

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

THEME

*RECUPERATION DES TANNINS EXTRAITS DE L'ECORCE DE PIN D'ALEP*

Proposé par :

**Mme R. DERRICHE**

Etudié par :

**Mr S. AMA**

Dirigé par :

**Mme R. DERRICHE**

PROMOTION JUIN 2006

ENP, 10 AVENUE HASSAN BADI EL-HARRACH, ALGER

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités de l'équipe « valorisation des espèces végétales » dirigé par Monsieur le professeur C.E CHITOUR.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame R. DERRICHE, maître de conférences à l'E.N.P, pour m'avoir confié ce sujet, mais aussi pour son aide précieuse et ses conseils, sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.*

*Ma reconnaissance ainsi que mon respect vont également à Monsieur E.H. BENYOUSSEF, maître de conférences à l'E.N.P, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.*

*Tous mes remerciements s'adressent également à Madame F. MOHELLEBI, maître de conférences à l'E.N.P, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble des professeurs du département de G. Chimique de l'Ecole National Polytechnique.*

*Enfin, ne pouvant citer toutes celles et ceux qui m'ont été d'un apport petit ou grand, à l'occasion de ce travail, je leur adresse ici, mes remerciements les plus sincères.*

# Sommaire

Page

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

## Partie bibliographique

### Chapitre I : La matière végétale « le pin d'Alep »

I. Généralité sur les pins.....	2
II. Le pin d'Alep.....	4
II.1 Historique.....	5
II.2 Localisation géographique.....	6
II.3 Classification.....	6
III. Description du pin d'Alep	
III.1 Caractéristiques botaniques et dendrologique.....	6
III.2 Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques.....	7
IV. Le pin d'Alep en Algérie.....	8
IV.1 Localisation géographique.....	9
IV.2 Evolution de la superficie.....	9
V. L'opération d'écorçage du pin d'Alep.....	9
VI. Valorisation de l'écorce.....	10

### Chapitre II : Les tannins végétaux

I. Historique et Définition.....	11
II. Les principales sources de tannins	
II.1 Produits alimentaires.....	11
II.2 Végétaux.....	12
III. Caractéristiques physiques des tannins.....	13
IV. Classification des tannins et structure	
IV.1 Tannins hydrolysables.....	13
IV.2 Tannins condensés.....	14
V. Propriétés des tannins	
V.1 Propriétés physico-chimiques.....	14
V.2 Caractérisation des tannins.....	14
V.3 Analyse chimique des tannins.....	15
V.3.1 Analyse Colorimétrique.....	15
V.3.2 Analyse Gravimétrique.....	16

V.3.3	Analyse par Précipitation de protéine .....	17
V.3.4	Analyse Mélangée.....	17
<b>VI.</b>	Extraction des tannins et purification.....	17
<b>VII.</b>	Différentes utilisations des tannins.....	18
<b>VIII.</b>	Facteurs favorisant ou limitant la production commerciale des tannins.....	19
<b><u>Chapitre III :</u></b> Extraction des substances végétales		
<b>I.</b>	Introduction.....	21
<b>II.</b>	Les différents procédés d'extraction solide-liquide.....	22
<b>III.</b>	Influences des différents paramètres sur l'extraction Solide-liquide.....	22
<b>III.1</b>	La température.....	22
<b>III.2</b>	L'agitation du fluide.....	23
<b>III.3</b>	Le taux d'humidité.....	23
<b>III.4</b>	La nature du solvant.....	23
<b>III.5</b>	La durée d'extraction.....	23
<b>III.6</b>	Nature et état du solide et du soluté.....	23
<b>IV.</b>	Technologies des extracteurs solide-liquide	
<b>IV.1</b>	Extracteur à lit fixe ou immobile.....	24
<b>IV.2</b>	Extracteur à lit mobile.....	24
<b>IV.3</b>	Extracteurs à immersion.....	24
<b>IV.4</b>	Extracteurs à agitation à charges dispersées ou en suspension.....	24
<b>V.</b>	Extraction des tannins végétaux	
<b>V.1</b>	Introduction.....	25
<b>V.2</b>	Procédés d'extraction des tannins.....	25
<b>V.3</b>	Influences des différents paramètres sur l'extraction des tannins.....	26
<b>V.3.1</b>	La nature du solvant.....	26
<b>V.3.2</b>	Influence de la température.....	28
<b>V.3.3</b>	Effet de l'agitation .....	29
<b>V.3.4</b>	La durée de l'extraction.....	29
<b>V.4</b>	Différents travaux effectués sur l'extraction des tannins.....	30
<b><u>Chapitre IV :</u></b> Précipitation et purification des tannins		
<b>I.</b>	Précipitation chimique des tannins	
<b>I.1</b>	Introduction.....	32
<b>I.2</b>	Influence des différents paramètres sur la précipitation.....	33
<b>I.3</b>	Précipitation par les protéines	

I.3.1 Introduction .....	34
I.3.2 les liaisons Tannins-Proteines.....	34
I.4 Précipitation des sels de métaux lourds.....	35
<b>II. Purification des tannins par percolation</b>	
II.1 Adsorption sur lit fixe	
II.1.1 Introduction.....	36
II.1.2 Evolution des concentrations en lit fixe.....	37
II.1.3 Efficacité d'un adsorbent.....	37
II.2 Purification des tannins.....	37

## *Partie expérimentale*

### Chapitre V : Extraction des tannins

I. Introduction.....	39
II. Protocole expérimental.....	39
III. Les conditions opératoires d'extraction.....	42
IV. Dosage des tannins	
IV.1 La courbe d'étalonnage.....	42
IV.2 Résultats et discussion.....	43
IV.3 Conclusion .....	43

### Chapitre VI : Récupération des tannins

I. Extraction liquide-liquide des tannins	
I.1 Introduction .....	44
I.2 Détermination des proportions « solution aqueuse/solvant » et du nombre d'étages nécessaires pour une bonne extraction .....	44
II. Récupération des tannins par évaporation de l'acétate d'éthyle	
II.1 Introduction .....	45
II.2 Résultats et discussion.....	45
III. Précipitation des tannins par le cuivre.....	46
IV. Conclusion.....	47

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>49</b>
---------------------------------	-----------

### **Annexes**

# INTRODUCTION GENERALE

Les espèces végétales ont, de tout temps, constitué une richesse pour l'homme. Leurs feuillages, fruits, bois et écorces ont été utilisés pour le chauffage, la cuisson des aliments et comme source d'alimentation.

L'homme a, par la suite, valorisé ces espèces végétales par l'extraction de certaines substances qui ont été essentiellement utilisées à des fins médicinales.

Certaines parties des végétaux dont les écorces, qui recouvrent la partie ligneuse des arbres contiennent des substances appelées « TANNINS » qui ont, depuis des milliers d'années, été utilisés pour le tannage des peaux.

Dans le cadre de la valorisation du pin d'Alep en Algérie et de part son abondance et sa richesse en TANNINS, des études sur l'extraction des tannins ont été menées afin de déterminer les différentes conditions opératoires nécessaires à une extraction optimale. Après extraction et évaporation du solvant, on est généralement en présence d'une solution aqueuse riche en tannins qu'il faudra récupérer.

C'est dans ce contexte que notre travail s'inscrit. Pour cela, différentes méthodes seront exploitées, il s'agit d'essayer de récupérer les tannins par simple évaporation après extraction liquide-liquide ou par précipitation en exploitant leur capacité à précipiter les métaux lourds. Une telle étude n'ayant pas fait encore l'objet de travaux à notre connaissance, nous essayerons, au fil des étapes d'émettre des suggestions afin d'orienter d'éventuels nouveaux travaux.

Dans cette perspective, nous avons axé notre travail sur une partie bibliographique qui portera sur : le pin d'Alep, les tannins végétaux, l'extraction des substances solides et la récupération des tannins. La seconde partie portera sur des essais pratiques concernant l'extraction, le dosage et la récupération des tannins.

# INTRODUCTION GENERAL E

La Matière Végétale

« pind'Alep »

# I LA MATIERE VEGETALE : « LE PIN D'ALEP »

## I. Généralité sur les pins

Du genre (*Pinus*) de la famille des pinacées (conifères) regroupant plus de 100 espèces, les pins sont répartis dans l'hémisphère nord et dans les îles de la sonde. Caractérisés par des feuilles en aiguilles, les écailles des cônes femelles (pomes) sont plus développées que les bractées et sont libres par rapport à elles ; leur extrémité est plane ou dilatée en écusson, leur face dorsale porte deux ovules [1].

Les pins sont généralement des arbres de taille variable, à port conique d'un rouge brun, tout au moins dans leur jeune âge. Leurs branches sont verticillées, leurs bourgeons écailleux, leurs feuilles persistantes de longueurs variant entre 6 et 7 cm, appelées aiguilles, sont réunies par deux, trois, quatre ou cinq dans une même gaine. Cependant une espèce ne possède, par avortement, qu'une seule aiguille dans la gaine.

Les cônes sont généralement formés d'écailles ligneuses imbriquées et souvent en forme d'écusson. Chaque écaille fertile abrite deux graines munies d'une aile plus ou moins développée. La maturation des graines est bi- ou trisannuelle.

Les pins habitent surtout les régions froides et tempérées. Ce sont des arbres sociaux, robustes, avides de lumière. Doués d'un pouvoir de dissémination et craignant la concurrence d'autres espèces, se sont avant tout des occupants de places vides très résistants aux vents grâce à leurs racines profondes et pivotantes qui assurent leurs alimentations par le biais des couches profondes du sol [2,3].

On peut classer les pins selon la réunion de leurs aiguilles dans la même gaine, on distingue:

### 1. Pin à feuilles solitaires

On peut citer le PIN MONOPHYLLA, petit arbre de 4 à 5 m de haut, à aiguilles soudées en une seule, ce qui semble curieux pour un pin. Ces aiguilles sont longues de 2 à 3,5 cm, rigides piquantes, le cône de 3 à 5 cm, et la graine comestible.

## 2. Pins à deux aiguilles réunies dans la même gaine

Parmi les arbres appartenant à cette catégorie on trouve :

- *Pin contorta (pin tortilla)*: Il dépasse rarement les 10m. On le trouve le plus souvent en site venté ou au bord de la mer, il a un port parfois couché. Leurs rameaux et bourgeons sont rougeâtres, les feuilles contournées d'un vert foncé de 5 à 7 cm, le cône de 4 à 6 cm. Chaque écaille porte un mucron saillant.

- *Pin Halepensis Mill (pin d'Alep, pin de Jérusalem)* : Entre 12 à 20 m de hauteur, souvent buissonnant et tortueux en culture. Lorsqu'il forme un arbre, le tronc se dégarnit de la base et la cime est tabulaire. L'écorce est grise claire dans le jeune âge, les aiguilles de 7 à 9 cm, groupées généralement par deux dans la gaine, mais parfois par trois, le cône de 8 à 12 cm, violacé puis rougeâtre. C'est le pin qui supporte le mieux le calcaire, mais il gèle vers -10°C.

- *Pin nigra (pin noir)* : Il atteint 50 m avec un fût droit. L'écorce est rougeâtre, les bourgeons pointus, très résineux, les feuilles de 8 à 15 cm de long, d'un vert plus ou moins foncé, les cônes ovoïdes, solitaires ou groupés par 2 ou 3, de 5 à 8 cm, à écusson saillant. Ce pin a donné de nombreuses formes géographiques difficiles à déterminer.

- *Pin pinaster (pin maritime, pin des landes, pin de corte)* : Il atteint 35 m, l'écorce est crevassée rougeâtre; les bourgeons gros, et les feuilles pouvant atteindre plus de 20 m; elles sont parmi les plus grandes du genre, le cône de 15 à 20 cm à écusson saillant.

Il a été très utilisé pour soutenir les dunes. Très semmé dans les Landes, il fournit de la résine, les entailles ne s'effectuent que sur les arbres de quatre ans au moins. Cette pratique peut durer 150 ans. En massif serré, un arbre peut produire l'équivalent de deux à quatre kilogrammes de térébenthine. C'est un arbre silicicole.

- *Pin sylvestre* : Grand arbre atteignant 40 m. En massifs, sa tige est dénudée; sa cime verticillée devient irrégulière sur les sujets âgés, l'écorce est brune s'exfoliant en fines lamelles rouges orangés, les bourgeons très résineux, les feuilles de 5 à 8 cm, tordues, d'un vert bleuté, le cône de 3 à 8 cm. On le retrouve aux États-Unis, en Europe et en Chine. Couvrant une aire si étendue qu'il est normal qu'il produise de nombreuses formes géographiques. Certaines d'entre elles, appelées races d'élite, habitent les régions septentrionales, comme le pin de Riga, le pin de Laponie, le pin d'Ecosse. D'autres habitent les montagnes, tel que le pin des Vosges et le pin d'Auvergne. Ces pins sont caractérisés par une cime plus étroite, une écorce moins profondément fissurée rappelant une peau de serpent. Les feuilles sont plus courtes et moins bleutées. Les autres sont originaires des plaines de l'Europe comme le pin de Haguenau.

## 3. Pin à trois feuilles réunies dans la même gaine

La gaine peut être caduque ou persistante et s'enrouler en lanière ou non. Dans cette catégorie on trouve:

- *Pin bungeana (pin napoleon)* : C'est un pin qui conserve ses rameaux de la base, son écorce blanchâtre s'exfoliant en plaques comme celle du Platane le rend très joli et curieux. Les feuilles sont raides de 6 à 10 cm, vert clair, les cônes de 6 cm de long, réunis par deux.

Il supporte le calcaire. Quelques exemplaires à Paris dont un au parc Montsouris.

- *Pin canariensis* (*pin des canaries*) : L'écorce est d'un brun rougeâtre. Souvent de petits rameaux feuilles apparaissent sur la tige et les branches. Les feuilles sont fines, longues de 15 à 20 cm, le cône de 10 à 20 cm de long sur quatre à 6 cm de large. Ce pin s'accommode des sols calcaires, médiocres. Il est rustique seulement sur le littoral méditerranéen ou plus au sud.

- *Pin cembroides* (*pin du Mexique*) : D'une hauteur de 5 à 6 m. Buissonnant, ces branches sont étalées, tortueuses, les feuilles de 5 à 6 cm, le cône de 6 cm à écailles peu nombreuses. Il croît sur les plateaux arides du Mexique et du Texas.

