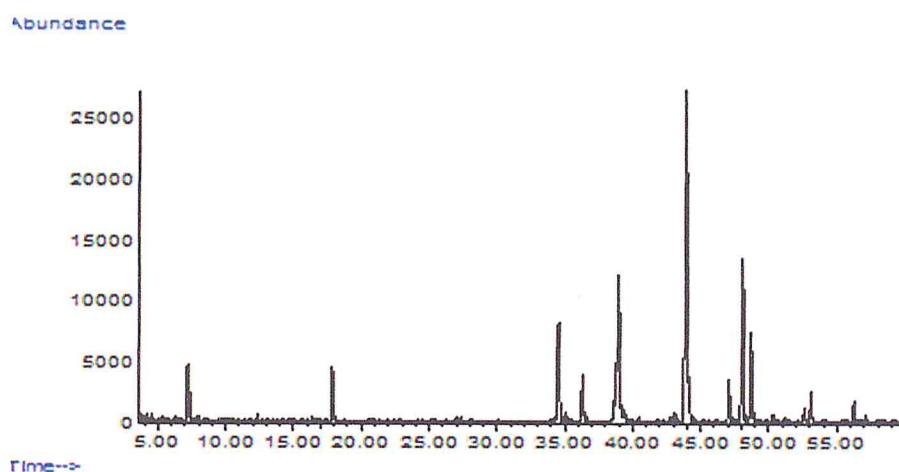


Figure 24 : Chromatogramme de l'huile essentielle de l'armoise de judée modifiée



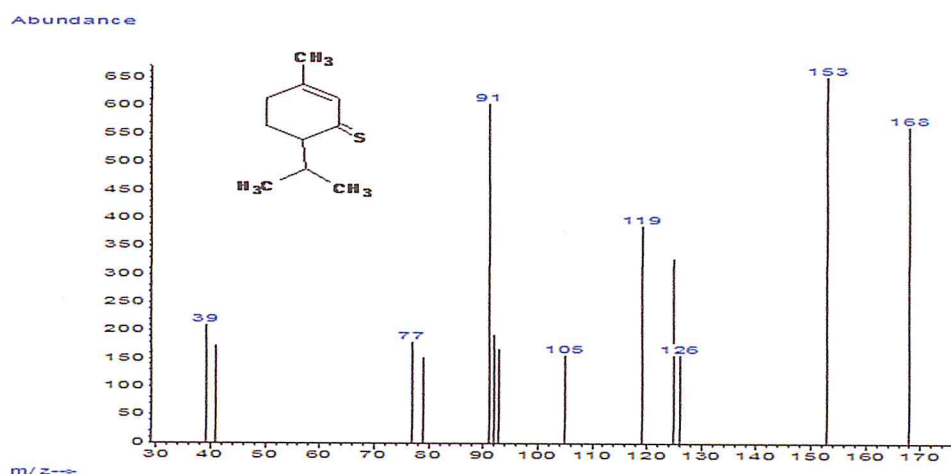


Figure 25: Spectre de masse thiopipéritone

Thiopipéritone :

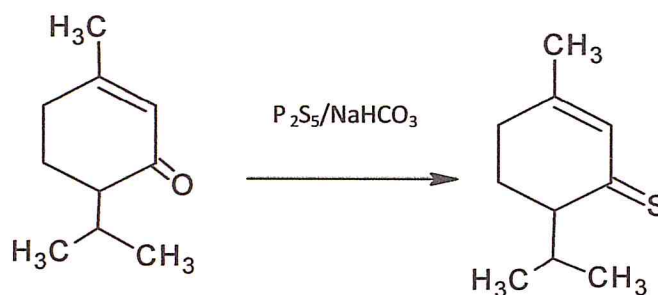


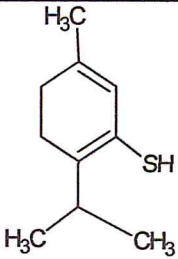
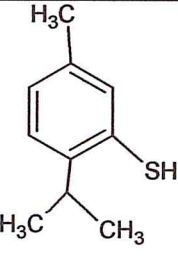
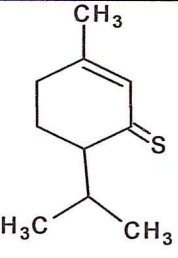
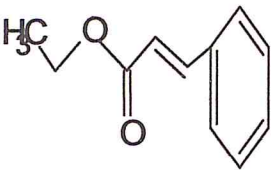
Figure 26 : Réaction de thionation de thiopipéritone

Composition chimique :

L'analyse par CG/SM dans les conditions citées auparavant a permis l'identification des composés regroupés dans le tableau.

Tableau 7 : Composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise de judée modifiée

composé	Formule	T <sub>R</sub> (min)	Teneur (%)
p-cymene		17.91	7.29
pipéritone		34.50	12.77

Pipéritone thiol		34.67	6.20
Thymol thiol		38.89	18.97
thiopipéritone		43.88	41.96
Ethyle cinnamate		48.71	12.04

Le chromatographie de l'HE de l'armoise de judée après thionation montre la présence du pic du pipéritone(12.77%) en faible quantité et l'apparition d'un nouveau pic de thiopipéritone (41.96%) ainsi que ses isomères et les pics des composés d'HE qui non pas réagit.

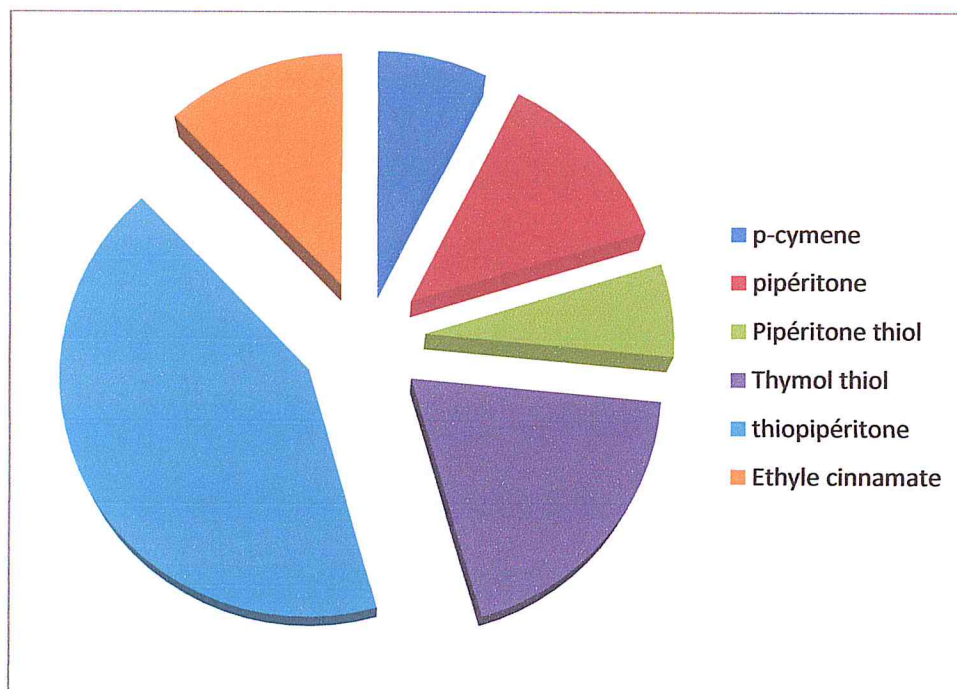


Figure 27 : Composition chimique de l'armoise de judée modifiée

L'analyse chromatographique d'HE de l'armoise blanche modifiée a donné le chromatogramme suivant:

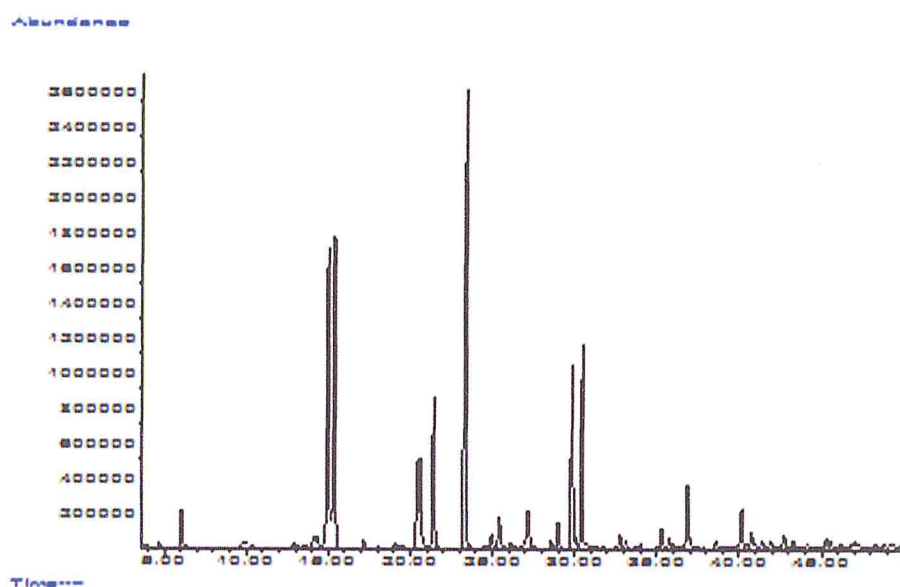
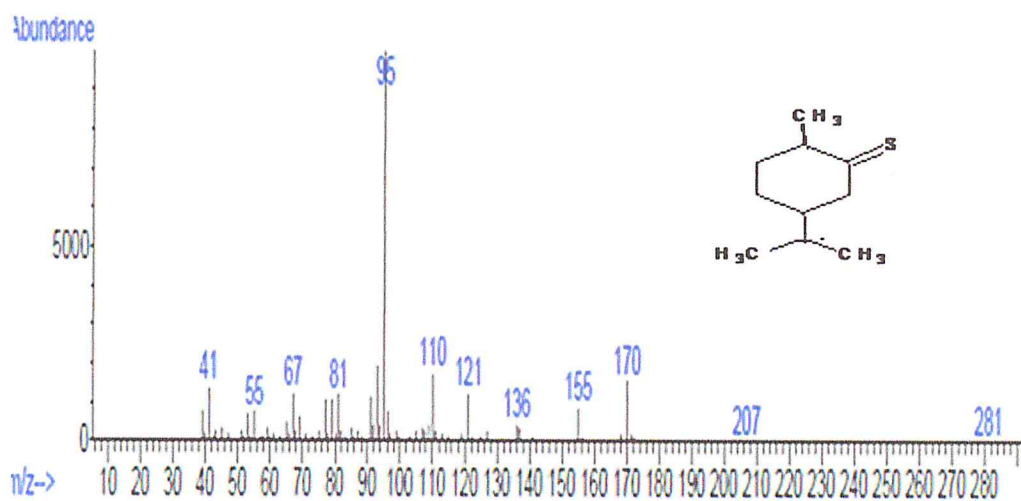
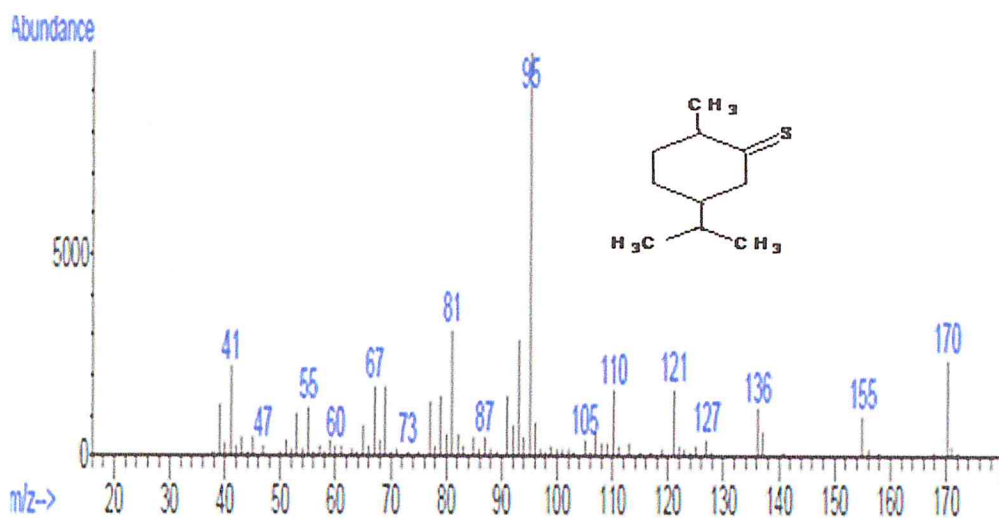
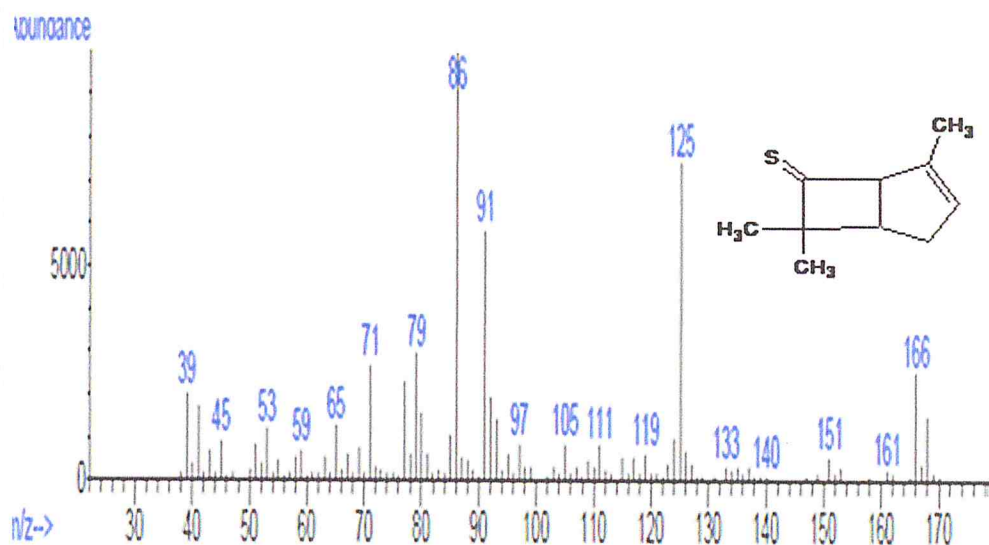


Figure 28 : Chromatogramme de l'huile essentielle de l'armoise blanche modifiée





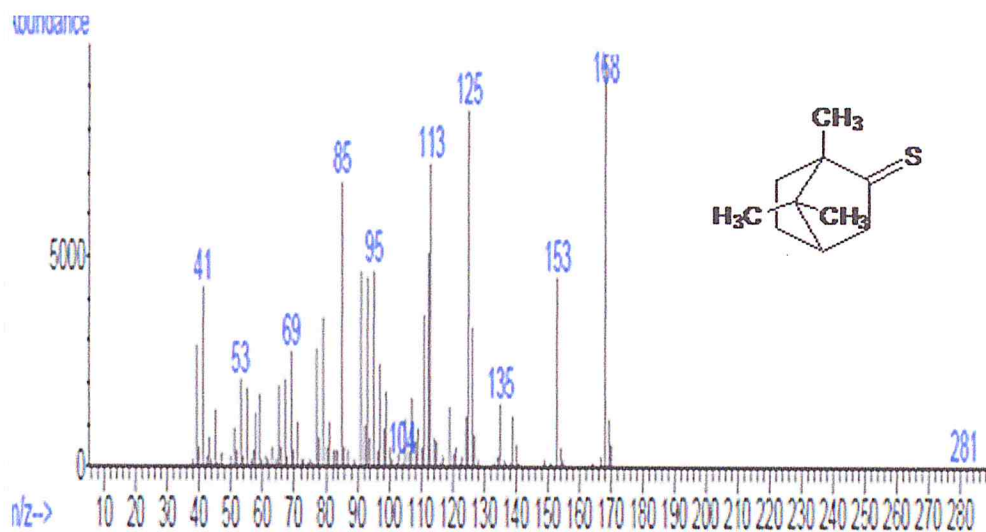


Figure 32: Spectre de masse de thiocamphor

1.1.1.Thiothujone :

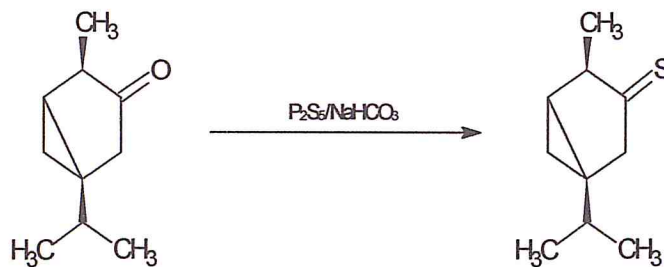


Figure 33 : Réaction de thionation de l' $\alpha$ -thujone

Thiocamphor :

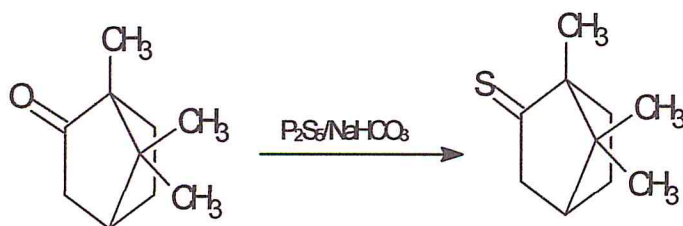
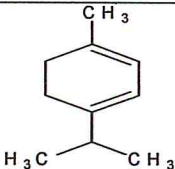
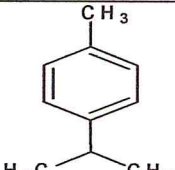
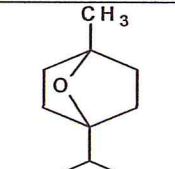
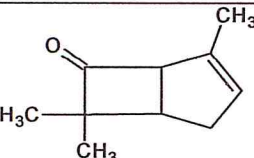
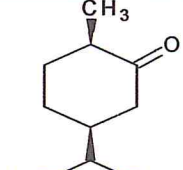
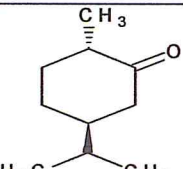
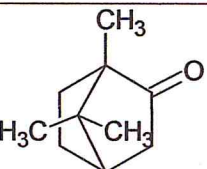


Figure 34 : Réaction de thionation du camphre

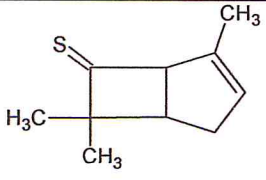
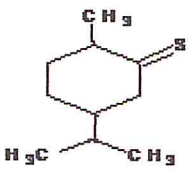
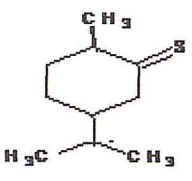
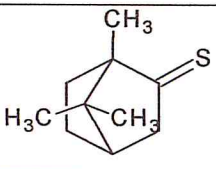
**Composition chimique :**

L'analyse par CG/SM dans les conditions citées auparavant a permis l'identification des composés regroupés dans le tableau.