- *Pin jeffreyi* : Bel arbre atteignant 50 m sur la côte californienne, ses feuilles sont glauques de 8 à 16 cm, le cône de 15 à 20 cm.

- *Pin sabiniana* : Sa hauteur peut atteindre 25 m. Les rameaux sont gris foncés, les bourgeons allongés résineux, les feuilles longues de 20 à 25 cm, pendantes, réunies par trois mais parfois par quatre, le cône de 15 à 25 cm, écusson saillant avec un gros mucron. Se contente des sols peu profonds.

#### 4. Pins généralement à cinq feuilles réunies dans la même gaine

Cette gaine peut être caduque ou persistante, se diviser en segments ou non. Parmi les pins de cette catégorie on cite :

- *Pin cembra* (*pin cembro, alvier, arolle*) : Dépasse rarement 20 m, l'écorce rougeâtre, les rameaux couverts de poils fauves, les feuilles longues de 5 à 10 cm, fines, bleutées principalement sur la face interne, le cône de 6 à 10 cm, violet avant la maturité; mucron court. Arbre des hautes altitudes qui résiste bien aux vents et au froid.

- *Pin griffithi* (*pin pleureur de l'Himalaya*) : Atteint 30 m, les branches sont étalées, verticillées, le tronc lisse, puis à gerçures avec ampoules résinifères sur les individus âgés, les feuilles très fines de 10 à 15 cm, disposées à l'extrémité des rameaux et plus ou moins retombantes, le cône pendant, de 15 à 25 cm de long sur quatre à 7 cm de large. Il aime les sols frais, profonds; sa croissance y est rapide.

## II. Le pin d'Alep

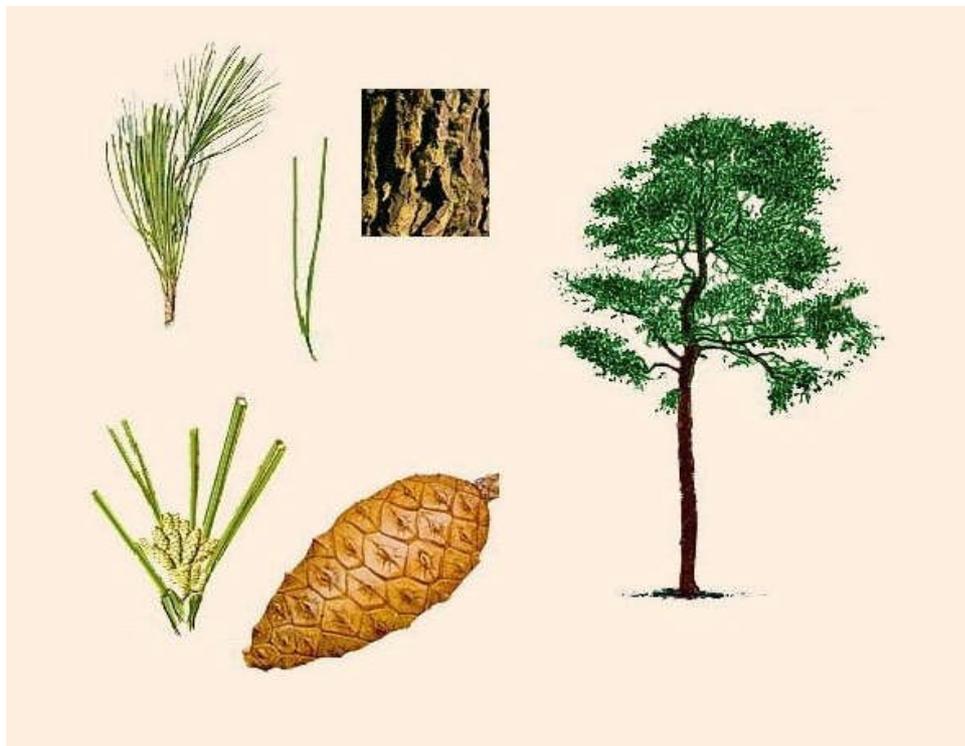
Originaire du bassin méditerranéen. Jeune, son tronc est argenté puis devient crevassé à écorce brun-rouge à l'âge adulte. De 10 à 25 mètres de hauteur il prend avec l'âge un port en parasol.

Le pin d'Alep (figure1) est caractérisé par des feuilles fines, lisses, molles, groupées par 2, longues de 6 à 12 cm, ainsi que par des aiguilles fasciculées par deux, fines de 1mm d'épaisseur environ, souples, de 6 à 15 cm de longueur et de couleur vert clair ou foncé. Leurs fruits sont de gros cônes ovoïdes (8 à 12 cm) d'un brun rouge luisant à pédoncules de 1 à 2 cm, souvent isolés et réfléchis, à écussons aplatis, les graines de ces cônes (6000 graines /Kg), se dispersent dès la troisième année et les cônes secs demeurent ensuite sur l'arbre [6], les cônes de 8 à 12 cm, sont violacés puis rougeâtres ils apparaissent en Mars-Avril. C'est un pin qui supporte le calcaire; mais il gèle vers -10 °C [1].

Il se reproduit par graine lorsque l'arbre a plus de vingt ans. Il donne un bois médiocre utilisé comme bois de construction, de chauffage et pour les cageots. On en tire une térébenthine dite "de Grèce". Les romains l'utilisaient pour construire les trirèmes [4].

Son écorce est utilisée pour le tannage des peaux. Bien que riche en résine, comme tous les conifères, il semble que le Pin d'Alep soit assez résistant à la sécheresse et aux incendies. Ceci est probablement dû au fait qu'il s'agit d'une espèce autochtone, bien adaptée au milieu et donc plus résistante aux maladies.

Contrairement à ce que le nom peut laisser croire cet arbre n'est pas originaire du Moyen-Orient. C'est le naturaliste Linné qui ajouta au nom de l'arbre l'origine de l'échantillon qui fut reçu (d'Alep en Syrie) lors de la classification de la flore qu'il effectua voilà 250 ans.



**Figure 1.1** : Le pin d'Alep

## II.1 Historique

Le pin d'Alep fut décrit pour la première fois par DUHAMEL en 1755 sous le nom de *Pinus hierosolimitana* (*Pinus Hierosolimitana* Duham). En 1768 Miller l'a décrit une deuxième fois sous le nom de *Pinus Halepensis* (*Pinus halepensis* Mill). Plus tard, il fut décrit par différents auteurs dans la région méditerranéenne et a reçu des noms divers avant que les botanistes ne s'accordent sur le nom définitif de *Pinus Halepensis* Mill [5].

En 1962, NAHAL qui a réalisé une étude exhaustive sur le pin d'Alep dans le bassin méditerranéen note que les pins décrits par Miller doivent être d'origines artificielles, les graines furent vraisemblablement importées des pays voisins (Liban, Palestine, Jordanie) [5].

## II.2 Classification [5]

**EMBRANCHEMENT** : Gymnospermes.

**ORDRE** : Coniferales.

**SOUS ORDRE** : Abietals.

**FAMILLE** : Pinacees.

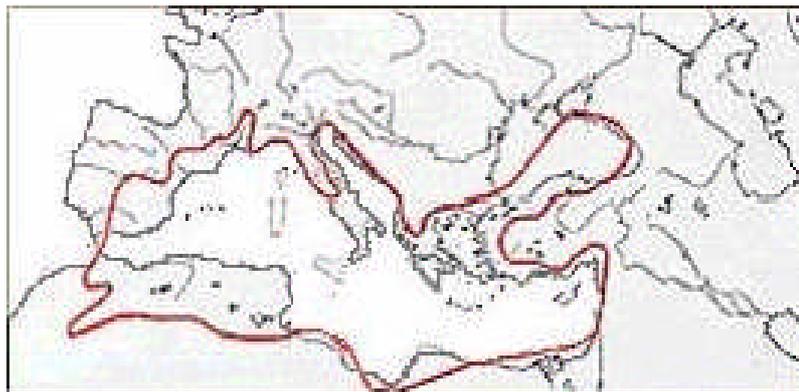
**GENRE** : Pinus.

**SOUS GENRE** : Pinus.

**ESPECE** : Pinus Halepensis.

## II.3 Localisation géographique

Le pin d'Alep occupe de vastes superficies sur les plaines et basses montagnes de la moitié ouest méditerranéennes, on le trouve essentiellement au Maroc, Algérie, Tunisie, Espagne, Italie, Grèce et France comme le montre la **figure 1.2**.



**Figure 1.2** : Localisation géographique du pin d'Alep

## III. Description du pin d'Alep

### III.1 Caractéristiques botanique et forestières [4]

- ✓ **Longévité** : La longévité du Pin d'Alep est estimée à 150 ans avec une moyenne de 100 à 120 ans.
- ✓ **Taille** : Elle peut atteindre 30 m dans les conditions écologiques les plus favorables ; elle dépasse généralement 20 m. En station moyenne, elle atteint 15 à 18 m.
- ✓ **Tronc** : Le tronc est plutôt tortueux, branchu avec une hauteur de fût dépassant rarement 10 m.
- ✓ **Ecorce** : Au début, le pin d'Alep présente une écorce lisse, gris argenté. A l'âge adulte, leur rythidome est plus ou moins gerçuré en écailles minces, larges, aplaties et de couleur rougeâtre. Avec le temps, l'écorce devient fortement crevassée et s'épaissit,

l'épaisseur dépend de la zone géographique et des conditions climatiques ou elle augmente du Nord vers Sud.

L'écorce du pin d'Alep contient une grande quantité de tannin très utilisée par les populations pour le tannage des peaux.

- ✓ **La couronne** : La couronne du pin d'Alep est claire, de couleur verte claire à verte foncée. Les branches sont étalées, les rameaux diffus, grêles, allongés d'abord, vert-clair puis gris clair. À l'âge jeune, la couronne est conique. Le ralentissement du développement de la flèche terminale provoque l'étalement. Cet étalement dépend aussi de la fertilité de la station ; il est beaucoup plus rapide dans les sols superficiels.
- ✓ **Cônes** : Généralement isolés, rarement par paires ou verticillées, pédonculées et réfléchies vers la base du rameau, les graines s'échappent au cours du mois de Juillet, Août de la troisième année d'apparition du cône. Le pin d'Alep fructifie de bonne heure (8 à 12 ans), les graines ne présentent un taux de fertilité convenable et l'arbre une bonne fructification qu'à partir de la vingtième année.
- ✓ **Enracinements** : Le système racinaire et sa nature dépendent de la nature du sol et de sa fertilité. Pivotant dans les sols profonds, l'enracinement est superficiel sur les sols squelettiques. L'arbre profite de la moindre fissure pour enfoncer ses racines et puiser l'eau et les éléments minéraux dont il a besoin.
- ✓ **Bois** : De qualité médiocre l'aubier est blanc jaunâtre, léger, de densité variant entre 0.53 et 0.86 très utilisé en menuiserie et en fabrication de pâte à papier.
- ✓ **Variabilité** : Le pin d'Alep n'est pas une espèce homogène dans toute son aire géographique, il se présente sous des formes se distinguant dans le port, le caractère des cônes et la morphologie des pollens.  
Notons qu'en Algérie la question de la variabilité géographique du pin d'Alep n'a pas fait l'objet d'études approfondies.

### III.2 Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques [7]

Les caractères biologiques du pin d'Alep, ses exigences climatiques et édaphiques sont résumés dans le **tableau I.1**.

PROPRIETE	PARTICULARITE DU PIN D'ALEP
Caractères biologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Taille moyenne 25m</li> <li>• Longévité 120ans</li> </ul>
Altitude	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Au littoral jusqu'à 1400m (Atlas tellien)</li> <li>• 1200-1300 (pin d'Alep continental)</li> <li>• Jusqu'à 1600m (Aurès)</li> <li>• Jusqu'à 1700m (Monts des Ksour)</li> <li>• Jusqu'à 2200m (Saharien)</li> </ul>

Le facteur édaphique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indifférent au sol</li> <li>• Préfère les sols calcaires et mamo-calcaires</li> <li>• Ne supporte pas les sols salés</li> <li>• Dunes littorales fixées</li> </ul>
Climat	<p>Xérophile</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 300 mm (en moyenne, Atlas saharien) à 600mm de pluie/an; (continental tellien : 400mm&lt;p&lt;500mm, continental saharien : p&lt;550mm)</li> <li>• Ne supporte pas une précipitation p&gt;800mm</li> <li>• Semi-aride, parfois plus aride</li> <li>• Subhumide, parfois moins humide</li> <li>• Essence frileuse thermophile (-3°C jusqu'à 7°C)</li> <li>• Thermo méditerranéen (zones littorales, sublittorales, bas versant de l'Atlas tellien)</li> <li>• Méso méditerranéen (en faible altitude)</li> </ul>

**Tableau I.1** : Caractères biologiques, exigences climatiques et édaphiques

#### IV. Le pin d'Alep en Algérie

L'abondance en Algérie des différentes essences forestières en surface varie d'une espèce à une autre, les plus répandues sont : le pin d'Alep et le Chêne liège comme le montre le **tableau 1.2**

Le pin d'Alep est certainement l'essence la plus répandue en Algérie du fait que son centre d'extension est nettement le bassin méditerranéen occidental particulièrement l'Afrique du nord. Il couvre près de 825000 hectares s'étendant essentiellement en Oranie, sur le Tell algérois, l'Atlas saharien et les forêts du littoral [7].

ESSENCES FORESTIERES	SUPERFICIE (hectares)
Le pin d'Alep	825000
Le chêne liège	426000
Le cèdre	4500
Le chêne vert	679000
Le genièvre	279000
Le chêne zeen	12800
Thuya	157000

**Tableau I.2** : Surfaces et essences forestières en Algérie

Si certaines surfaces ont gardées leurs limites forestières, le matériel forestier est dans la plupart des cas grandement endommagé. D'autres surfaces ont totalement disparu par le fait de dégradations et de transformations diverses (incendies, défrichements, parcours, infrastructures routières, urbanisation etc.).

#### IV.1 Localisation géographique

On peut rencontrer le pin d'Alep dans tous les étages bioclimatiques depuis l'humide jusqu'à l'aride supérieur. Mais la grande forêt de pin d'Alep, se trouve principalement dans les zones semi-arides caractérisées par une tranche pluviométrique de 300 à 600 mm [5].

La répartition par régions de la totalité des 852000 hectares est donnée dans le **tableau I.3** :

REGIONS	SUPERFICIE (hectares)	TAUX DE REBOISEMENT (%)	SUPERFICIE DU PIN D'ALEP (hectares)
Algèro-Tunisienne	241000	14 %	154000
Des plateaux constantinois et de l'Aurès	652000	15,9 %	208000
Algéro-Ouarsenienne	420000	19,4 %	170000
Orano-Marocaine	858000	21%	212000
De l'Atlas saharien et des hauts plateaux	324000	63%	108000

**Tableau I.3** : Répartition des ressources forestières en Algérie

#### IV.2 Evolution de la superficie [7]

L'évolution de la superficie du pin d'Alep en Algérie est présentée dans le **tableau I.4** :

Année	1955	1966	1983	1989	1997
Superficie du pin d'Alep (Hectares)	852000	792000	850000	800000	800000

**Tableau I.4** : Evolution de la superficie du pin d'Alep en Algérie

## V. L'opération d'écorçage du pin d'Alep

On récolte l'écorce lorsqu'elle a 2 cm d'épaisseur; elle fournit la scorza rossa ou l'écorce snobar de la région algérienne et tunisienne, souvent celle-ci provient d'autres pins, par exemple, du pinus maritima et du pinus pinea. La portion externe de l'écorce renferme 4 à 5% de tanins, tandis que la partie interne peut en contenir de 15 à 20% [30].

L'écorce se détache le plus facilement à l'époque de la sève (de mai à juillet) moment où même des troncs abattus pendant l'hiver, se laissent peler. Pendant l'écorçage, on ne doit pas déchirer l'écorce, car l'oxygène peut pénétrer à l'intérieur de l'écorce et, sous l'action des enzymes transformer partiellement le produit tannant en phlobaphènes insolubles, qui teintent l'écorce en brun [7].

## VI. Valorisation de l'écorce [7]

Les gros besoins en écorce tannante et les difficultés provoqués par le ramassage a permis de développer un procédé adapté à la récupération des bandes d'écorces en dehors de la période de la sève.

Ces bandes restent, en général, inutilisées et pourrissent dans la forêt. Elles contiennent, à l'origine, autant de principes tannants que l'écorce mère, mais, en raison du séchage difficile sous une forme non appropriée et par temps humide, la valeur de ces écorces est rapidement diminuée par la formation de phlobaphènes.

La conservation de cette écorce peut être obtenue, par sulfitage, étuvage ou par séchage brutal, mais rentable, dans des tambours de séchage. L'écorce de pin devient aussi, pendant les périodes de pénuries, une matière première remarquable pour l'industrie du cuir et des produits tannants.

LESTANNINS  
VEGETAUX

# II

## LES TANINS VEGETAUX

### I. Historique et Définition

Le mot tannin a été utilisé pour la première en 1797 par SEGUIN pour désigner le constituant chimique de la noix de galle qui est capable de transformer la peau fraîche en cuir imputrescible et peu perméable.

En 1987 MOLE et WATERMAN ont défini les tannins comme étant des "produits naturels phénoliques qui peuvent précipiter les protéines à partir de leurs solutions aqueuses." [8].

Plus récemment et pour tenter d'accentuer la multiplicité des caractéristiques des groupements phénoliques des composés phénoliques, le terme poly phénol a été substitué par celui de « tannin » par HASLAM [9]. HAGERMAN quant a elle préfère utiliser le caractère qui distingue les tannins des autres composés phénoliques, elle les définit comme des composés « ayant la capacité de précipiter les protéines » [10].

Les tannins sont des substances extraites de nombreux produits alimentaires et végétaux, on les trouve plus particulièrement dans les écorces ou dans les excroissances provoquées par des piqûres d'insectes. Ces substances de structure variée et de saveur astringente ont la propriété de tanner les peaux en les rendant imputrescibles. Les tannins sont considérés comme étant des polymères végétaux de la classe polyphénolique répondant à la formule brute ( $C_{76}H_{52}O_{45}$ ), ils constituent alors des macromolécules de poids moléculaires compris entre 300 et 5000 et qui peut atteindre même 20 000. Ils se caractérisent par leurs capacités à former des complexes avec les protéines, les alcaloïdes et certains polysaccharides [11].

### II. Les principales sources de tannins

#### II.1 Produits alimentaires

Le tannin est une substance d'origine végétale, présente dans certaines graines de céréales et de légumineuses, ainsi que dans des fourrages. Certains aliments peuvent contenir une quantité

appréciable de tannins qui peut facilement dépasser les 10% (thé, cacao), la teneur en tannins de certains produits alimentaires est donnée par le **tableau II.1**

PRODUIT ALIMENTAIRE	TENEUR EN TANNINS (g/100g ou ml)
Laitue (matière fraîche)	1,5
Céleri (//)	0,55
Persil (//)	0,40
Pêche (//)	0,07 à 0,25
Poire (//)	0,4
Pomme (//)	0,17 à 0,25
Cerise (//)	0,01
Fraise (//)	0,20
Vin blanc	0,025 à 0,031
Vin rouge	0,14 à 0,32
Vin bordeaux	0,15 à 0,44
Vin madère	0,08
Café (poudre)	1,1
Thé (feuille) vert	9,1
Thé noir (feuille)	9,9 à 11,80
Cacao (poudre)	2,50 à 12,15

**Tableau II.1** : Teneur en tanins de divers produits alimentaires [12].

## II.2 Végétaux

Les tannins peuvent exister dans les différents organes des végétaux : racines, écorces, bois, feuilles, fleurs, graines. Cependant, et comme le montre le **tableau II.2**, on note une accumulation des tannins très importante dans certains fruits (vallonnées, trillo...), ainsi que dans les écorces âgées et les tissus d'origine pathologique (galles) [11].

Sources	Teneur moyenne en tannin %
<b>Ecorce</b>	
✓ Chênes.	10,0
✓ Pin et épicéa.	11,3
✓ Saule.	10,7
✓ Mimosa.	35,0
✓ Mangrove.	38,0
<b>Bois</b>	
✓ Quebracho.	20,0
✓ Châtaignier.	9,0
✓ Chênes.	6,3

<b>Fruits</b>	
✓ Vallonnées.	30,0
✓ Trillo.	42,0
✓ Myrobolam.	34,0
✓ Algarobille.	34,0
✓ Dividivi.	41,5
<b>Feuilles</b>	
✓ Sumac.	28,0

**Tableau II.2** : Teneur en tannins de certaines espèces végétales [13].

### III. Caractéristiques physiques des tannins

Les tannins diffèrent des autres substances végétales par leur [14] :

- ✓ **Couleur** : qui va du blanc jaunâtre au brun foncé à la lumière.
- ✓ **Odeur** : légère et caractéristique.
- ✓ **Goût** : amer et astringent.
- ✓ **Solubilité** : Les tannins sont solubles dans l'eau, l'acétone et l'alcool, et non soluble dans le benzène, l'éther ou le chloroforme.
- ✓ **Aspect** : Ils se présentent en morceaux plus ou moins chamois, ou en palettes blanches paraissant cristallisées ou sous forme de pâte ou liquide sirupeux.

### IV. Classification des tannins et structure

#### IV.1 Tannins hydrolysables ou galliques

Ce sont des tannins qui en milieu acide ou en présence d'enzymes se décomposent en substances plus simples et donnent des acides phénoliques (Voir les différents acide-phénols en **annexe1**). Généralement l'acide gallique ou l'acide hexahydroxydiphénique (HHDP) et des polyesters de sucre généralement le glucose [8].

En fonction des substances obtenues après hydrolyse, les tannins hydrolysables sont divisés en deux catégories :

#### a. Les ellagi-tannins :

L'hydrolyse de ces tannins conduit à la formation du « glucose » et de « l'acide HHDP », souvent accompagnée de ces dérivés biogénétiques tel que les acides « chébulique ». On les trouve dans les fruits et dans certains bois de plantes tel que *terminalia chebula* (myrobalans), *les quercus valonea*, *les gousses de caesalpinia coriaria*.

#### b. Les gallo-tannins :

L'hydrolyse de ces tannins conduit à la formation de « l'acide gallique » et du « glucose » dans des proportions de 1/5 à 1/8, ils sont moins répandus que les ellagi-tannins mais ont néanmoins une

importance commerciale plus importante. On les trouve surtout dans les espèces de la famille des *amaridiaceae* (Voir **annexe2**).

#### IV.2 Tannins condensés

Les tannins condensés sont aussi désignés par *catechine* ou *proanthocyaniodines* on les trouve surtout dans les écorces et les bois de mimosa et des arbres de la famille des légumineuses.

Ils diffèrent fondamentalement des tannins galliques et ellagiques par :

- ✓ Leurs structures voisines de celle des flavonoïdes.
- ✓ Absence de sucre dans leur molécule. Non hydrolysables, ils ont, au contraire, tendance à se polymériser pour donner des produits de coloration rouge ou brune, nommés phlobaphènes, insolubles dans beaucoup de solvants.

Ils sont formés de 2 ou plusieurs molécules de flavanne-3-ols (catéchols ou catéchines) ou de flavanne-3,4-diols (leucoanthocyanes ou proanthocyanidols) [11] (voir **annexe3**).

### V. Propriétés des tannins

#### V.1 Propriétés physico-chimique

Les tannins sont des corps généralement amorphes, solubles dans l'eau, les alcools et l'acétone. Ils se dissolvent dans l'eau sous forme de solutions colloïdales, mais leur solubilité varie selon le degré de polymérisation (elle diminue lorsque celui-ci augmente). Ils sont insolubles dans les solvants organiques apolaires. On les extrait donc par des mélanges hydro-alcooliques additionnés ou non d'éther et par l'acétone [11].

Les tannins hydrolysables et les tannins condensés peuvent être distingués sur la base de leur comportement en milieu acide à chaud [8], ils possèdent des propriétés réductrices vis-à-vis des acides phosphotungstique, phosphomolybdique, du ferricyanure ferrique. Ils sont précipités par de nombreux réactifs ; ils précipitent notamment avec :

- ✓ Les sels de métaux lourds : Fer, Plomb, Zinc, Cuivre.
- ✓ Les sels ferriques, on obtient des précipités colorés différemment selon la nature des tanins :
  - Bleu-Noir avec les tannins hydrolysables.
  - Brun-vert avec les tannins condensés.
- ✓ L'eau de chaux, la baryte, le tungstate de sodium et aussi les protéines en général (poudre de peau, gélatine, albumines) et les alcaloïdes (ce qui en fait des contre-poisons efficaces) ;
- ✓ Le réactif de Stiasny ou formol chlorhydrique (tanins catéchiques uniquement).

#### V.2 Caractérisation des tannins

On utilise pour la caractérisation des tannins la capacité de ces derniers à se précipiter avec les sels ferriques. Les tannins galliques et ellagiques donnent des colorations et des précipités bleu-noir tandis que les tannins condensés donnent des précipités brun verdâtre.

- Les tannins galliques donnent une coloration rosée avec l'iodate de potassium (l'acide gallique libre est coloré en orange par ce réactif).

- Les tannins ellagiques sont colorés par l'acide nitreux en milieu acétique (d'abord rose, la coloration vire au pourpre puis au bleu).

- Les tannins condensés sont colorés en rouge par la vanilline chlorhydrique.

Les colorations par le chlorure ferrique et l'acide phosphotungstique sont surtout utilisés pour la détection des tannins à partir des solutions extractives (infusé à 10%) ou après chromatographie sur couche mince ou sur papier. La différenciation entre tannins galliques et tannins catéchiqes est effectuée par addition de réactif de Stiasny [11].

L'analyse des extraits fait appel aux techniques habituelles tel que :

- ✓ CCM sur cellulose ou silice ou on analyse les révélations par examen des fluorescences par UV et par les réactifs *FOLIN-DENIS*, *FOLIN-CIOCALTEU*.
- ✓ HPLC en phase inverse avec solvants alcooliques légèrement acides.

### V.3 Analyse chimique des tannins

La quantité et le type de tannins extraits changent considérablement selon l'espèce végétale, l'étape du développement et les conditions environnementales. En raison de la complexité des tannins, plusieurs méthodes fondées sur leur caractère phénolique ont été développées pour leur quantification. Aucune d'elles, cependant, n'est complètement satisfaisante du fait qu'elles ne différencient pas entre les tannins et les autres composés phénoliques.

Certaines méthodes permettent toutefois une certaine sélectivité, en particulier à l'égard des seuls tannins condensés. Pour nombre d'auteurs, les meilleures méthodes pour détecter et doser les tannins sont celles qui visent à évaluer leur capacité " spécifique " à précipiter les protéines [15].

Les analyses chimiques des tannins peuvent être divisées en :

- Analyse Colorimétrique.
- Analyse Gravimétrique.
- Analyse par Précipitation de protéine.
- Analyse Mélangé.

#### V.3.1 Analyse Colorimétrique [15]

##### ✓ Méthode de Folin-Dennis

La réaction est basée sur la réduction d'acide phosphomolybdique par des phénols en milieu alcalin aqueux, la méthode détermine les groupes phénoliques libres totaux et est donc une méthode pour déterminer les composés phénoliques solubles totaux qu'ils soient hydrolysables ou condensés.

Le problème de cette méthode est qu'elle ne différencie pas entre les tannins et beaucoup d'autres composés phénoliques qui ne sont pas des tannins. Des composés d'intervention tels que l'acide ascorbique, tyrosine et probablement glucose sont également mesurés.

##### ✓ Analyse par vanilline-HCl

Utilisée pour analyser les tannins condensés, la vanilline réagit avec un anneau méta substitué des flavanols pour former un chromophore; le nombre de flavanols est proportionnel à l'absorbance

de la solution. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle utilise la catéchine comme norme, Ce monomère donne une densité optique maximum menant à la sous-estimation de grands polymères.

✓ **Analyse par butanol- HCl**

La méthode implique la dépolymérisation catalysée par HCl des tannins condensés dans le butanol pour rapporter un produit rouge d'anthocyanidine qui peut être détecté spectrophotométriquement. L'inconvénient de cette méthode c'est que des polymères de tannins sont fondus dans des dimères ou des trimères ce qui mène à une sous-estimation.