**Tableau 8 : Composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise blanche modifiée**

composé	Formule	T <sub>R</sub> (min)	Teneur (%)
α-terpinène		14,30	0,58
p-cymene		14,969	14,18
1,8-cineole		15,343	14,91
Filifolone		20,414	4,09
α-thujone		20,598	4,38
β-thujone		21,423	7,18
Camphre		23,399	22,36



Thiofilifolone		27,148	1,9
Thio- $\alpha$ -thujone		29,006	1,32
Thio- $\beta$ -thujone		29,849	8,62
Thiocamphor		30,465	9,64

La classification des composants identifiés est basée sur les groupements fonctionnels, les résultats chromatographique montre la présence de monoterpènes thionés, Thiofilifolone (1.9%), Thio- $\alpha$ -thujone (1.32%), Thio- $\beta$ -thujone (8.62%) et le Thiocamphor (9.64%), nous constatons que la conversion n'été pas totale, par conséquence des monoterpènes oxygénés sont présent dans l'huile essentielle, le camphre qui est le constituant majoritaire (22.36%), le filifolone (4.09%), l' $\alpha$ -thujone (4.38%) et le  $\beta$ -thujone (7.18%). Ils sont accompagnés d'autres monoterpènes hydrocarbonés tels que le  $\alpha$ -terpinène (0.58%) et le p-cymene (14.18%).

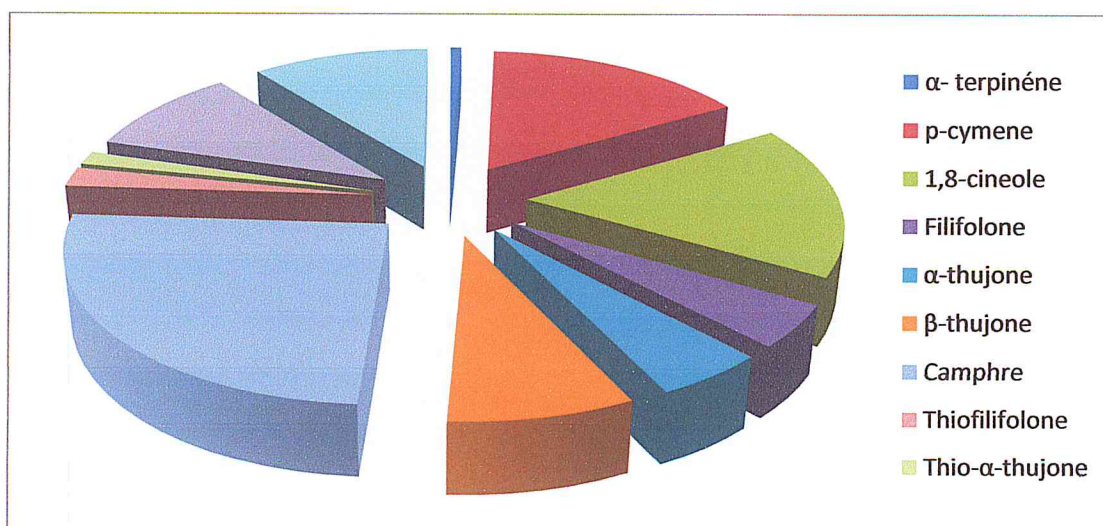


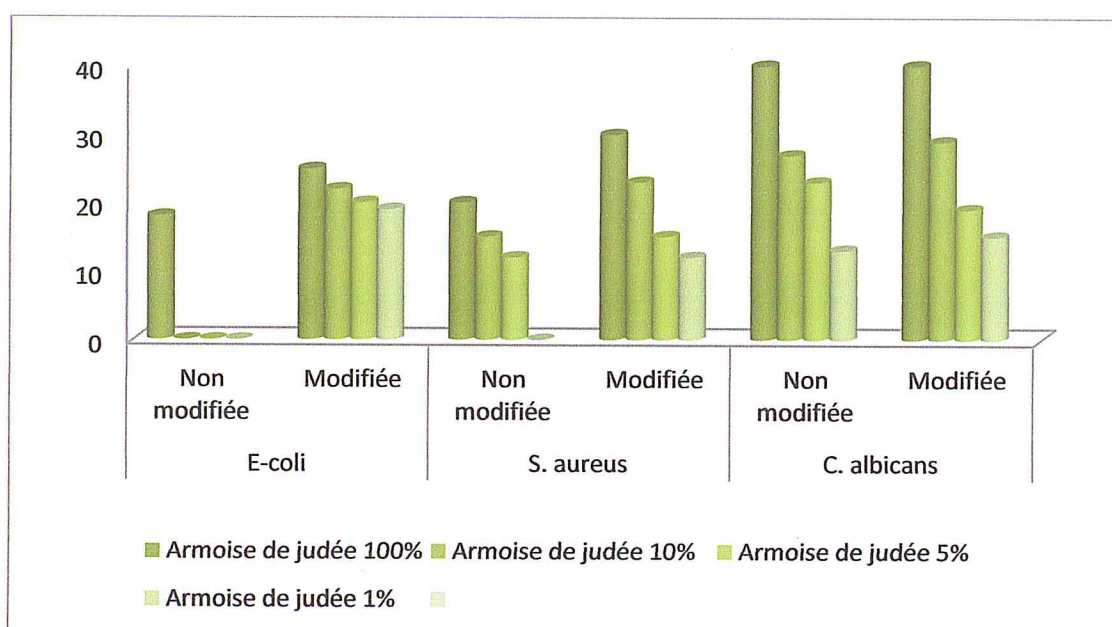
Figure 35: Composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise blanche modifiée

## 5. Résultats de l'activité antibactérienne :

L'activité antibactérienne des huiles essentielles d'*Artemisia judaïca L* et *herba alba* sont été évaluées par la méthode de diffusion par disque. Les résultats relatifs à l'activité d'HE envers les bactéries sont rapportés dans les tableaux (les diamètres des zones d'inhibitions des huiles essentielles de l'armoise blanche et de l'armoise de judée, natif puis se de modifiée).

**Tableau 9:** Les diamètres des zones d'inhibition des différentes souches (en mm) par la méthode de disques d'huile essentielle de l'armoise de judée à différentes concentrations.

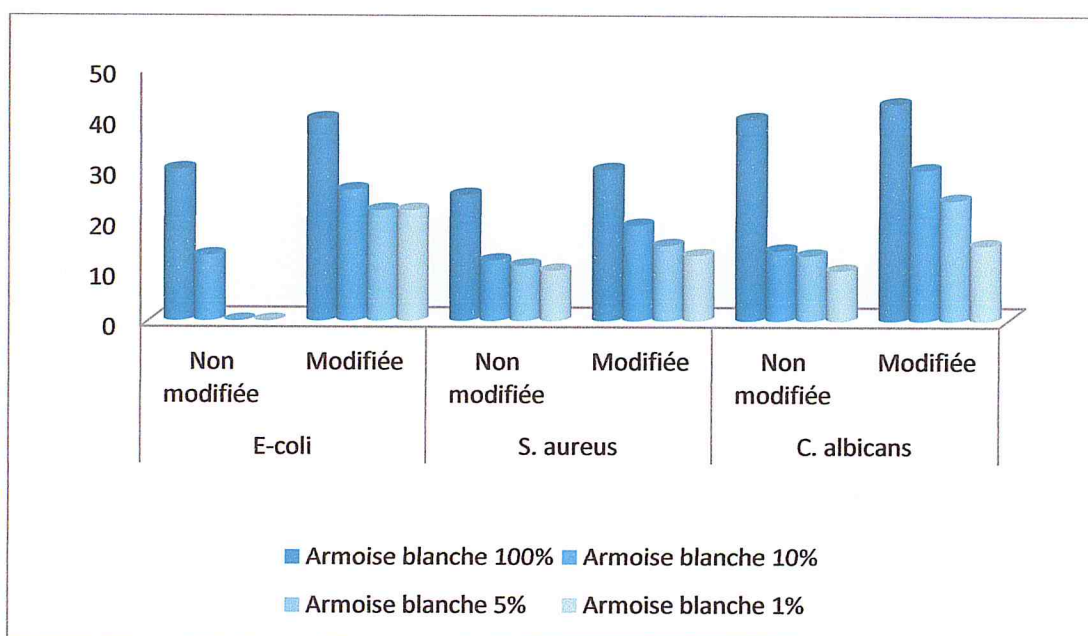
	E-coli		S. aureus		C. albicans	
	Non modifiée	Modifiée	Non modifiée	Modifiée	Non modifiée	Modifiée
Armoise de judée 100%	18	25	20	30	+40	+40
Armoise de judée 10%	-	22	15	23	27	29
Armoise de judée 5%	-	20	12	15	23	19
Armoise de judée 1%	-	19	-	12	13	15



**Graphique 2 :** Activité antibactérienne de l'huile essentielle de l'armoise de judée modifiée et non modifiée

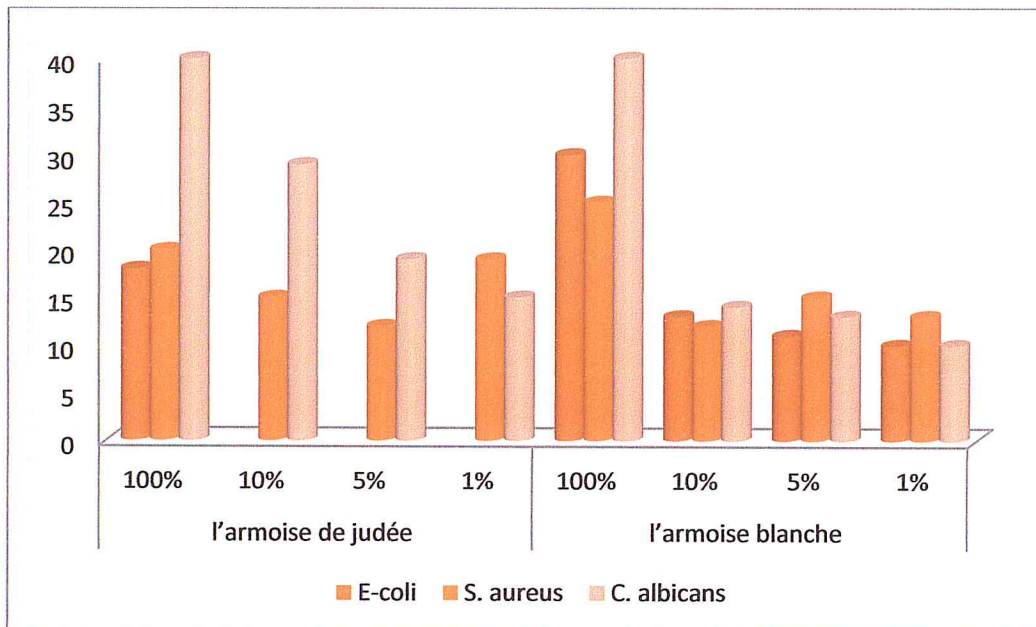
**Tableau 10:** Les diamètres des zones d'inhibition des différentes souches (en mm) par la méthode de disques de l'huile essentielle de l'armoise blanche à différentes concentrations.