Cette méthode ne permet d'analyser que les tannins condensés, combinée avec l'analyse par vanilline, elle peut nous renseigner sur le degré de polymérisation des tannins condensés. Ainsi le butanol mesure tout le nombre de résidus de flavanoïde présent dans l'échantillon tandis que l'analyse de vanilline mesure le nombre de molécules.

✓ **Analyse de rhodanine**

Cette méthode est utilisée pour analyser les gallo-tannins qui appartiennent à la catégorie des tannins hydrolysables, L'échantillon est soumis à l'hydrolyse pour libérer l'acide gallique. La réaction entre l'acide gallique et la rhodanine produit une couleur intense qui est mesurée spectrophotométriquement.

✓ **Analyse de Wilson et de Hagerman**

Cette méthode est utilisée pour analyser les ellagi-tannins qui appartiennent à la catégorie des tannins hydrolysables, cette fois l'échantillon est soumis à l'hydrolyse pour libérer l'acide ellagique. La réaction entre l'acide ellagique et le nitrite de sodium produit une solution colorée qui est mesurée spectrophotométriquement.

### V.3.2 Analyse Gravimétrique [15]

✓ **Méthode gravimétrique avec du ytterbium (Reed et col, 1985)**

Cette méthode permet d'analyser seulement les tannins solubles elle est basée sur la capacité de l'ytterbium trivalent de précipiter sélectivement des polyphénols, son avantage est que le précipité peut être facilement dissous avec de l'acide oxalique pour rapporter une solution polyphénolique et Yb-oxalate insoluble. La solution peut être employée pour davantage d'analyses (analyse chromatographie, études colorimétriques d'inhibition). Elle pose cependant un problème de répétabilité avec des concentrations faibles en tannins.

✓ **Méthode gravimétrique avec PVP (Makkar et autres, 1995)**

Cette méthode permet d'analyser seulement les tannins solubles, le PVP (polyvinylpyrrolidone) lie les tannins de manière irréversible. Cette méthode n'est pas très sensible et ne tend pas à sous-estimer des tannins.

✓ **Méthode gravimétrique basée sur le système détersif (Horvarth et coll, 1981)**

Elle inclut les tannins solubles et insolubles, cette méthode mesure le résidu acide-détersif NAD du NDF (Neutral detergent fiber) et le résidu neutre-détersif du radiogoniomètre automatique. La

différence NAD est employée pour estimer des tannins. Cette valeur a été avec succès employée dans l'équation summative de Van Soest pour estimer la fraction des aliments non digestibles qui est due à l'action des tannins. L'inconvénient de cette méthode est que beaucoup de tannins solubles ne sont pas mesurés.

### V.3.3 Analyse par précipitation de protéine [15]

#### ✓ Analyse radiale de diffusion (Hagerman, 1987)

Cette méthode dépend de la formation des complexes entre les tannins et l'albumine de sérum de bœuf. Des extraits riches en tannins sont placés dans un agar, en rajoutant de l'albumine un précipité se forme sous la forme d'un cercle opaque. Le diamètre du cercle sera alors proportionnel à la quantité de tannins dans l'extrait. Des normes appropriées sont nécessaires pour estimer la quantité de tannins elles sont généralement établies à partir de l'acide tannique et les résultats sont exprimés en équivalents acides tanniques. Cette méthode permet la détermination d'un grand nombre d'échantillons avec les équipements limités de laboratoire.

### V.3.4 Analyse Mélangé [15]

#### ✓ Méthode de Giner-Chavez, 1996

C'est une méthode pour les tannins condensés qui combine quelques méthodes précédentes afin d'essayer d'éliminer leurs problèmes principaux et réduire le temps exigé pour l'analyse.

La méthode se compose en :

- L'extraction des tannins en utilisant l'acétone aqueuse (méthode traditionnelle)
- Isolement des tannins condensés en utilisant l'ytterbium trivalent pour l'utiliser comme échantillon de référence.
- Analyse des tannins condensés en utilisant la méthode butanol-HCl.

L'innovation principale dans cette méthode est qu'au lieu d'employer un échantillon externe comme le québracho (comme suggéré pour l'analyse au butanol), des échantillons internes sont employés en utilisant des tannins de la même plante. Car l'absorption change avec l'espèce végétale en raison de la grande variété de types de tannins actuels dans la nature.

## VI. Extraction des tannins et purification

L'extraction des tannins peut être faite par des mélanges « eau-acétone » ou « eau-méthanol », on préfère éviter en général le méthanol car il provoque la méthanolyse des depsides et des galliques. La proportion eau-acétone dépendra du végétal utilisé ainsi que des conditions opératoires.

Un rendement maximal est obtenu avec des tissus frais ou conservés par congélation ou lyophilisation car, une partie des tannins est irréversiblement combinée à d'autres polymères.

L'obtention de tannins purs nécessite le recours à des techniques chromatographiques appropriées, le plus souvent ce sont des chromatographies d'exclusion sur gel suivies de chromatographies en phase inverse, toujours en milieu hydro-alcoolique ou hydro-alcool-acétonique [8].

D'autres méthodes de purification sont proposées par HAGERMAN [10], telles que l'adsorption par le Sephadex LH-20, ou leur précipitation sélective par l'ytterbium [16].

## VII. Différentes utilisation des tannins

L'utilisation des tannins s'inscrit dans la logique d'une nouvelle initiative appelée "l'option de ZERI" qui discute de l'utilisation des déchets d'un système en tant que matières premières dans un autre système [17].

Actuellement, la principale utilisation des tannins reste le tannage des cuirs qui grâce à leurs propriétés de se lier aux protéines rendent les peaux imputrescibles et peu perméables. Plusieurs autres propriétés ont été trouvées telles que : **l'astringence, propriétés antimicrobiennes, antivirales, hypoglycémiantes, bons contre-poisons des alcaloïdes et des métaux lourds ainsi qu'une capacité à inhiber les enzymes [11]** (voir annexe4).

Leurs domaines d'emplois sont donc divers et nombreux et peuvent jouer un rôle environnemental important en se substituant à un certain nombre de produits polluants ou issus d'industries polluantes.

- **En pharmacie**, on les utilise pour leur action astringente, comme anti-diarrhéiques, vasoconstricteurs (veines et petits vaisseaux) et hémostatiques, mais surtout comme protecteurs veineux dans le traitement des varices et hémorroïdes.
- **Dans l'industrie**, ils sont largement employés, dans l'industrie des vernis et peintures. Ainsi divers produits fabriqués à partir du tannin ont été mis au point et brevetés notamment [18] :
  - **Un apprêt anticorrosion** : Ce produit sert à traiter les surfaces d'acier rouillées avant l'application des peintures ; de telles surfaces devraient auparavant être nettoyées par des moyens mécaniques ou chimiques.
  - **Convertisseur de rouille** : Il transforme l'acier oxydé en une surface lisse et scellée. Les essais ont révélé que le convertisseur de rouille au tannin de pin fonctionnait mieux que les convertisseurs commerciaux.
  - **Colles à bois** : le tannin extrait est ajouté aux colles utilisées pour lier les copeaux de bois dans la production de panneaux de particules pour la construction, ils peuvent aussi remplacer le phénol et le résorcinol issu de l'industrie pétrochimique.
  - **Antirouille** : le tannin est ajouté à l'huile minérale pour protéger l'acier laminé à froid contre la corrosion durant le transport et l'entreposage.
  - **Encre** : en les faisant réagir avec les sels ferriques.
  - **Coagulation du caoutchouc**.
  - **Clarification des vins et des bières**.

Notons que les tannins peuvent avoir un effet antinutritionnel en formant des complexes avec des protéines et des enzymes digestives qui causent une réduction des valeurs nutritives des aliments.

## VIII. Facteurs favorisant ou limitant la production commerciale des tannins

Le potentiel commercial d'un procédé pour la production des tannins d'écorce de pin dépendra de plusieurs facteurs comprenant la disponibilité de la ressource d'écorce, le développement des techniques de traitement, la qualité du tannin produit, la taille du marché, coût de production, et les soucis environnementaux.

Plusieurs caractéristiques des tannins déjà exposés précédemment peuvent favoriser leurs exploitations à l'échelle industrielle, on prendra comme exemple l'industrie des colles à bois.

Les facteurs favorisant la production commerciale sont :

- Les tannins peuvent remplacer le phénol et le résorcinol, et peuvent aussi réduire les émissions d'aldéhydes libres.
- Les tannins ont une bonne "image" environnementale comparés à d'autres adhésifs phénoliques. Des règlements stricts ont été promulgués pour diminuer la proportion du phénol synthétique dans les rejets des usines. Ajouté à cela des soucis environnementaux liés aux émissions de formaldéhyde par des produits collés avec de tels adhésifs.
- Il y a un potentiel important pour une demande accrue de l'utilisation des produits en bois collés, il faudra y faire face en diversifiant les ressources, et penser plus particulièrement aux ressources renouvelables.
- Un développement considérable a été réalisé pour ce qui est de la formulation d'adhésif, des technologies ont aussi été sensiblement améliorées pour la production et l'utilisation des tannins.

Les problèmes limitant la production commerciale des tannins d'écorce de pin sont :

- Pour réaliser des rendements élevés de production et avoir en même temps la qualité appropriée pour leurs usages en tant qu'adhésifs en bois, le coût est important à cause de la technologie employée.
- Les propriétés variables de tannin provoquées par la variabilité des sources d'écorce rendent nécessaire le développement de différents systèmes de production d'adhésifs conforme à chaque type de tannin produit.
- Des difficultés plus techniques sont impliquées en remplaçant le résorcinol avec des tannins d'écorce de pin qu'avec des tannins d'acacia, ainsi plus de recherche est exigée pour développer des systèmes améliorés pour la production d'adhésifs de tannin d'écorce de pin aux prix concurrentiels.

A cause du faible coût des phénols et le fait que la technologie d'utilisation du phénol pour les adhésifs en bois est mûre, les tannins ont peu de chance de remplacer ces derniers dans la fabrication des colles à bois, par contre, ils peuvent facilement remplacer le résorcinol du fait de son prix élevé sur le marché.

Néanmoins, les tannins peuvent remplacer les phénols en cas d'augmentation de leurs prix causé par des prix élevés de pétrole ou par la promulgation de lois restrictives qui limiteraient l'emploi des phénols notamment dans les produits où il y a un contact humain permanent [17].

**EXTRACTION DES  
SUBSTANCES VÉGÉTALES**

# III

## EXTRACTION DES SUBSTANCES VEGETALES

### I. Introduction

L'extraction des substances végétales nécessite dans la plus part du temps la mise en oeuvre d'une extraction solide-liquide qui est une opération d'échange ou de transfert de matière entre une phase solide contenant la substance végétale à extraire appelée « soluté » et une phase liquide contenant le solvant d'extraction.

Dans le cas typique de l'extraction des matières végétales, le soluté est localisé dans les cellules végétales qui généralement sont à parois très peu perméables.

L'extraction de ces matières par solvants, est un processus assez complexe, basé sur le phénomène de transfert de matière où le solvant pénètre en premier lieu dans la cellule (solide), son rôle est de dissoudre le soluté s'y trouvant.

Après la dissolution du soluté dans le solvant, ce dernier se trouve saturé en soluté ce qui va provoquer par diffusion un transfert de matière du soluté vers le solvant non saturé.

On peut résumer ce processus en quatre étapes qui sont :

1. Pénétration du solvant dans le solide.
2. Dissolution du soluté dans le solvant.
3. Transfert de la matière extraite à travers les membranes cellulaires.
4. Diffusion de la matière extraite de la surface du végétal vers le solvant non saturé.

Les solvants utilisés sont généralement de nature organique, ils peuvent être pur ou mélangés (eau-acetone ; eau-methanol...) [19].

L'extraction par solvant reste l'une des méthodes les plus utilisées dans les différentes industries qui font appel à des matières premières de nature végétale, on peut citer :

- ✓ **L'industrie agro-alimentaire** : Extraction du sucre à partir de la canne à sucre ou de la betterave sucrière, extraction de l'huile à partir du tournesol.
- ✓ **L'industrie pharmaceutique** : Extraction des vitamines à partir des différents fruits, des antibiotiques et des alcaloïdes à partir des plantes.

- ✓ **L'industrie des parfums** : Extraction des huiles essentielles à partir des plantes, fleurs et racines.

## II. Les différents procédés d'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide regroupe plusieurs méthodes différentes. Cette diversité de méthodes, a été induite par plusieurs facteurs dont, la variété de matières premières, l'utilisation industrielle des extraits ainsi que les conditions de mise en contact entre les deux phases, on peut citer [17] :

- ✓ **La lixiviation ou lessivage** : Elle s'applique essentiellement à l'hydrométallurgie. Le solide (minéral), finement divisé, est mis en contact avec une liqueur d'attaque, chaude ou froide, qui solubilise le soluté.
- ✓ **La percolation** : Cette méthode consiste à laisser couler le solvant chaud sur un lit de solide finement divisé afin de dissoudre les composants solubles qui y sont contenus.
- ✓ **La décoction** : C'est l'opération dans laquelle le solide est mis à bouillir dans un liquide en vue d'extraire les parties solubles.
- ✓ **L'infusion** : C'est la mise en suspension d'un solide dans un liquide chaud ou l'arrosage du solide par ce liquide, afin de dissoudre les constituants utiles, suivie du refroidissement du mélange.
- ✓ **La macération** : C'est la mise en contact plus ou moins prolongé à froid d'un solide dans un solvant en vue d'extraire les parties solubles.
- ✓ **La digestion** : C'est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie.
- ✓ **L'élution** : Elle consiste à enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant. C'est l'opération complémentaire à la fixation dans les opérations d'échange d'ions. Elle est fréquemment employée dans les méthodes d'analyse (chromatographie).

## III. Influences des différents paramètres sur l'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide par solvant peut être influencée par plusieurs facteurs qui sont [20] :

### III.1 La température :

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusion du soluté, ainsi que la diminution de la viscosité de la solution ce qui facilite le transfert de matière. Elle est limitée par le risque d'extraire des composés nuisibles, et par le risque de dégradation thermique du soluté.

### III.2 L'agitation du fluide

L'agitation du solvant au contact du solide permet le maintien des particules en suspension et assure l'homogénéité du milieu, elle a généralement un effet favorable sur l'opération. Notons qu'une forte agitation peut provoquer une diminution de la granulométrie des graines de solide utilisé, ce qui peut influencer négativement le taux de rendement.