	E-coli		S. aureus		C. albicans	
	Non modifiée	Modifiée	Non modifiée	Modifiée	Non modifiée	Modifiée
Armoise blanche 100%	30	40	25	30	40	43
Armoise blanche 10%	13	26	12	19	14	30
Armoise blanche 5%	-	22	11	15	13	24
Armoise blanche 1%	-	22	10	13	10	15



**Graphique 3 :** Activité antibactérienne de l'huile essentielle de l'armoise blanche modifiée et non modifiée

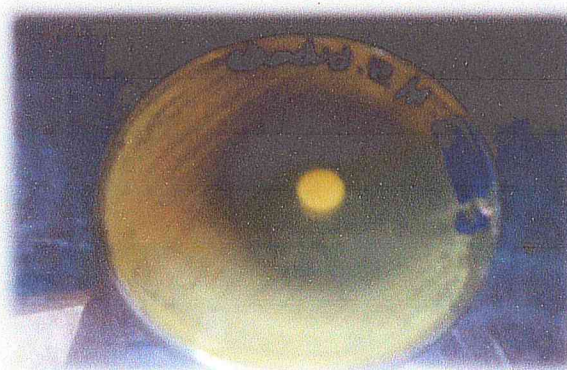




**Graphique 4 :** Activité antibactérienne de l'huile essentielle de l'armoise blanche et armoise de judée.



**Figure 36 :** Aromatogramme de l'huile essentielle de l'armoise de judée sur *E. coli*



**Figure 37 :** Aromatogramme de l'huile essentielle de l'armoise de judée sur *C. albicans*



**Figure 38 :** Aromatogramme de l'huile essentielle de l'armoise de judée sur *S. aureus*

**Interprétation :**

L'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *l'Artemisia judaïca L et Artemisia herba alba* sont évaluées par la méthode de diffusion, ont permis de révéler une activité moyenne sur la croissance de *S. aureus* (diamètre d'inhibition entre 20 et 25 mm) et *E. coli* (diamètre d'inhibition entre 18 et 30 mm) alors que la bactérie à Gram- (*E. coli*) est avérée la plus résistante que *S. aureus*. Ces huiles ont présentées une forte activité sur *C. albicans* avec un diamètre d'inhibition de +40 mm. Les diamètres des halos d'inhibition montrent que le pouvoir antimicrobien est inversement proportionnel à la dilution, c'est-à-dire l'effet diminue avec l'augmentation de la dilution de l'huile essentielle. La différence dans la sensibilité des espèces microbiennes enregistrée suggère la susceptibilité des différents microorganismes aux divers composants de l'huile essentielle.

La présence d'une teneur importante de monoterpènes oxygénés (pipéritone) dans les huiles essentielles d'*Artemisia* peut être responsable de son activité prononcée contre *Staphylococcus aureus*. En effet, il a été démontré que le *Staphylococcus aureus* est le plus affecté par les monoterpènes cétones comme les thujones [79, 80]. À l'inverse, une armoise *A. campestris* qui est composée essentiellement de monoterpènes hydrocarbonés, a révélé une activité antimicrobienne faible contre les germes pathogènes comme *E. coli* et *S. aureus* [81]. Ce qui indique que la présence d'une fonction oxygène dans la structure augmente les propriétés bactériostatique et fongistatique des terpénoïdes.

Des études antécédentes ont démontré que la majorité des HE testées pour leur propriétés antibactériennes ont un effet plus prononcé contre les Gram +. La résistance des Gram – est attribuée à leur membrane externe hydrophile qui peut bloquer la pénétration de composés hydrophobes dans la membrane cellulaire cible [82]. L'action relative de thujone et de l'eucalyptol (ou 1,8-cinéole) a été associée à leur basse hydrosolubilité et la capacité de



former des liaisons hydrogènes, ce qui limite leur entrée dans les Gram- qui possèdent des voies hydrophobes inopérants dans la membrane externe [83].

Les diamètres d'inhibition générée par l'HE *Artemisia judaïca L* sont inférieurs que de l'HE de l'*Artemisia herba alba*.

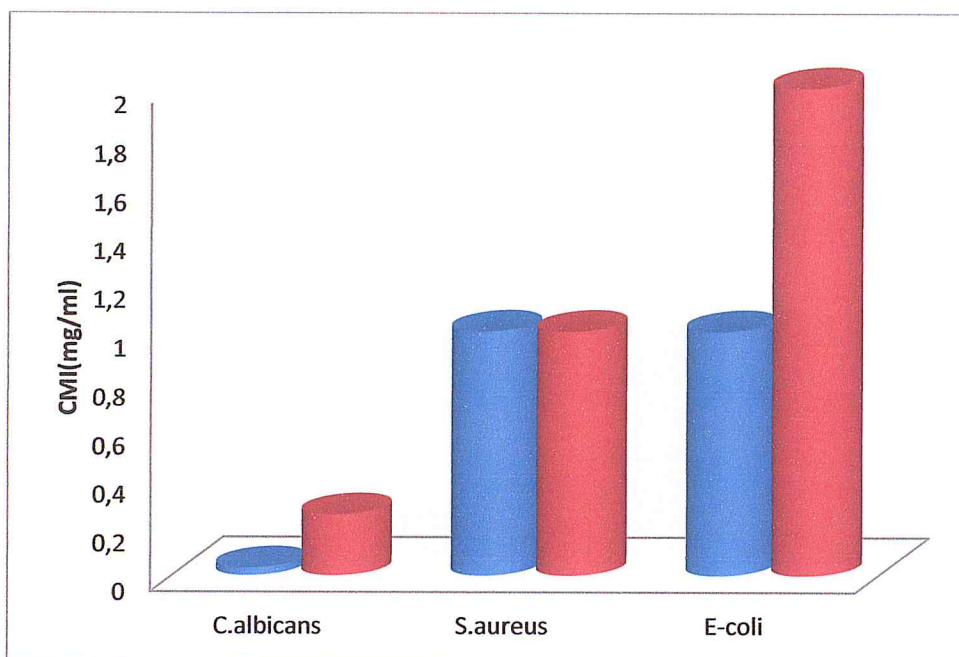
Les composés thionés possèdent une activité très intéressante par rapport aux huiles essentielles pures.

L'activité d'HE de l'*Artemisia judaïca L* modifiée est plus forte que l'*Artemisia herba alba* modifiée.

## 6. Résultats de la CMI :

**Tableau 11:** la concentration minimale inhibitrice de différentes espèces

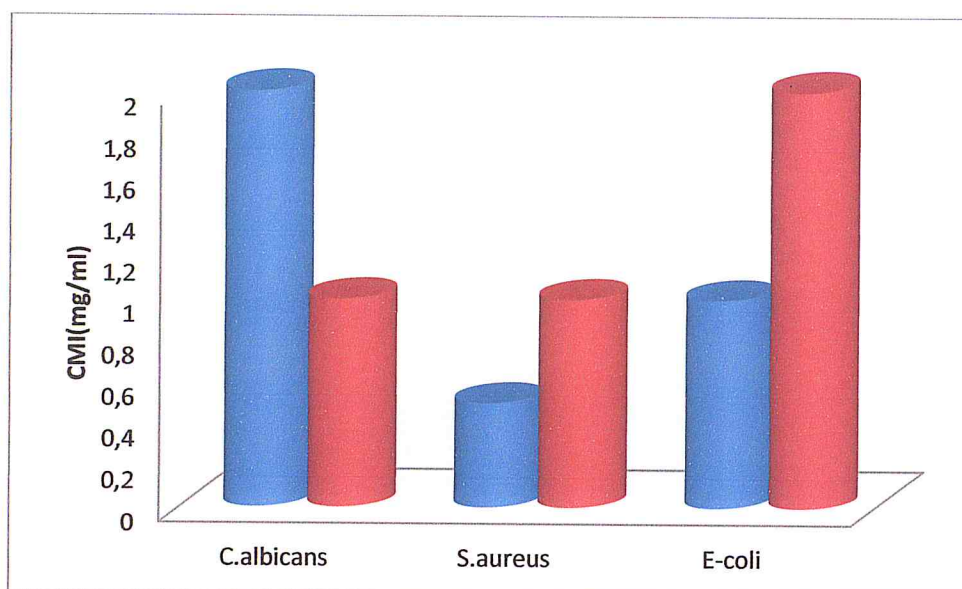
Espèces	CMI (mg/ml)		
	S.aureus	E-coli	C.albicans
Armoise de judée	0.5	>1	>2
Armoise blanche	1	>2	>1
Armoise de judée modifiée	1	1	0.031
Armoise blanche modifiée	>2	1	0.25



**Graphique 5 :** La CMI de l'armoise de judée modifiée et armoise blanche modifiée

■ Armoise blanche modifiée ■ Armoise de judée modifiée





**Graphique 6 :** La CMI de l'armoise de judée et armoise blanche :

■ Armoise blanche   ■ Armoise de judée

**Interprétation :**

La CMI a été déterminée pour les différentes souches microbiennes. La souche *C.albicans* a été la plus sensible pour *l'Artemisia judaïca L* modifiée et *l'Artemisia herba alba* modifiée que leurs HEs natives, avec une CMI de 0.031 et 0.25 mg/ml, tandis que les deux autres souches d'*E. Coli* et *S.aureus* semblent plus résistants que la souche *C.albicans* avec des CMI de 1 et 2 mg/ml.

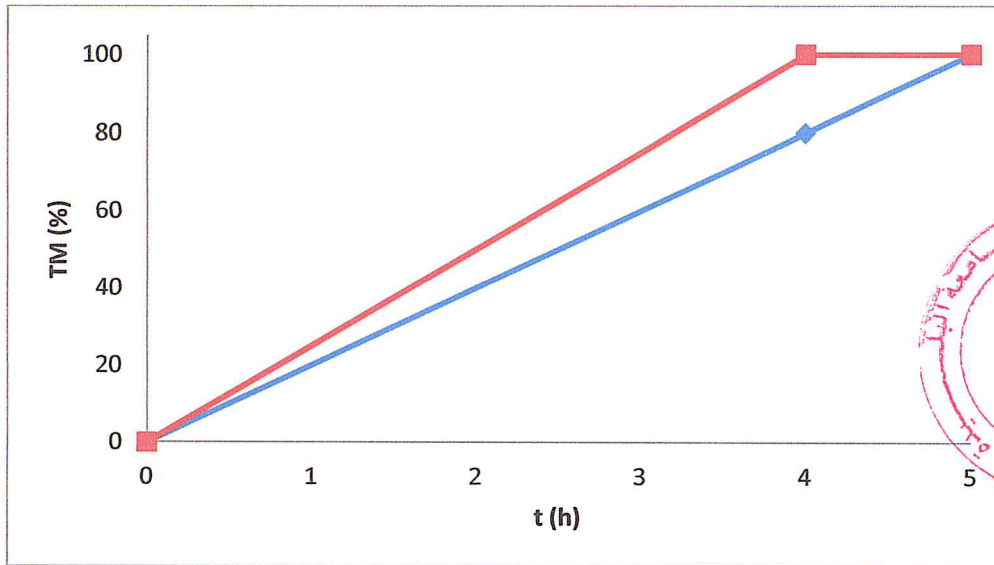
Les HEs modifiées sont plus efficaces que les HEs natives.

**7. Résultats de l'évaluation de l'activité insecticide :**

L'application des deux huiles essentielles comme insecticide contre les *R. dominica* à donner les résultats suivants :

**Tableau 12:** Taux de mortalité de *R. dominica* par HE de l'Armoise de judée avant et après modification

Temps (h)	0	4	5
TM de l'HE (%)	0	80	100
TM de l'HE modifiée (%)	0	100	100

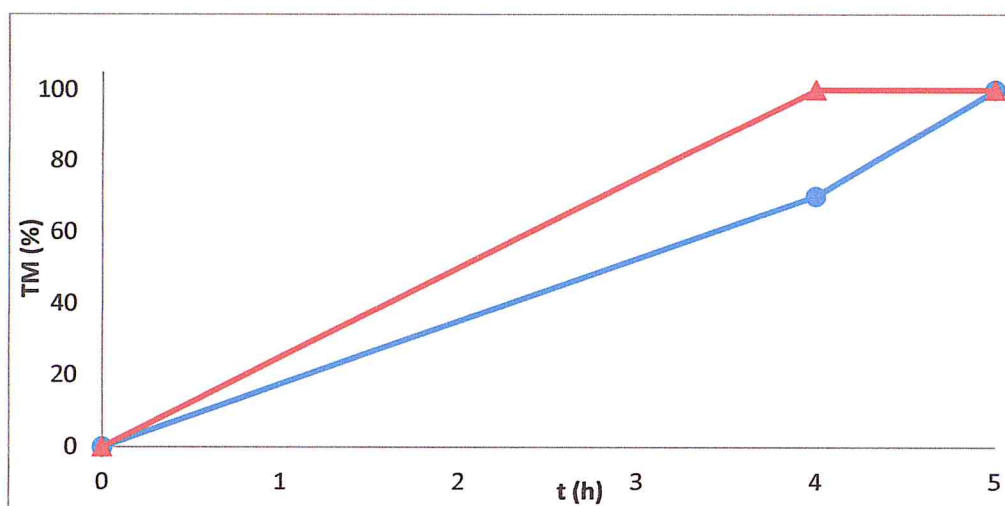


**Graphique 7 :** Variation du taux de mortalité *R. dominica* traité par l'HE de l'armoise de judée avant et après modification on fonction du temps :

◆ TM (%) de l'HE    ■ TM (%) de l'HE modifiée

**Tableau 13:** Taux de mortalité d'espèce d'insecte *R. dominica* modification par HE de l'Armoise blanche avant *et* après modification

Temps(h)	0	4	5
TM de l'HE (%)	0	70	100
TM de l'HE modifié (%)	0	100	100



**Graphique 8 :** Variation du taux de mortalité *R. dominica* traité par l'huile essentielle de l'armoise blanche avant et après modification on fonction du temps :

● TM de l'HE    ◀ TM de l'HE modifiée

**Interprétation :**

Selon ces résultats on peut conclure que les HE de *l'Armoise de judée* modifié et de *l'Armoise blanche* modifié se sont avérées les plus efficaces avec *R. dominica*, puisque la mortalité des insectes était totale et cela dans les premières 4 h qui suivent le traitement.

L'HE de *l'Armoise de judée* est plus efficace que l'HE de *l'Armoise blanche*, puisque la mortalité des insectes était 80% dans la boîte de *l'armoise de judée*.

Les monoterpènes oxygénés majoritaires qui constituent dans les HEs de *l'armoise blanche* et *armoise de judée* responsable de l'effet insecticide puisque ces derniers agissent comme des neurotoxiques contre les insectes.

L'activité a été améliorée de fait du remplacement de groupement carbonyle par un thiocarbonyle, ce dernier est plus volatil, ce qui augmente la toxicité par fumigation.



# **Conclusion générale**

Les résultats obtenus indiquent que le remplacement du groupe carbonyle par un autre thiocarbonyle par action du  $P_2S_5$  sur les cétones contenues dans les huiles essentielles de l'armoise de judée et de l'armoise blanche (extraient par hydrodistillation) est responsable de nouvelles propriétés physiologiques et biologiques de ces huiles essentielles.

Les analyses UV-Visible montre la disparition de bande spécifique de la fonction carbonyle C=O des cétones des deux huiles essentielles modifiés.

La même remarque est présente dans le spectre IFTR de l'armoise blanche, ou les groupements carbonyles de la  $\alpha$ -thujone,  $\beta$ -thujone et le camphre sont remplacés par des nouveaux groupements thiones.

Les résultats obtenus par les analyses GC/MS ont confirmés la disparition des molécules cétones et le remplacement de celle-ci par des molécules thiocarbonyles tel que thiopipéritone,  $\alpha$ -thiothujone,  $\beta$ -thiothujone et le thiocamphor des huiles essentielles de l'armoise blanche et armoise de judée.

Ces modifications chimiques ont été confirmées par l'amélioration des activités microbiologique vis-à-vis des souches microbienne et fongique, et insecticide vis-à-vis de la souche *Rhizopertha dominica*.

# **Références bibliographiques**



- [1]. **Brahim Harkati**, valorisation et identification structurale des Principes actifs de la plante de la famille Asteraceae. Thèse de doctorat en chimie organique. Université mentouri Constantine, pp: 4-16, 2011.
- [2]. **Yuan H. Q., Zuo C. X., Yao X. X.** (1992): *baotudies on the chemical constituents of Cynanchum thesioides*. Actapharmaceutica Sinica 27(8) 589-94.
- [3]. **Junich K., masanabu A., and yasuka T.** (1994): *triterpenoid constuents ficus thunbergii*. Chem. pharm. bull. 42(3) 608-610
- [4]. **Serge. M; Dijoux. F; Anne. M. M.** (2007): Thèse doctorat.
- [5]. **Stanic G., Petricic J, Todoric A, Blazevic N.** (1988): *Sterols in roots of Mirabilis jalapa L. Actapharmaceutica Jugoslavica.* 38 255-257.
- [6]. **Savona G., Piozzi F., Rodriguez, B., Servettaz, O.** (1982): *Galangustin, a new flavones from Galeopsis angustifolia*. Heterocycles 19(9) 1581-4.
- [7]. **Quezel et Santa.** (1962). Nouvelle flore de l'Algérie Ed : éditions du centre nationale de la recherche scientifique .Paris. Tome I. 990p.
- [8]. **Djoudi N,** (2016). Etude des Activités antioxydants et antibactériennes de l'Artemisia judaica L. par les composés du métabolisme secondaire. Thèse de Doctorat en Biologie Moléculaire et cellulaires, Université Abou BekrBelkaid Tlemcen.
- [9]. **Dupont F,** 2004. Botanique - Systématique Moléculaire. Ed Masson. 110-125.
- [10]. **Salah S. M., Jager A. K.** (2005). Screening of traditionally used Lebanese herbs for neuroiogical activities Journal of Fthnopharmacology 97, 145-149.
- [11]. **Khaled F., El-Massry A., El-Ghorab A., Farouk A,** (2002). Antioxidant activity and volatile components of Egyptian *Artemisia judaica L* Food Chemistry, Volume 79, Issue3 p 331-336.
- [12]. **Al-Gaby A., Allam R.** (2000). Analyse chimique, activité antimicrobienne, et les huiles essentielles de certaines herbes sauvages en Egypte Journal d'herbes, d'épices et les plantes médicinales vol. 7, n°1, pp. 15-23.
- [13]. **Abdelgaleil S,** (2007). Bioactivity of two major constituents isolated from essential oil of *Artemisia judaica*. 10.101 6/j .biotech. 10.043. Akrouit A.
- [14]. **Bakry FA ,Ragaa TM , El-Hmmossany K,** (2011). Biological and biochemical responses of to some extracts of Biomphalaria alexandrina of the plants Solanum siniacum and Artemisia judaica L. Pesticide Biochemistry and Physiology, 174-180.
- [15]. **Pottier G,** (1981). *Artemisia herba-alba*. Flore de la Tunisie: angiospermes-dic Otylédones gamopétles, 1012 p.