### III.3 Le taux d'humidité

Généralement, l'humidité influe négativement sur le rendement dans le cas d'utilisation des solvants hydrophobes qui peuvent pénétrer dans la cellule pour extraire les produits.

### III.4 La nature du solvant

Le choix du solvant repose sur plusieurs paramètres :

- a. Sélectivité.
- b. Température d'ébullition peu élevée pour diminuer le temps de distillation et éviter d'exposer les substances extraites à des températures qui entraînent sa dégradation.
- c. Inertie chimique pour éviter des réactions chimiques avec les constituants de la substance extraite.
- d. Grande capacité de dissolution.
- e. Faible viscosité.
- f. Sécurité de manipulation (point d'éclair, inflammabilité, toxicité).
- g. Prix du solvant et possibilité de recyclage.

### III.5 La durée d'extraction

Il est conseillé d'arrêter l'extraction à l'instant où le rendement en produit de meilleure qualité soit maximum, on évitera ainsi l'extraction de composés indésirables.

### III.6 Nature et état du solide et du soluté

Plus la matière est divisée plus la surface d'échange est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit. La fragmentation fine s'impose lorsque le soluté est occlus dans un réseau d'inerte, mais une grande finesse du solide peut devenir un inconvénient quoique la division ne soit pas toujours une règle générale.

## IV. Technologies des extracteurs solide-liquide

La diversité des matières premières traitées en extraction solide-liquide nous oblige à employer des techniques très variées, on peut citer l'extraction à étage unique, à co-courant ou à contre courant.

Cependant, d'autres considérations interviennent dans la technologie de mise en œuvre d'une extraction solide-liquide : on distingue ainsi les processus continus ou discontinus, avec la phase solide en lit fixe, mobile ou dispersée, les différents appareils d'extractions sont les suivants : [20]

#### IV.1 Extracteur à lit fixe ou immobile :

Dans cette catégorie, les appareils sont constitués par des récipients ouverts ou fermés munis en leur base d'un dispositif d'égouttage supportant le lit de solide (tôle perforée, toile métallique, barres transversales). Des orifices sont prévus pour l'arrivée du solvant, la sortie de la solution, le chargement et le déchargement du solide. Ils ne sont employés que dans le cas où l'extraction est facile et selon la méthode à étage unique ou à étages multiples.

On distingue deux types :

- ✓ **Extracteurs ouverts** : utilisés en extraction à l'eau et à basses températures. L'extraction se fait par percolation ou immersion complète.
- ✓ **Extracteurs fermés** : utilisés pour le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants chauds en phase liquide ou partiellement vaporisés, sous pression ou non, c'est le cas du SOXHLET.

#### IV.2 Extracteur à lit mobile :

Ce sont des appareils automatiques constitués par un système de convoyage entraîné mécaniquement, supportant les charges de solides, afin de pouvoir réaliser une extraction continue à étages multiples.

Ces extracteurs sont complexes et leur construction demande l'emploi d'une machinerie perfectionnée pour automatiser le mouvement des solides et des liquides.

On distingue quatre types :

- ✓ Extracteurs à compartiments mobiles.
- ✓ Extracteurs à paniers mobiles.
- ✓ Extracteurs à chaîne de convoyage.
- ✓ Extracteurs à bande transporteuse.

#### IV.3 Extracteurs à immersion :

Ce sont des appareils dans lesquels la charge contenant beaucoup de fines particules (que les appareils à percolation auraient des difficultés à traiter) sont immergées dans le solvant. Ils sont plus ou moins sensibles aux conditions de préparation du solide que les appareils précédents.

#### IV.4 Extracteurs à agitation à charges dispersées ou en suspension :

Les appareils de cette catégorie sont des mélangeurs dans lesquels le solide et le solvant sont mis en contact intime par agitation mécanique ou pneumatique. Ils sont utilisés pour l'extraction de particules de toutes tailles en discontinu et en continu.

On distingue deux types :

- ✓ Extracteur à simple agitation.
- ✓ Extracteurs à agitation multiple et à charge dispersée ou en suspension.

## V. Extraction des tannins végétaux

### V.I Introduction.

Les solutions de tannins ont été dans les premiers temps extraites grâce à leur réactivité avec d'autres composés, elles étaient connues pour :

- ※ Précipiter les alcaloïdes (sulfate de cinchonine),
- ※ Complexer les ions des métaux lourds,
- ※ Réduire le  $\text{KMnO}_4$ ,
- ※ Former des chélates bleus violacés avec le  $\text{FeCl}_3$  (préparation des encres).
- ※ Précipitation des protéines salivaires et des glycoprotéines buccales.

Le test le plus courant pour la recherche des tannins était basé sur la précipitation des solutions aqueuses de gélatine à 0.5% [21].

Comme déjà indiqué, les tannins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. On les extrait donc par des mélanges hydro alcooliques additionnés ou non d'éther et par l'acétone [22].

### V.2 Procédés d'extraction des tannins

Les opérations classiques d'extraction des tannins étaient effectuées selon des procédés en batch, qui nécessitent des quantités importantes de solvant ce qui rend leurs exploitations très coûteuses, on peut citer entre autres [23] :

\* **Extraction dans des cuves** : les écorces sont mises en contact avec de l'eau dans une cuve et chauffées avec de la vapeur tout en étant agitées. La solution obtenue est concentrée dans un évaporateur. Ce procédé a l'avantage d'extraire la plupart des tannins à basse température en évitant de foncer la couleur de la solution ainsi que la détérioration des tannins.

Cette méthode est toujours réalisée en pratique avec une succession de six cuves. On peut alors réaliser une extraction continue à contre-courant avec décantation dans chaque bac. Les résidus de l'écorce après extraction peuvent être utilisés comme combustible.

\* **Extraction dans une série de bidons tournés** : une cascade de bidons est utilisée comme extracteur et l'agitation est provoquée par la rotation de ces bidons. La procédure est tout à fait identique à l'extraction dans des cuves, c'est-à-dire que la solution passe d'un bidon à l'autre.

\* **Extraction sous pression** : cette méthode nous permet d'obtenir la plus grande quantité d'extrait total ; cependant, elle présente l'inconvénient majeur de décomposer le tannin. On obtient aussi un produit de couleur plus foncée et une grande quantité de produits parasites.

\* **Extraction sous vide** : cette fois le produit obtenu n'est pas décomposé. Cette méthode est très efficace. HOUGH (1919), en travaillant avec l'écorce de mimosa à 32°C (90 l d'eau et 25 kg d'écorce) a trouvé que 75% de tannins avaient été extrait.

Par la suite, plusieurs procédés d'extraction des tannins ont été développés, avec des installations ne contenant pas d'éléments en fer puisque ce métal réagit avec le tannin.

Les appareils sont, en général, en bois ou en béton avec des liaisons et des conduites d'aménée en cuivre.

### V.3 Influence des différents paramètres sur l'extraction des tannins

#### V.3.1 La nature du solvant

Plusieurs études exhaustives ont été mené pour déterminer quel était le meilleur solvant à employer pour l'extraction des tannins. Nous exposerons brièvement les principaux résultats obtenus.

- ✓ JULKUNEN-TIITO trouve, suite aux essais de différents solvants, que le méthanol à 80% donne le meilleur rendement. Les résultats par ordre décroissant sont comme suit :
  - Méthanol à 80%.
  - Eau distillée, 0,2M NaCl.
  - diéthyl éther [24].
- ✓ NACZK, SHAHIDI et SULLIVAN procèdent à l'extraction des tannins en testant plusieurs solvants ; le méthanol, l'acétone, le N,N-dimethyl formamide, ainsi que leurs combinaisons avec de l'eau ou de l'HCl concentré. Ils ont trouvé que l'utilisation de solvants purs était sans efficacité pour l'extraction des phénols et particulièrement des tannins. Cependant, comme le soulignent-ils, l'addition de l'eau augmente cette efficacité [25].
- ✓ MAKKAR et BEKKER notent que les tannins sont généralement extraits en utilisant des solutions organiques comme solvants, généralement le méthanol ou l'acétone. La présence de concentrations différentes de méthanol dans l'échantillon contenant les catéchines ou les tannins n'altère pas les cinétiques de leur réaction ; mais l'absorbance en dépendait; plus il y a du méthanol, plus l'absorbance est grande. Comme ils le rapportent, en présence d'acétone, la durée de la réaction pour les catéchines et les tannins est différente, elle dépend de la concentration en acétone et de la température de la réaction [26].

Pour ce qui est de l'extraction des tannins de l'écorce du pin d'Alep, LOUCIF [27] à mené une série d'expériences ou 5 g de végétales broyées ont été mis en contacte avec différents solvants à une température de 60°C et une vitesse d'agitation de 900 tr/min pour une durée de 100mn.

Dans la première série d'expériences l'étude a concerné l'eau afin de déterminer laquelle de l'eau distillée, de l'eau de pluie ou du robinet était la plus performante, les résultats sont exposés dans le **tableau V.1** :

ESSAIS	SOLVANTS	RENDEMENT (%)
1	Eau du robinet	8,37
2	Eau de pluie.	16,69
3	Eau distillée.	18,09

**Tableau V.1 :** Rendement en tannins extrait par l'eau.

Il a été constaté que le rendement était très faible en utilisant l'eau du robinet, ceci étant dû à la présence de sel dans cette dernière ce qui provoque de manière irréversible l'oxydation ou la précipitation des tannins. En plus des sels, d'autres constituants existants dans l'eau peuvent influencer sur la qualité du tannin extrait. C'est ce qui a été prouvé par G. SRISUWAN [28], ou de l'eau contenant du fer a donné un extrait de couleur bleue noirâtre peu adapté aux besoins ultérieurs.

Pour éviter toute présence de constituants qui risquerait d'altérer la qualité du tannin extrait, l'eau distillée a été choisie comme solvant.

Dans la deuxième série d'expériences, l'eau distillée a été associée à différents solvants polaires. Les essais se sont déroulés dans les mêmes conditions que celles de la première série et le rapport a été fixé à 25% eau - 75% solvant. Les résultats sont donnés par le **tableau V.2 :**

ESSAIS	SOLVANTS + EAU DISTI	RENDEMENT (%)
1	Acétate d'éthyle	4,78
2	N, N diméthyl formamide	21,06
3	Acétone	25,63
4	Diéthyl éther	4,91

**Tableau V.2 :** Rendement en tannin extrait par différents solvants polaires.

L'acétate d'éthyle et le diéthyl éther ont donné des rendements très faibles, reste que le diéthyl éther comme mentionné par R.Julkunen - Tiitto [24] dans leurs travaux est très utilisé pour extraire les acides phénoliques à haut poids moléculaire.

Le N, N-diméthyl formamide comme l'acétone donnent de bons résultats, toutefois on évitera le N, N-diméthyl formamide car il peut décomposer les glucides. Pour cela, il a été conclu qu'un mélange eau 25% - acétone 75% est le meilleur solvant pour extraire les tannins de l'écorce de pin d'Alep.

### V.3.2 Influence de la température

Des travaux effectués par CHAVAN et ses collaborateurs ont démontré qu'en trempant des graines dans de l'eau distillée à 30 °C le rendement atteint est de 31% pendant 24 h. Une fois trempés à 100°C, on obtient le même rendement mais pendant une durée de temps égale à 20mn.

De la même manière et en ajoutant de l'hydroxyde de sodium à une concentration de 0,05 M le rendement a atteint 84 % de tannin pour une température de 30°C pendant une durée de 24 h. Lorsque l'extraction s'est déroulée à 100°C, le temps nécessaire à l'obtention du même rendement était de 20mn. Ainsi, l'extraction à haute température augmente le rendement, il faut toutefois faire attention à ne pas utiliser des températures trop élevées au risque de dégrader les tannins et pour éviter des pertes importantes de solvant par évaporation [23].

La température optimale d'extraction varie selon la nature du végétal et l'organe du végétal utilisé (écorce, fruits, racines...), ainsi pour quelques arbres les températures optimales d'extraction sont données par le **tableau V.3**: [13]

	Température d'extraction (°C)		Température d'extraction (°C)
Ecorce de chêne	90-100	Bois de châtaignier	100-120
Bois d'épicéa	90-100	Bois de quebracho	100-120
Ecorce de saule	90-100	Sumac	50-60
Ecorce de bouleau	90	Algarobille	90-100
Ecorce de hemlock	90-100	Badane	60-80
Ecorce de mimosa	70-80	Vallonées	90-100
Ecorce de mangrove	80-90	Trillo	60-80
Bois de chêne	100-120	Myrobolam	80-90

**Tableau V.3:** Température d'extraction en °C des différents matériaux tannants.

Pour ce qui est de l'extraction des tannins à partir de l'écorce du pin d'Alep, des travaux ont été effectués par LOUCIF [27] ou une série d'essais contenant chacun 5 g de matière végétale broyée ont été mis en contact avec 100ml de solvant (75 ml acétone /25 ml eau) avec une vitesse d'agitation maintenue à 900 tr/min, la variation de la température a donné les rendements présentés dans le **tableau V.4** :

Essais	Température (°c)	Rendement (%)
1	40	26,20
2	50	25,70
3	60	26,06
4	70	23,23
5	75	21,99

**Tableau V.4 :** Influence de la température sur le rendement de l'écorce de pin d'alep.

Il a été constaté que le rendement pour ce qui est de ces expériences varie peut avec la température malgré le fait que cette dernière permet l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité de la substance à extraire, ainsi qu'une diminution de la viscosité du solvant ce qui facilite son mouvement à l'intérieur du solide.

En effet, à partir de 60°C une diminution du rendement a été constatée due à la décomposition de certains produits phénoliques (tannins condensés) ou à leurs combinaisons à d'autres substances extraites de l'écorce.

Dans ces mêmes travaux, une optimisation de l'extraction en prenant en considération l'hydromodule ainsi que la granulométrie a montré que le rendement était maximal pour une température de 45°C [27].

### V.3.3 Effet de l'agitation

L'agitation des particules dans le solvant permet leur maintien en suspension et l'homogénéité du milieu. Son effet est souvent favorable sur l'opération d'extraction.

Pour ce qui est de l'influence de l'agitation sur l'extraction des tannins de l'écorce du pin d'Alep et toujours selon les travaux de LOUCIF [27], Une étude qui consiste à faire varier la vitesse d'agitation a été menée, 5 g de végétale ont été broyée mis en contact avec 100 ml de solvant (25 ml eau ; 75 ml acétone) à la même température et pour la même durée d'extraction. Les résultats sont donnés par **tableauV.5** :

ESSAIS	VITESSE (tr/min)	RENDEMENT (%)
1	500	20,88
2	700	21,68
3	900	25,64
4	1000	25,84
5	1100	25,75

**TableauV.5 :** Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en tannin.

Ces études ont démontré que la vitesse d'agitation influe faiblement sur le rendement d'extraction des tannins de l'écorce du pin d'Alep et ce jusqu'à atteindre une limite où l'effet de l'agitation devient quasi négligeable. En effet, on remarque qu'au delà de 900 tr/min il n'y pas une grande variation du rendement.

### V.3.4 la durée de l'extraction

La durée de l'extraction varie selon la nature du végétale et les conditions opératoires (Température, solvant, agitation), elle peut être comprise entre 20 mn et 24 h. Cependant, plusieurs phénols tendent à s'oxyder facilement durant la préparation de l'échantillon et lors de la phase d'extraction, ce qui diminue la teneur en tannin du produit final. Quelque fois l'addition d'agents convenables de réduction aux solvants d'extraction favorise une augmentation du rendement des composés phénoliques [29].

Pour l'extraction des tannins de l'écorce du pin d'Alep, la cinétique a été évaluée par LOUCIF dans des conditions opératoires qui correspondent après modélisation à un rendement maximal (essai IV.15) [27]. Les résultats sont donnés par le **tableau V.6** :

Temps (min)	2	60	80	100	120	180	190	240
Rapport massique	0,8213	0,8239	0,8265	0,8863	0,9999	0,9999	1	1

**Tableau V.6 :** évolution du rapport massique au cours du temps.

On observe une rapide évolution du rendement en début d'extraction, elle est plus lente par la suite. La progression rapide du rendement au début est probablement due à la diffusion des tannins à faible poids moléculaire. Quant au ralentissement du rendement il serait sans doute dû à la lente diffusion des particules à haut poids moléculaire. Après un certain temps la progression du rendement devient quasi négligeable, il correspond dans notre cas à 120mn.

#### V.4 Différents travaux effectués sur l'extraction des tannins

Les principaux travaux effectués sont résumés dans le **tableau V.7**:

Matière végétale	Solvant utilisé	Soluté	Méthode d'analyse	Objectif
La graine de Sorghum [30]	95 % éthanol	Tannin condensé	Chromatographie sur couche mince	<ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Isolation</li> <li>⊗ fractionnement</li> <li>⊗ caractérisation</li> </ul>
Feuilles du saule [31]	Plusieurs	Tannin condensé	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chromatographie Gazeuse</li> <li>• Méthode Folin-Ciocalteu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Effet du séchage</li> <li>⊗ Temps d'extraction</li> <li>⊗ Effet du solvant</li> </ul>
Feuilles de dicotyledon [32]	Acétone eau (7:3, v/v)	Phénols solubles + Tanins	Détermination gravimétrique par précipitation du Trivalent Ytterbium	Détermination gravimétrique par précipitation des protéines
Robinia pseudo acacia-L (Feuilles) [33]	Acétone eau (7:3, v/v) avec 0,5% d'acide ascorbique	Tannin condensé	Chromatographie sur couche mince	<ul style="list-style-type: none"> <li>⊗ Fractionnement</li> <li>⊗ Caractérisation</li> <li>⊗ Capacité de précipitation des protéines</li> </ul>
Feuilles [34]	Acétone-eau (7:3)	Tannin	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Détermination gravimétrique</li> <li>• Méthode Folin-Ciocalteu</li> <li>• Méthode de vanilline-Hcl</li> <li>• Précipitation des protéines</li> </ul>	Détermination gravimétrique et corrélation avec les méthodes chimiques et la précipitation des protéines
Feuille d'arbres (5 types d'arbres) [35]	70 % d'acétone aqueuse avec 0,1 % d'acide	Tannin	Chromatographie sur couche mince	Isolation des tannins par chromatographie sur couche mince et leurs propriétés

	ascorbique			
Le bois de chêne [36]	Solution à 12 % d'éthanol	Ellagitannins	/	Extraction des ellagitannins, selon leurs teneurs
Quebracho (feuilles) [37]	70 % d'acétone aqueuse	Tannin condensé	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chromatographie sur couche mince</li> <li>• précipitation par la méthode de Trivalent Ytterbium</li> </ul>	Isolation avec le Trivalent -Ytterbium et par chromatographie sur couche mince
Haricot. Séché [38]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Méthanol 1% HCl</li> <li>• Méthanol à 100%</li> </ul>	Tannin	Méthode de vanilline - HCl	Effet du stockage et du broyage. sur l'analyse
Ecorce de palétuvier [39]	Eau	Tannins condensés + tannin hydrolysables	Méthode Folin-Ciocalteu	Modélisation du transfert de matière dans une colonne puisée à disques et couronnes
Thé vert [40]	plusieurs	Cathéchine Caffeines Acide gallique	HPLC	Isolation par HPLC
Graines légumineuses [41]	Plusieurs	Tannin condensé	Précipitation des protéines	Effet thermique (cuisson)

**Tableau V.7** : Principaux travaux effectués sur l'extraction des tannins.

PRECIPITATION ET PURIFICATION  
DES TANNINS

# IV PRECIPITATION ET PURIFICATION DES TANNINS

## I. Précipitation chimique des tannins

### I.1 Introduction

La précipitation chimique avant d'être utilisée dans différentes applications et industries, est avant tout naturelle, on peut citer par exemple la formation des géodes et des agates formées par la précipitation de minéraux dans une cavité de la roche, à partir d'une solution saturée en silice qui donnera par la suite du quartz.

Parmi les applications de la précipitation on peut citer la précipitation des phosphates dans les effluents urbains due à l'utilisation des lessives, on utilise pour cela des sels de fer ou d'aluminium, ou encore de la chaux. L'industrie du raffinage utilise aussi la précipitation pour procédés par exemple au déparaffinage du pétrole, et pour précipiter les asphaltes.

La précipitation est le phénomène inverse de la dissolution, lorsqu'une solution n'est pas saturée ou lorsque le produit ionique du précipité est inférieur à son produit de solubilité ( $K_s$ ), on observe alors qu'une seule phase liquide et le précipité ne se forme pas. Une fois le produit de solubilité atteint deux phases apparaissent : une phase liquide où le soluté est dissout dans le solvant, une phase solide formée par le soluté non dissout [42].

La présence d'un précipité stable résulte d'un équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase solide.

La précipitation donne lieu à deux types de précipité :

- ✓ **Précipité cristallin** : c'est le résultat de la formation d'un nombre relativement faible de cristaux assez gros, l'une des conditions de formation de ces précipités est de ne pas trop dépasser le produit de solubilité, car une sursaturation favorisera plutôt la formation de précipité amorphe. Pour obtenir des précipités cristallins il faut veiller à ce que :
  - La solution soit de faible concentration.
  - L'addition de précipitant se fasse lentement.
  - L'agitation doit être importante pour éviter la formation de précipité amorphe.
  - La température doit être suffisamment grande pour augmenter la solubilité du précipité.

- Laisser reposer le précipité pour éviter que les petits cristaux ne passent à travers le filtre.
- ✓ **Précipité amorphe** : des germes de cristaux extrêmement petits apparaissent en quantité importante et d'une manière instantanée dans le liquide, ces cristaux peuvent absorber les divers matières étrangères se trouvant dans le liquide.

## I.2 Influence des différents paramètres sur la précipitation

Plusieurs paramètres influencent la précipitation, on peut citer :

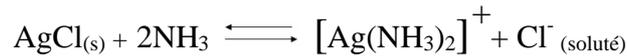
- **La nature du solvant et du soluté** : les divers électrolytes forts présent dans la solution augmentent la solubilité des précipités entrant en contact avec cette solution, ce qui va influencer négativement sur la précipitation des solutés dissout.
- **La température** : le produit de solubilité ( $K_s$ ) varie avec la variation de la température, il dépend essentiellement de la chaleur de dissolution, si la dissolution du précipité est exothermique alors la solubilité du précipité diminue avec l'augmentation de la température, si par contre la dissolution du précipité est endothermique alors la solubilité augmente avec l'augmentation de la température ce qui est généralement le cas. La variation de la solubilité avec la température est souvent donnée sous forme d'un graphe et ce pour un solvant donné et un soluté donné [21].
- **Le pH du milieu** : la solubilité d'un sel varie avec le pH du milieu à cause de la fixation des ions du précipité par les ions ( $H^+$  ou  $OH^-$ ), le produit ionique de celui-ci se voit alors diminué avec l'augmentation du pH et la précipitation devient plus difficile à réaliser.
- **L'excès de précipitant** : si la quantité du précipitant augmente (liquide qui contient les ions qui forment le précipité), le produit ionique du précipité dépasse le produit de solubilité ( $K_s$ ). La précipitation sera alors favorisée.
- **Influence de l'ion commun** : lorsqu'un sel ( $A_xB_y$ ) est dissout dans un solvant contenant déjà un ion commun provenant d'un autre sel ( $B_zC_t$ ) très soluble, la solubilité du sel ( $A_xB_y$ ) varie. En effet, si la concentration de l'ion commun est initialement égale à  $x$ , après ajout de ( $B_zC_t$ ) elle augmente et devient supérieure à  $x$ , ainsi on remarque une diminution de la solubilité initiale [43].
- **La formation de complexe** : des complexes peuvent se former lors de la dissolution d'un sel dans l'eau, cette complexation peut se faire soit par réaction d'hydrolyse ou par addition d'un agent complexant, la solubilité du sel se voit ainsi modifiée. Soit le sel  $AgCl$  en milieu ammoniacal, dans ce cas on est en présence de deux équilibres :



On aura alors dans ces conditions :



Les deux équilibres donnent lieu à :



La solubilité  $S = [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Ag}^+]$

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}^+].[\text{NH}_3]^2 \cdot 1/K_{\text{disso}}$$

$$S = [\text{Ag}^+].(1 + [\text{NH}_3]^2/K_{\text{disso}}) = K_s/S.(1 + [\text{NH}_3]^2/K_{\text{disso}}).$$

$$S^2 = K_s.(1 + [\text{NH}_3]^2/K_{\text{disso}}).$$

Nous remarquons dans ce cas que la solubilité augmente avec le phénomène de complexation.

### I.3 Précipitation par les protéines

#### I.3.1 Introduction

La capacité des tannins à lier des protéines a été identifiée pendant des siècles. Le tannage du cuir est une pratique très antique. Les interactions de tannins-protéines sont spécifiques et dépendent de la structure de la protéine et du tannin [44].

- **Caractéristiques des protéines qui favorisent la liaison forte.**
  - Grande taille moléculaire,
  - Structures ouvertes et flexibles,
  - Richesse en proline.
- **Caractéristiques de tannin qui favorisent la liaison forte.**
  - Le poids.

#### I.3.2 Les liaisons Tannins-Protéines

Les interactions tannins-protéines sont souvent basées sur la liaison **hydrophobe** et **hydrogène**. Les liaisons **ioniques** et **covalentes** se produisent moins fréquemment.

En effet, le groupe phénolique du tannin est un excellent donateur d'hydrogène ce qui lui permet de former de fortes liaisons avec le groupe carboxylique de la protéine. Pour cette raison, les tannins ont une plus grande affinité aux protéines que l'amidon.

Les liens hydrophobes par contre sont plus forts à une concentration ionique plus élevée et à des températures élevées.

La liaison covalente se produit seulement dans les conditions d'oxydation suivantes : temps fini d'auto-oxydation, ou action des enzymes oxydantes (c-à-d polyphénoloxydases et peroxydases). La liaison covalente est plus difficile à perturber que les types précédents de liaison.

La précipitation des protéines par des tannins est maximale aux valeurs du pH près du point isoélectrique de la protéine. Dans les solutions hydroxyles avec un pH élevé, les composés

phénoliques sont ionisés et les protéines ont des charges négatives nettes. Dans ces conditions, la précipitation ne se produit pas parce que les protéines montrent des forces répulsives.

Les complexes Tannins-Protéines formés peuvent être **solubles** ou **insolubles**, leurs proportions relatives dépendent de la concentration et de la taille des deux molécules.

- les complexes solubles sont favorisés quand la concentration des protéines est supérieure à celle des tannins. Les complexes solubles représentent un problème analytique parce qu'ils ne précipitent pas et sont ainsi difficiles à mesurer par cette technique.
- les complexes insolubles sont formés quand les tannins sont supérieurs aux protéines, ces derniers forment une couche externe hydrophobe sur la surface du complexe.

Plusieurs protéines peuvent être précipitées par les tannins en formant des complexes, on peut citer : **L'albumine de sérum de boeuf, la gélatine et les protéines salivaires**. La formation de complexes tannins-protéines dépend de la liaison qui peut être formée, des protéines ainsi que des conditions opératoires [44].

Pour la gélatine, par exemple, c'est la liaison hydrogène qui intervient car la gélatine du fait de sa composition (acide aminé de type glycine) présente moins d'obstacles stérique à la formation de liaisons hydrogénées. Le pH est également très important, le complexe tannin-gélatine disparaît approximativement à pH=8, qui serait dû aux deux molécules devenant négativement chargées et par conséquent mutuellement répulsives [45].

#### I.4 Précipitation par les sels de métaux lourds

La précipitation des métaux est généralement employée pour précipiter les métaux dissout rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface, les rejets d'hydrométallurgie et les eaux de lavage de gaz de combustion et d'ordures ménagères.

Le choix du réactif est généralement dicté par la volonté de faire une précipitation sous forme d'hydroxydes, car les hydroxydes de métaux lourds sont généralement insolubles, on utilise souvent la précipitation par ajout de chaux. La solubilité du métal dépend ainsi fortement du pH [46].

On a constaté que les pH de précipitation maximaux de tous les métaux ne coïncident pas. Il faut donc rechercher une zone optimale de pH réactionnel, qui peut évoluer de 7 à 10,5 suivant les valeurs minimales recherchées pour l'élimination des métaux les plus nuisibles.