- [16]. Akrouf A., Chemli R., Chreif I., I amniani M, (2001). Analysis of the essential oil of *Artemisia campestris* L Flavour and fragrance Journal 16: 337-339.
- [17]. Hudaib m, Aburjai, Talai A Journal of Essential Oil Research: JEOR, May/June 2006 Composition of the Essential Oil from *Artemisia herba-alba* Grown in Jordan Jan-Feb, y. 18, no. 1p.97-99.
- [18]. Dob T., C glome C. (2006) Chemical. composition of the essential of *Artemisia judaica* L. from Algeria. Flavour and fragrance journal, vol. 21, n °2, pp. 343-347. Dob T.
- [19]. Vernia G., Merad L.O, (1994). Mass spectra Kovats indices et de nouvelles cischrysanthenyl esters trouvé dans l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* de l'Algérie. J. Essent. Off Res., 6,437-438.
- [20]. Feuerstein L. Muller D. Hobert.. K. Danin A.. Segal R, (1986). The constituents of essential oils from *Artemisia herba alba* population of Israel and Sinai. Phytochemistry 25, 2343-2347.
- [19]. Bachelot C., Biaise A, Corhel T, (2006). Le Guernic A. IJ.C.O Bretagne Nord.
- [20]. Gerhard R, (1993). Métabolisme des végétaux. Physiologie et biochimie. Edition Française. Presses polytechnique et universitaire ramandes.
- [21]. Benjilali S, Sarris J. Richard H, (1982). New chemotypes of *Artemisia herba alba*. Sci Aliments, 2, 5 15-527.
- [22]. Fleisher Z., Fleisher A., Nachbar R, (2002). Chemo variation d'*Artemisia herba-alba* Asso. plantes aromatiques de la terre Sainte et le Sinaï. Partie XVI. J. Essent. Oil Res, 14, 156-160.
- [23]. Nabli M A, (1989). Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes, tome I. Ed. MAB (Faculté des sciences de Tunis); 186-188 p.
- [24]. Friedman J, Vaniç ĩ Dafni , Palewiteh. D, (1986). A preliminary classification of the healing potential of medicinal plants, based on a rational analysis of an ethnopharmacological field *sriey* among Bedouins- in the Negev desert, Israel. J Ethno. Jun.; 16(2-3):275-8.7.
- [25]. Bouraoui N., Lafi B, (2003). Plantes médicinales dans les traitements traditionnels (fréquence d'utilisation, formes de préparation et pathologies traitées). Mémoire de fin d'études supérieures section nutrition humaine, Ecole supérieure des sciences et techniques de la santé, Tunis.
- [26]. Marrif H. I, Ali B, Hassan K. M, (1995). Some pharmacological studies on *Artemisia herba alba* (Asso.) in rabbits and mice. .kawnal O Ef Ethnopharmacology 49,51, 55.
- [27]. Salah S. M, Jager A. K, (2005). Screening of traditionally used Lebanese herbs for neuropharmacological activities Journal of Ethnopharmacology 97, 145-149



- [28]. Bruneton. J, (1999). Pharmacognosie, phytochimie; plantes médicinales. 3<sup>ème</sup> édition. Paris: Editions médicales, Tri.édition Ter- et Doc Lavosier, 1120 p.
- [29]. Djibo A.K., Samaté A.D. et Nacro M. (2004), Composition chimique de l'huile essentielle de *Ocimum americanum* Linn., syn. *O. canum* Sims du Burkina Faso. Comptes Rendus Chimie, 7 : 1033-1037.
- [30]. Allen, K. G., Banthorpe, D. V., and Charlwood B. V, (1977): *Metabolic pools associated with monoterpene biosynthesis in higher plants*. Phytochemistry 16, 79-83.
- [31]. Palà-paul J., Perez-Alonso M.J., Velasco-Negueruel A., Pala-paul R., Sanz J., and Conejero F, (2001). Seasonal variation in chemical constituents of *Santolina rosmarinifolia* L. ssp *rosmarinifolia*. Biochemical Systematic and Ecology, 29: 663-672.
- [32]. Kim J; Marchali M M. R., Vei C, (1995). Antibacterial activity of some E oil components against five food borne. J. of Agriculturai and food chemistry, 43; 239-2845.
- [33]. Knobloch K., Pauli A., Iberi B., Weigand H., Weis N, ( 1989). Antimicrobial and antifungal properties of essential oils components. J of essential oil Research, 4: 189-190.
- [34]. Anton R et Witchel M, (1999). Plantes thérapeutiques: traditions pratiques officinales, sciences et thérapeutique, 3<sup>ème</sup> édition, Ed Françaises. Strasbourg.
- [35]. Manitto, P, (1981): *Biosynthesis of natural products*. John willeyet sons. New york.
- [36]. France-Ida J, (1996). Bref survol de diverses méthodes d'extraction d'huiles essentielles. Info-essence. 3 : 5-6.
- [37]. Benjilali B, (2004). Extraction des plantes aromatiques et médicinales cas particulier de l'entraînement à la vapeur d'eau et ses équipements. Manuel pratique. Huiles essentielles de la plante à la commercialisation. 17-59.
- [38]. Chalchat J.K., Carry L. P., Menut C., Lamaty G., Malhuret R. and Chopineauj, (1997). Correlation between chemical composition and antimicrobial activity. VI. Activity of some African essential oils. J. Essent. Oil Res, 9: 67-75.
- [39]. Bego Ph, (2001). Connaître l'essentiel sur les huiles essentielles. Collection aromathérapie pratique et familiale, Ed. MDB Paris, pp.2-3.
- [40]. Belaiche P, (1979). Traité de phytothérapie et d'aromathérapie. Tome 1 : l'aromatogramme .éd. Maloine. Paris.
- [41]. 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.
- [42]. Rudolf E, (1968). Gas-liquid chromatography of terpenes XVI, the volatile oil of the leaves of *Juniperus Aster*. Ashee. Can. J. Chem., 46 (5): 83-679.



- [43]. Vernon F. et Richard H, (1976). Quelques épices et aromates et leurs huiles essentielles. APRIA, 2 (10) : 151-166.
- [44]. Duraffourd C., D'Hervicourt L. et Lapraz J. C, (1990). Cahier de phytothérapie clinique. 1. Examens de laboratoires galénique. Eléments thérapeutiques synergiques. 2<sup>ème</sup> éd. Masson, Paris.
- [45]. Viaud H, (1993). Les huiles essentielles, qualité distillation. GNOMA, Revue électronique. [www.nature-helps.com/France/viaud2.htm](http://www.nature-helps.com/France/viaud2.htm)
- [46]. Paris M. et Hurabielle M, (1981). Abrégé de matière médicale (pharmacognosie) Tome. Ed. Masson p.339.
- [47]. Paré J, (1997). Procédé assisté par micro-ondes. Info-essences, Bulletin sur les huiles essentielles, 4 :p.4.
- [48]. Scheffer J.J.C, (1996). Various methods for the isolation of essential oils. Phytother. Res., 10:S6-S7.
- [49]. Lagunez-Rivera L, (2006). Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffe par induction thermomagnétique directe. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [50]. Wichtel M. et Anton R, (1999). Plantes thérapeutiques: tradition, pratiques officinales, science et thérapeutiques. Ed. Tec et Doc.
- [51]. D. Cho *et al*, (2010). P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>/diméthicone tandem: efficient reagent for thionation of various aromatic amides and esters, Tetrahedron. Vol. 66, pp. 5583-5588.
- [52]. Valnet J, (1984). Aromathérapie. Traitement des maladies par les essences des plantes. Maloine S.A. éditeur. Paris p 544.
- [53]. Salle J.L. et Pelletier J, (1991) - Les huiles essentielles, synthèse d'aromathérapie et introduction à la sympathicothérapie. Ed. Frison-Roche, pp.19-45.
- [54]. R.Markovi, (2004). Thionation of *N*-methyl- and *N*-unsubstituted thiazolidine enamines, Journal Serbian Chemistry Society. Vol. 69, pp. 909-918, 2004.
- [55]. M. Szostak., J. Aubé, (2009). Synthesis and rearrangement of a bridged thioamide., The Royal Society of Chemistry, Vol.23, pp.2009.
- [56]. T. Murai, (2005). Thio-, Seleno-, Telluro-Amides., Top Curr Chem. Vol. 251, pp. 247-272.
- [57]. D. Braytonet, (2006). A novel heterocyclic atom exchange reaction with Lawesson's reagent: a one-pot synthesis of dithiomaltol., Chemical Communications. Vol. 251, pp. 206-208.

- [58]. T. Murai., Thio-, Seleno-, Telluro-Amides., Top Curr Chem. Vol. 251, pp. 247–272, 2005.
- [59]. M. T. Molina, M. Yanez, O. Mo, R. Notario et J.-L. M. Abboud, The thiocarbonyl groupe, John Wiley e sons Ltd, coll
- [60]. Laila H. WAZNEHSUR UNE NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX DERIVES THIOCARBONYLES ET AUX OXYDES CORRESPONDANTS, 1987 ,P-791
- [61]. C.Levinson, (1985). Thionation reactions of Lawesson's reagents, Tetrahedron. Vol. 25, pp. 5061-5087.
- [62]. J. Li, (2006). Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms., Springer, Heidelberg, 2006.
- [63]. Z. Kaleta.,B.T. Makowski., T. Soós., R. Dembinski, (2006). Thionation Using Fluorous Lawesson's Reagent., Org. Lett. Vol. 8, pp. 1625–1628.
- [64]. J. Andraos, (2005). Named organic reagents., John Wiley & Sons, England.
- [65]. C.B. Philip, (1999). Organosulfur chemistry, Springer, Heidelberg.
- [66]. G. Lajoie *et al*, (1983). p-Phenoxy derivative of Lawesson's reagent, Tetrahedron, Vol. 24, 3815, 1983.
- [67]. A.G. Belyuga, V.S. Brovarets, B.S. Drach, (2004). Phosphorus pentasulfide and lawesson reagent in synthesis of 1,3-thiazole-4-thiol derivatives, Russian Journal Of General Chemistry. Vol. 39, pp. 1929-1933.
- [68]. C. Dongho *et al*, (2010). P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>/dimethicone tandem: efficient reagent for thionation of various aromatic amides and esters., Tetrahedron. Vol. 66, pp. 24.
- [69]. Carée P, (1953). Précis de technologie et de chimie industrielle. T3. Ed. Ballière JB. Et fils.
- [70]. Afnor, (2000). Huiles essentielles. Échantillonnage et méthodes d'analyse (tome 1) – Monographies relatives aux huiles essentielles (tome 2. volumes 1 et 2) mars.
- [71]. Elenkova N, (1983). Chimie analytique et méthodes physiques d'analyse. Ed. Technika sofia.Bulgarie. évaluation protocoles :foods quality or health effects. Food Research and Technology, 219, 123-128.
- [72]. Djemoui Djamila, (2012). Contribution a l'etude de l'activite antioxydante et antibactérienne de quelques coumarines synthétisées, Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla.