Les facteurs qui influent sur la précipitation des métaux sont ceux cités auparavant (nature du solvant, température, formation d'ion complexe), en plus il y'a :

- **Le degré de valence du métal.** En effet, suivant leur nombre d'oxydation, les métaux sont plus ou moins solubles. Ainsi, le fer ferreux (Fe II) est beaucoup plus soluble que le fer ferrique (Fe III). C'est la raison pour laquelle, dans le procédé d'élimination du fer présent dans l'eau, on ajoute du chlore ou du permanganate de potassium, afin d'oxyder  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ . Un autre exemple est celui du chrome qui, sous sa forme hexavalente ( $CrO_4^{2-}$ ), est beaucoup

plus soluble que sous sa forme trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Pour extraire le chrome dans un procédé de précipitation, on préfère donc d'abord réduire le chromate (Cr VI) en Cr III en utilisant le  $\text{SO}_2$  à bas pH.

- **Le potentiel Zêta du précipité colloïdal initial du métal lourd.** En effet, dans de nombreuses installations d'élimination des métaux lourds, un des problèmes importants pour arriver aux limites désirées de l'effluent est l'état colloïdal des produits précipités qui n'ont pas été convenablement neutralisés, coagulés et floculés.

Dans notre travail et afin de récupérer les tannins, nous proposons de précipiter les tannins par le cuivre en milieu acétate comme mentionné dans différents travaux en exploitant le caractère phénolique de ces derniers [47], ainsi des complexes tannins-cuivre se formeront et seront récupérés par filtration, l'élimination du cuivre se fera par ajout de sulfate ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), le cuivre sera dissout sous la forme de  $\text{CuSO}_4$ , et les tannins purs restent sur le filtre.

## II. Purification des tannins par percolation

### II.1 Adsorption sur lit fixe

#### II.1.1 Introduction

L'adsorption est l'une des méthodes physiques de séparation permettant, à un certain nombre de composant gazeux ou liquide, d'être transférés sur une surface de solide adsorbant. L'adsorption par un solide peut ainsi être définie comme étant un phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide.

La façon la plus courante d'effectuer une opération d'adsorption consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe d'adsorbant. Lorsque le mélange est liquide l'opération prend le nom de « percolation » [22].

Nous pouvons distinguer deux types d'adsorption :

#### ▪ Adsorption statique

Elle est effectuée dans un espace fermé dans lequel l'adsorbant est mis en contact avec le mélange, ce procédé est utilisé en industrie comme traitement de finition afin de purifier au maximum le composé désiré.

#### ▪ Adsorption dynamique

C'est une opération qui se déroule de manière semi-continue et cyclique. Chaque cycle comprend essentiellement :

- ✓ Une adsorption dans laquelle la charge est envoyée sur l'adsorbant frais.
- ✓ Une désorption au cours de laquelle l'adsorbant est débarrassé de l'adsorbat, au terme de cette désorption, l'adsorbant est prêt pour une nouvelle opération.

La percolation est utilisée dans différentes industries, pour l'industrie du raffinage elle est utilisée pour : sécher les gaz, récupérer un solvant ou pour l'adsorption des paraffines normales sur tamis moléculaires.

### II.1.2 Evolution des concentrations en lit fixe

Lors d'une adsorption dans un lit fixe en présence d'un mélange binaire ou il n'y a qu'un seul constituant qui s'adsorbe, nous constatons une évolution de la concentration de l'effluent avec le temps. Dans la première étape, peu de fluide a pénétré dans la colonne. La première couche d'adsorbant reçoit un mélange à la concentration initiale  $C_e$ , les couches suivantes reçoivent un mélange appauvri par l'adsorption sur les couches précédentes ; par la suite, la concentration du fluide diminue quand on s'éloigne de l'entrée. La première couche se met alors rapidement en équilibre avec la charge et par la suite sa concentration ne variera plus. A une certaine distance de l'entrée, le fluide est pratiquement débarrassé du soluté.

Quelques instants plus tard, une partie plus importante de la colonne est saturée, à cause de la saturation des premières couches, les concentrations ne commencent à varier qu'à une certaine distance de l'entrée et s'annulent avant l'extrémité de la colonne, de celle-ci sort encore un fluide débarrassé du soluté. La zone où les concentrations varient s'appelle « onde d'adsorption », sa forme et son étendue dépendent de l'isotherme d'adsorption et de la cinétique du transfert de matière.

En dernier lieu et lorsque l'onde d'adsorption atteint l'extrémité de la colonne d'adsorption (saturation de l'adsorbant), du soluté commence à apparaître dans l'effluent, on définit alors un temps de rupture  $T_R$  pour lequel la concentration dans l'effluent atteint une certaine valeur petite mais suffisante pour être détectée par un appareil de mesure convenable. C'est vers ce moment là qu'on arrête l'adsorption et qu'on commence la désorption [22].

### II.1.3 Efficacité d'un adsorbant

Un adsorbant est d'autant plus efficace que l'onde d'adsorption est étroite, la forme et l'étendue de cette onde dépendent de l'isotherme d'adsorption et de la cinétique du transfert de matière entre le fluide et l'adsorbant. Pour une charge donnée, plus l'adsorbant est efficace, plus la quantité de fluide traitée au point de rupture est grande.

## II.2 Purification des tannins

La purification des tannins par percolation est généralement utilisée pour avoir des échantillons de tannins afin d'effectuer des analyses ou de tester leurs effets sur différents produits. La nature du lit fixe et de l'éluant utilisés dépend de la composition et de la nature du milieu où se trouvent les tannins, par conséquent de l'espèce à partir de laquelle ont été extraits les tannins.

Ainsi, différents travaux ont été menés, dans la majorité des cas le gel SEPHADEX LH-20 a été employé. On peut citer entre autres :

- ✓ *Abdulhameed Sabu, G. Shegal Kiran et Ashok Pandey* ont procédé à la purification des tannins de l'aspergille noire, pour cela une colonne de 10 cm de longueur et de 2,5 cm de largeur a été remplie avec le gel SEPHADEX A-50 et équilibrée avec une solution tampon

de citrate de 0.05 M (pH=5). l'élution a été faite avec la même solution tampon de citrate (pH=5). L'intérêt de cette étude porte sur la caractérisation des tannins contenue dans l'aspergille noire [48].

- ✓ En 1993 une étude a concerné de jeunes sapins baumiers provenant de quatre jeunes sapinières à bouleaux blancs, après extraction des tannins par l'acétone (70%). Le gel SEPHADEX LH-20 a été utilisé pour la purification des tannins selon la méthode de Hagerman et Butler (1980). Une colonne de 22.8 cm de longueur et 1.7 cm de diamètre a été remplie avec le gel SEPHADEX LH-20. 2 ml de l'extrait ont été lavés avec 120 ml d'éthanol 95% et le tout a été suivi d'un rinçage de 70 ml d'acétone aqueuse 50% pour la récupération des tannins. Le but de cette étude était de vérifier l'effet des polyphénols à différentes concentrations sur les performances biologiques de la TBE [49].
- ✓ D'autres études concernant cette fois la purification des tannins extraits des fruits de grenade ont été menées par N. NAVINDRA et R.LEE, cette fois une colonne a été remplie avec de la résine LAMBERLITE XAD-16, la colonne a été équilibrée avec le méthanol pendant 12h, elle a par la suite été éluée avec 4l d'eau distillée.

L'eau restante a été enlevée de la résine par aspiration sous vide, les tannins adsorbés ont alors été récupérer en utilisant le méthanol (2x400 ml), ils obtiennent à la fin, une solution brune foncée. Le méthanol a été éliminé en utilisant un rota-vapeur, ainsi ils ont pu récupérer les tannins totaux sous la forme de poudre brune foncée. La colonne a été régénérée par lavage à l'eau distillée et réutilisée 100 fois [50].

# EXTRACTION DES TANNINS

# V

## EXTRACTION DES TANNINS

### I. Introduction

L'extraction des tannins sera faite à partir de l'écorce de pin d'Alep provenant d'une menuiserie de «KHENCHLA», on utilisera pour ce travail les conditions opératoires déjà optimisés par LOUCIF [27] afin d'obtenir le meilleur rendement possible.

Les caractéristiques de l'écorce utilisée, ont été déterminés par BENSELAMA [18], la masse volumique est  $\rho=1.77\text{g/ml}$ , l'humidité de l'écorce a été déterminée par la méthode de DEAN et STRACK, et a été évaluée à 13.97% ; tous les résultats obtenus le long de ce travail on été exprimés par rapport à la matière sèche. Introduction

### II. Le protocole expérimental

Le montage expérimental de l'extraction solide -liquide par solvant volatil est donné par la **Figure V.1.**

Le protocole expérimental suivi pour la réalisation de cette extraction est le suivant:

- \* broyer ensuite tamisée l'écorce du pin d'Alep, afin de préparer des échantillons de granulométrie précise.
- \* Mettre en marche le bain thermostaté à une température selon les conditions opératoires.
- \* Peser avec une balance électronique digitale la quantité nécessaire de l'écorce.
- \* Mettre l'écorce dans un ballon contenant un barreau magnétique
- \* Verser dessus le solvant par petite quantité afin d'éviter l'écoulement le long des parois (risque de perte).
- \* Assembler le montage, les vapeurs du solvant se condensent dans le réfrigérant.
- \* Mettre en marche l'agitation magnétique.
- \* Après un temps de marche bien déterminé, laisser refroidir et filtrer à l'aide d'un papier filtre.

\* Après la récupération des extraits, on évapore le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

A la fin, on récupère des solutions aqueuses de tannins.

\* Analyse des tannins par la méthode colorimétrique de FOLIN-CIOCALTEU, qui est décrite par SRISUWAN [28], comme suit :

En présence de phénols, le mélange d'acides phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) est réduit en oxydes bleus de tungstène ( $W_8O_{23}$ ) et de molybdène ( $Mo_8O_{23}$ ) que l'on détermine par colorimétrie.

### ***Réactifs employés***

**1. Réactif de FOLIN-CIOCALTEU :** tungstate de Na,  $H_3PO_4$ , HCl, sulfate de Li, Br, préparation complexe, utiliser de préférence le réactif prêt à l'emploi, qui doit être à peine verdâtre

**2.  $Na_2CO_3$  4.25%.**

### ***Mode opératoire***

1) On verse dans une fiole jaugée

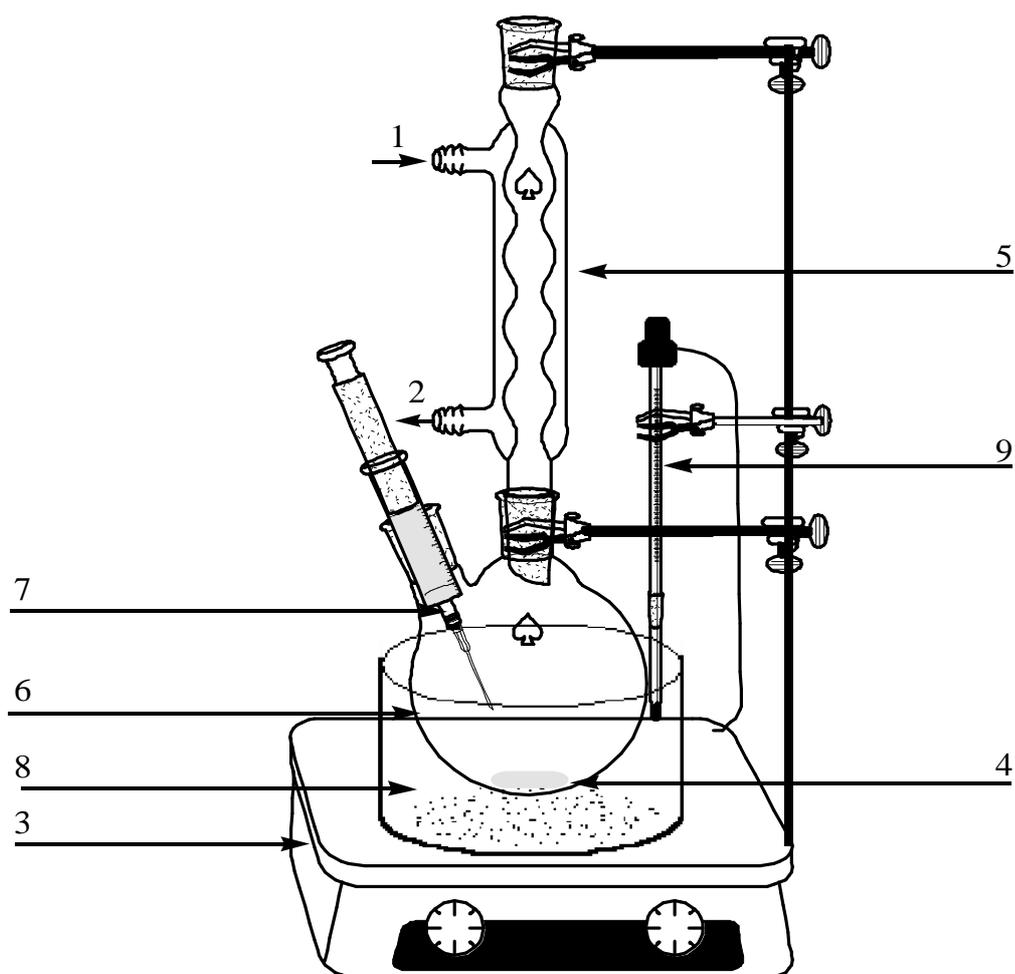
- 0.2 ml d'échantillon dilué autant de fois qu'il est nécessaire.
- 1 ml de réactif de FOLIN-CIOCALTEU
- 20 ml  $Na_2CO_3$  4.25%

2) Agité, verser dans un tube à essais

3) Porter au bain - marie à  $70^\circ C$  pendant 20 mn

4) Refroidir sous un courant d'eau froide

5) Analyser au spectromètre à 760 nm par rapport à une solution témoin (eau distillée) à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie avec des concentrations en tannin définies, on peut exprimer directement les résultats en grammes de tannin par litre de solution cette méthode est couramment utilisée dans l'industrie du vin et est reconnue comme la méthode la plus appropriée.



1. Entrée d'eau de refroidissement.
2. Sortie d'eau de refroidissement.
3. Plaque chauffante avec agitation magnétique.
4. Barreau magnétique.
5. Réfrigérant.
6. Ballon.
7. Seringue
8. Bain thermostaté.
9. Thermomètre de régulation.