[73]. Schelz Z., Molnar J. and Hohmann J, (2006). Antimicrobial and antiplasmid activities of essential oils. *Fitoterapia*. 77 :279-285.

[74]. Ponce AG, Fritz R, dell Valle C, Roura SI, (2003). Antimicrobial Activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *Society of food Science and Technology*, 36(7), 679-684.

[75]. Szliszka E., Czuba Z. P., Mazur B., Paradysz A. et Krol W, (2010). Chalcones and dihydrochalcones augment TRAIL-mediated apoptosis in prostate cancer cells. *Molecules*. 15 (8) : 5336-53.

[76]. Bédard V, (2008). Les propriétés anti-angiogéniques des flavonoïdes. Mémoire de Maîtrise en chimie. Université du Québec à Montréal.

[77]. Kim Y. H , Shin E. K., Kim D. H., Lee H. H., Park J. H., et Kim J. K, (2010). Antiangiogenic effect of licochalcone A. *Biochem Pharmacol*, 80 (8) : 1152-9.

[78]. BABA IASSA F, (1999). Encyclopédie des Plantes Utiles : Flore d'Algérie et du Maghreb ; Ed : LIBRAIRIE MODERNE – ROUIBA ; p : 243 - 244.

[79]. Dorman, H.J.D., Deans, S.G, (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *J. Appl. Microbiol.*, 88, 308-316.

[80]. Oussalah, M, Caillet, S, Saucier, L, Lacroix, (2007). Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli* O157:H7, *Salmonella* *Thyphimurium*, *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*". *Food Control*, 18, 414-420.

[81]. Ahmed Akrouf, Hajer El Jani, Sondes Amouri, Mohamed Neffati *Recent Research in Science and Technology* (2010). Screening of antiradical and antibacterial activities of essential oils of *Artemisia campestris* l, *Artemisia herba alba* asso, & *thymus capitatus* hoff. et link. Growing wild in the southern of Tunisia *Rec Res Sci Tech* 2 29-39.

[82]. Wan, J., Wilcock, A., Coventry, M.J, (1998). The effect of essential oils of basil of the growth *Aeromonas hydrophila* and *Pseudomonas fluorescens*.", *J. Appl. Microbiol.*, 84: 152-158.

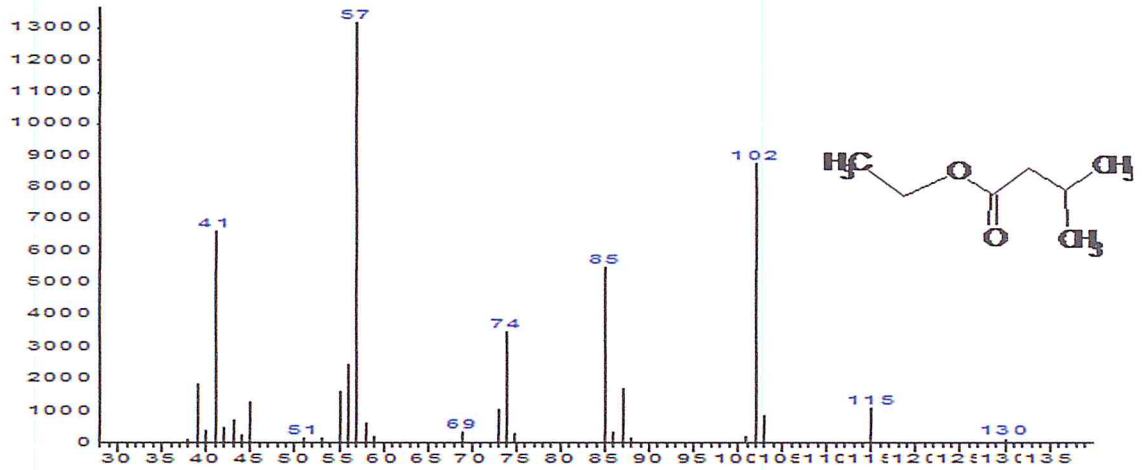
[83]. Faleiro, M.L., Miguel, M.G., Ladeiro, F., Vanancio, F., Tavares, R., Brito, J.C., Figueirido, A.C., Barroso, J.G., Pedro, L.G, (2003). Antimicrobial activity of essential oils isolated from Portuguese endemic species of *Thymus*. *Lett. App. Microbiol.*, 36, 35-40.



# **Annexe**

## Annexe 1 : Spectres de Masse

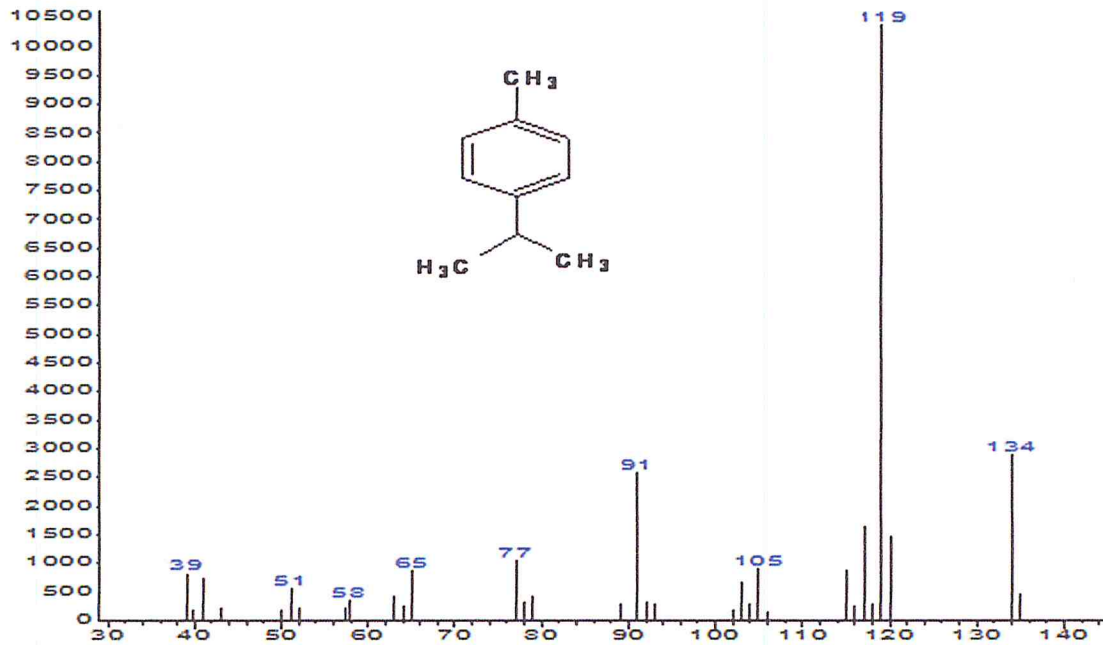
Abundance



m/z-->

## Spectre de Masse de l'Isovalerate d'éthyle

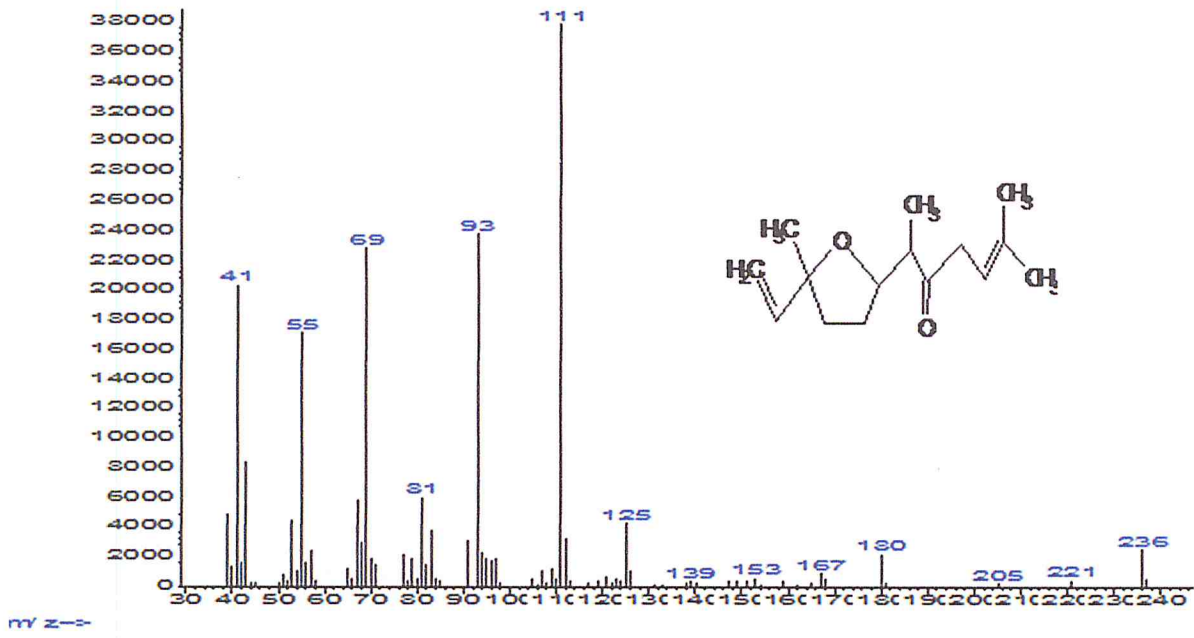
Abundance



m/z-->

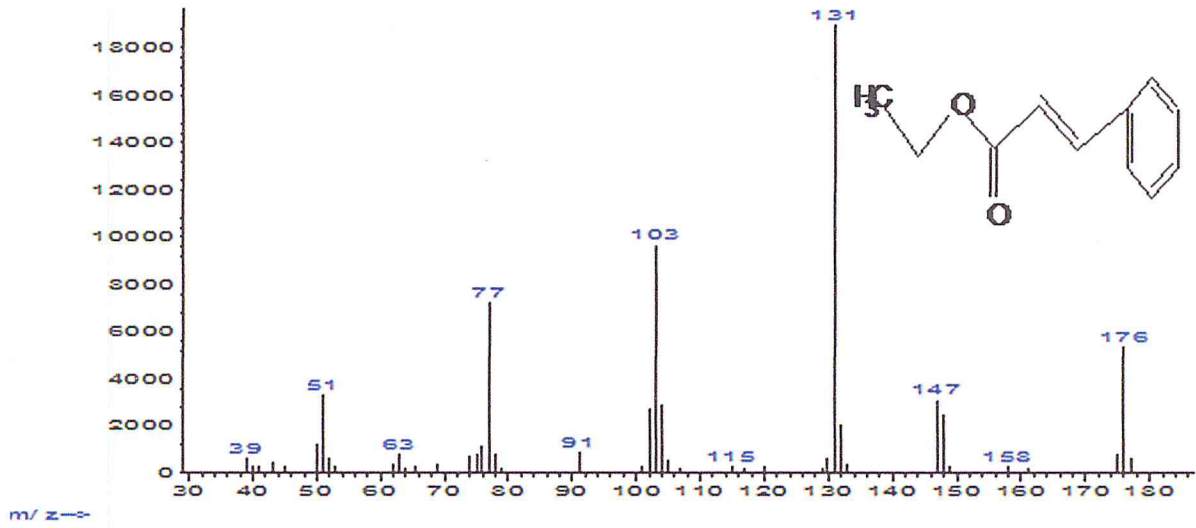
## Spectre de Masse de P-cymene

Abundance



Spectre de Masse de Davanone

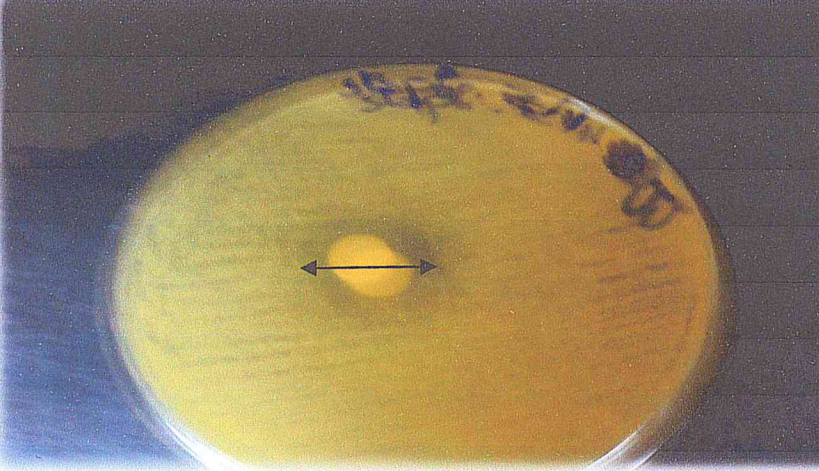


Abundance



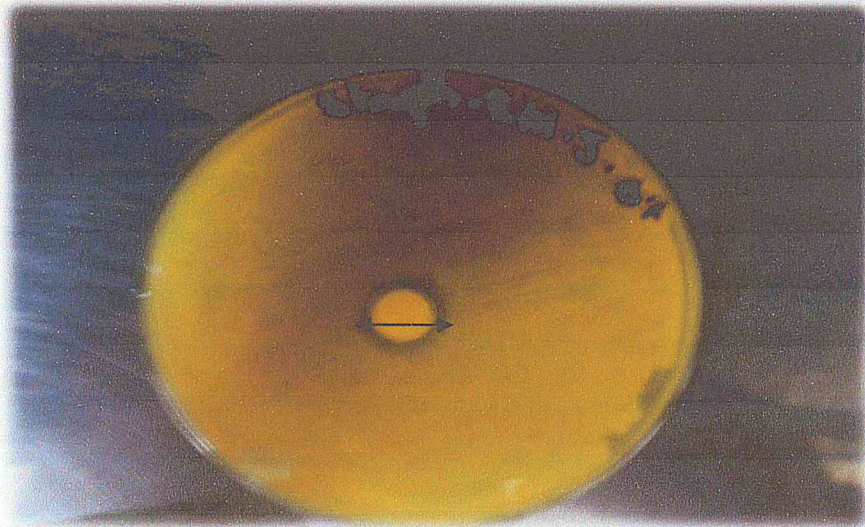
Spectre de Masse de l'Ethyle cinnamate



Annexe 2 : résultat des testes microbiologiques

	<p>Aromatogramme d'HE <i>Artemisia judaïca</i> sur <i>S. aureus</i></p>
	<p>Aromatogramme d'HE <i>Artemisia judaïca</i> 10% sur <i>E-coli</i></p>
	<p>Aromatogramme d'HE <i>Artemisia judaïca</i> 10% sur <i>S.aureus</i></p>

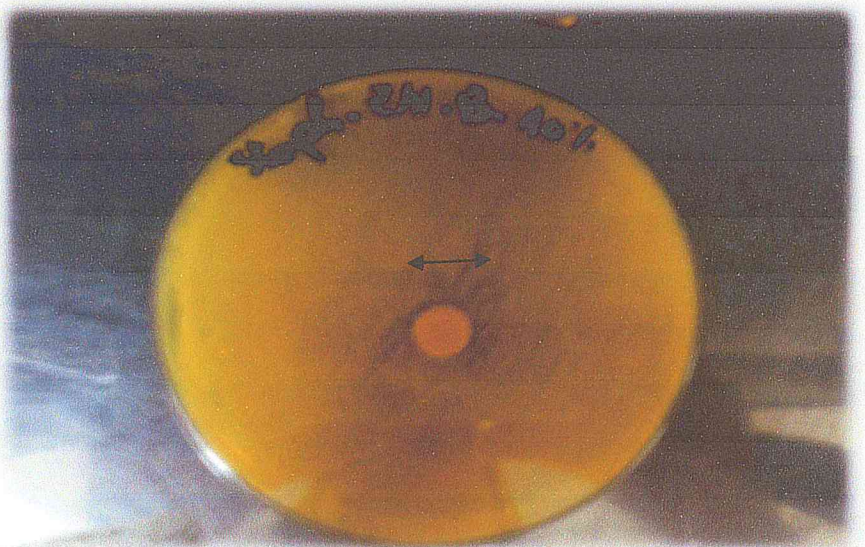




Aromatogramme d'HE  
*Artemisia judaica* 5%  
sur *S. aureus*



Aromatogramme d'HE  
*Artemisia judaica* 1% sur *S. aureus*



Aromatogramme d'HE  
*Artemisia herba alba*  
10% sur *S. aureus*





Aromatogramme d'HE  
*Artemisia herba alba*  
5% sur *E. coli*

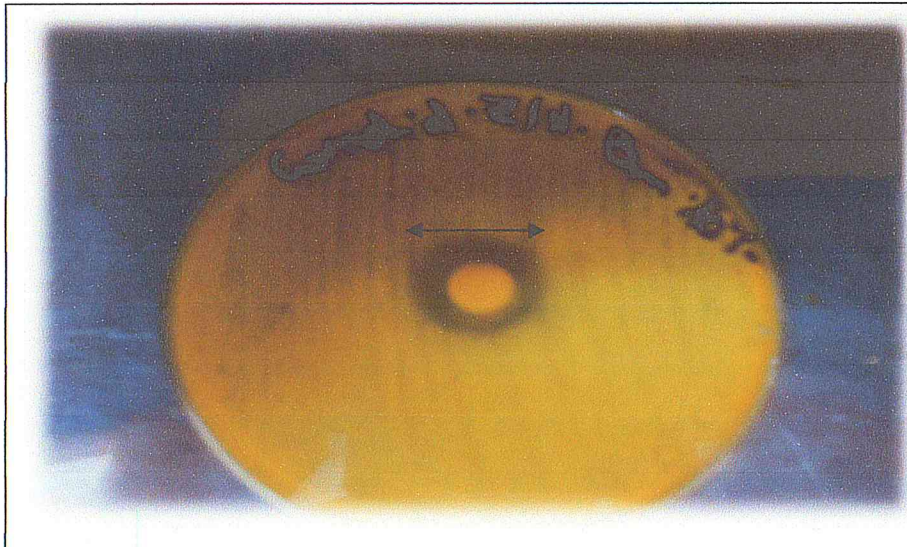


Aromatogramme d'HE  
*Artemisia herba alba*  
5% sur *S. aureus*



Aromatogramme d'HE  
*Artemisia herba alba*  
1% sur *S. aureus*





Aromatogramme d'HE  
*Artemisia herba alba*  
modifiée 10% sur  
*C.albicans*



Aromatogramme d'HE  
*Artemisia herba alba*  
modifiée 5% sur  
*C.albicans*