**Figure V.1:** Dispositif de l'extraction des tanins

### III. Les conditions opératoires d'extraction

D'après les résultats de l'étude de LOUCIF mené sur l'extraction des tannins de l'écorce du Pin d'Alep, les conditions opératoires que nous avons utilisées sont les suivantes :

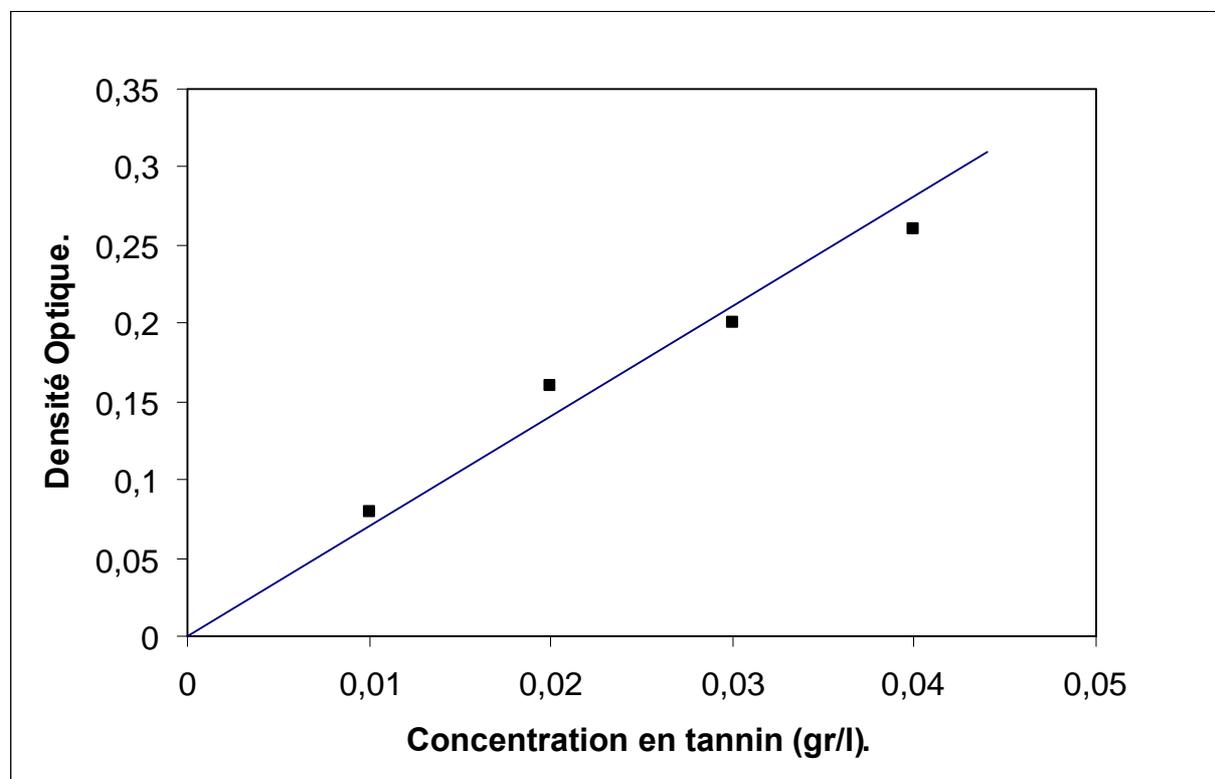
- a. Solvant : Eau/Acétone (v/v : 25/75).
- b. Température : 45°C.
- c. Granulométrie : entre 0,075 et 0,106 mm.
- d. Hydro module : 90 ml/gr.
- e. Agitation : 900 tr/min.
- f. Temps d'extraction : 2 h.

### IV. Dosage des tannins

#### IV.1 La courbe d'étalonnage

Des solutions très diluées de tannin et de différentes concentrations sont préparées à partir d'un échantillon de tannin (RHONE-POULINC), on procède ensuite au mode opératoire de la méthode de FOLIN-CIOCALTEU, et on détermine la densité optique des différentes solutions, la lecture de la densité optique a été faite plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité des mesures.

Les résultats sont portés dans la **figure V.2**.



**Figure V.2 :** Courbe d'étalonnage.

## IV.2 Résultats et discussion

Dans nos expérience 10 g de végétal ont été mélangés avec 900 ml de solvant Eau/Acétone (v/v : 25/75), l'extraction c'est faite selon les conditions opératoires cité auparavant.

L'analyse par la méthode de FOLIN-CIOCALTEU de l'échantillon obtenue après extraction nous a permis de déterminer sa concentration qui est de l'ordre de 3 g/l, ce qui correspond à un rendement de 30%.

L'acétone est par la suite évaporer sous vide a l'aide d'un évaporateur rotatif, sachant que la proportion de l'acétone dans notre échantillon était de 75%, on obtient alors une solution aqueuse contenant des tannins a raison de 12 g/l.

### **Remarque :**

Le rendement de 30% obtenu est inférieur à celui trouvé par LOUCIF 45%, cette différence est probablement due à l'opération de dosage. En effet, lors de la préparation de la courbe d'étalonnage des problèmes de mesure ont été rencontrés ce qui nous a conduit à ne pas prendre en considération certains points anormalement élevés, ou qui n'ont pas données de bons résultats d'un point de vue de la reproductibilité.

## IV.3 Conclusion

La solution aqueuse riche en tannins obtenue doit être traitée en vue de récupérer les tannins, la recherche bibliographique a indiquée plusieurs techniques que nous essaierons de développer dans le chapitre suivant.

# RECUPERATION DES TANNINS

# VI

## RECUPERATION DES TANNINS

### I. Extraction liquide-liquide des tannins

#### I.1 Introduction

On effectue une extraction liquide-liquide des tannins à partir de la solution aqueuse obtenue après extraction, pour cela on utilise l'acétate d'éthyle à cause de la solubilité des tannins dans ce dernier comme mentionné dans différents travaux [51], cette étape nous permettra aussi d'éliminer une grande partie des éléments non désirés (pigments, cires ...).

#### II.2 Détermination des proportions solution aqueuse/solvant et du nombre d'étages nécessaire pour une bonne extraction

Afin de déterminer les proportions solution aqueuse/solvant ainsi que le nombre d'étage nécessaire à une bonne extraction, nous avons mené une étude exhaustive dont les résultats sont :

##### ❖ Détermination des proportions solution aqueuse/solvant :

Pour cette série d'essais différentes extraction liquide-liquide ont été effectuées avec des proportions de solvant correspondant à (30/70 : solution aqueuse/solvant), (50/50) et (70/30). Après agitation, on laisse le mélange décanter pendant 20mn et on procède à la séparation des deux phases, on analyse par la suite la solution aqueuse par la méthode de FOLIN-CIOCALTEU, en se référant à la courbe d'étalonnage on détermine alors par bilan de matière la concentration des tannins présent dans l'acétate d'éthyle, ainsi que le taux d'extraction obtenue.

Les résultats obtenus sont donnés par le **tableau VI.1**.

ESSAIS	SOLVANT+SOLUTION AQUEUSE.	TAUX D'EXTRACTION.
1	Acétate d'éthyle (70%)	68%
2	Acétate d'éthyle (50%)	45%
3	Acétate d'éthyle (30%)	29%

**Tableau VI.1 :** taux d'extraction des tannins par l'acétate d'éthyle pour différente proportion.

Les résultats montrent que les rendements d'extraction augmente avec la proportion d'acétate d'éthyle, ainsi pour la suite de nos études, nous travaillerons avec des mélanges (30/70 : solution aqueuse/acétate d'éthyle).

##### ❖ Détermination du nombre d'étage nécessaire :

Dans cet essai, nous avons pris le raffinat appauvri en tannin obtenu par l'essai N°1 de l'étude précédente, on effectue sur ce raffinat (solution aqueuse) d'autres opérations d'extraction jusqu'à ce

que la différence entre deux étapes successives soit faible, on veillera toujours à respecter les proportions (30/70 : solution aqueuse/solvant).

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau VI.2**

ETAGE	SOLVANT	TAUX D'EXTRACTION
1	Acétate d'éthyle (70%)	68%
2	Acétate d'éthyle (70%)	76%
3	Acétate d'éthyle (70%)	80%

**Tableau VI.2** : évolution du taux d'extraction des tannins avec le nombre d'étages.

Nous remarquons que le taux d'extraction évolue avec le nombre d'étage, nous n'avons pas jugé utile d'aller au delà de 80%, on obtient alors une solution d'acétate d'éthyle contenant des tannins à 1,5 g/l.

## II. Evaporation de l'acétate d'éthyle

### II.1 Introduction

Dans le but de récupérer les tannins, on procède à une évaporation sous vide de l'acétate d'éthyle à l'aide d'un évaporateur rotatif, pour cet essai nous avons pris 100ml de solution d'acétate d'éthyle à 1,5 g/l (soit 0,15 g de tannins).

### II.2 Résultats et discussions

Après concentration de l'échantillon (environ 90%), on observe l'apparition d'un précipité de couleur marron qui ne correspond pas à la couleur de notre échantillon témoin (tannin), ceci est probablement due à une transformation chimique ou à une coloration du précipité, car lors de l'évaporation la température a atteint 90°C sous vide.

Afin d'obtenir des précipités de tannins non colorés, l'opération d'évaporation est refaite mais en veillant cette fois ci à ce que la température ne dépasse pas 70°C. Nous avons pris dans cet essai 40 ml d'acétate d'éthyle à 1,5 g/l (soit 0,06g de tannins), au cours de l'évaporation nous constatons l'apparition de précipité de couleur voisine de l'échantillon témoin (tannins) visible à l'œil nue, la coloration des ces derniers change petit à petit pour devenir marron à la fin de l'évaporation.

Nous pouvons dire que cette pigmentation n'est pas due uniquement à la température, mais que d'autres phénomènes ont lieu probablement à cause de la présence d'autres composés.

En faisant une pesée du ballon avant et après l'évaporation, nous constatons que la différence est de 0,04 g, ce qui est inférieur aux 0,06g attendue, ceci peut être due aux pertes lors de l'évaporation par la dégradation thermique des tannins condensés, ou à un mauvais dosage des tannins lors des précédentes étapes à cause de l'état du colorimètre et le vieillissement du réactif FOLIN-CIOCALTEU ou à la méthode utilisée.

### III. Précipitation des tannins par le cuivre

Une série d'expériences a été menée dans différentes conditions et différents milieux afin de précipiter les tannins contenus dans notre solution d'acétate d'éthyle par le cuivre.

Les résultats sont donnés par le **tableau VI.3**

ESSAIS	MILIEU	PRECIPITANT	Qte de solvant	OBSERVATION
1	Echantillon de tannin récupéré en milieu acétate	Sulfate de cuivre dissous dans l'acétate de cuivre	40 ml	Apparition d'un précipité de même couleur que l'échantillon témoin (tannins)
2	Echantillon de tannin récupéré en milieu acétate	Chlorure de cuivre dissous dans l'acétate de cuivre	80 ml	Pas de précipité.
3	Tannins purs dissous dans de l'eau distillée	Sulfate de cuivre dissous dans de l'eau distillée	80 ml	Pas de précipité.
4	Tannins purs dissous dans de l'eau distillée	Chlorure de cuivre dissous dans de l'eau distillée	80 ml	Pas de précipité.
5	échantillon récupérer en milieu acétate	Sulfate de cuivre dissous dans de l'eau distillée	40 ml	Apparition d'un flocon à l'interface.
6	échantillon récupérer en milieu acétate	Chlorure de cuivre dissous dans de l'eau distillée	80 ml	Pas de précipité.

**Tableau VI.3 :** Essais de précipitation des tannins dans différents milieux.

Les essais 1 et 2 ont été menés en prenant 10 ml de notre échantillon de tannins obtenus lors de l'extraction liquide-liquide, les solutions de sulfate de cuivre (0,05mole/l) et de chlorure de cuivre (solution saturée) ont été préparées en milieu acétate.

Pour les essais 3 et 4, nous avons travaillé avec des solutions de tannins préparés avec l'échantillon que nous possédons. Les tannins, le sulfate de cuivre et le chlorure de cuivre ont été dissous dans de l'eau distillée.

Pour les essais 4 et 5, nous avons essayé de précipiter les tannins contenue dans l'échantillon récupéré en milieu acétate en utilisant des solutions de sulfate et de chlorure de cuivre dissous en milieux aqueux, nous avons alors constaté l'apparition de deux phases distinctes avec un surnageant (flocon) à l'interface en présence de sulfate.

Les observations ainsi que l'apparition des flocons à l'interface montre que la précipitation des tannins par le cuivre que l'on soit en présence de sulfate ou de chlorure ne peut se faire en milieu aqueux, par contre des précipités ont été observés en milieu acétate et en présence de sulfate.

Pour mieux évaluer cette méthode de récupération et confirmer les résultats obtenus, nous avons cette fois ci travaillé avec des solutions de tannins en milieu acétate préparées avec l'échantillon témoin que nous possédons. Les tannins, le sulfate de cuivre et le chlorure de cuivre ont été dissous dans l'acétate d'éthyle, nous avons effectué par la suite des essais de précipitation qui ont donné les mêmes résultats à savoir, apparition d'un précipité en présence de sulfate de cuivre, pas de précipitation en présence de chlorure de cuivre.

#### **IV. Conclusion**

L'étude que nous avons menée, quant à la récupération des tannins, était purement qualitative. Les observations effectuées concernant les deux méthodes évaluées, peuvent être résumées comme suit :

- ✓ La récupération des tannins après évaporation du solvant (acétate d'éthyle) a montré une coloration de ces derniers qui peut être due à l'effet de la température et à des transformations chimiques.
- ✓ La récupération par précipitation est possible en milieu acétate en présence de sulfate de cuivre.

Pour pouvoir bien évaluer l'impact des conditions opératoires, il faut travailler à grande échelle pour peser le précipité.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons émettre des propositions concernant les différentes étapes afin d'orienter d'éventuels nouveaux travaux.

En premier lieu et afin d'obtenir un rendement maximal lors de l'opération d'extraction liquide-liquide, nous proposons qu'une étude soit effectuée afin de déterminer les conditions opératoires optimales (proportion de solvant, température, temps d'extraction, nombre d'étages...).

Dans la perspective de récupérer les tannins, il faudra veiller lors de l'extraction à ce qu'il y est le moins d'eau possible, et ce d'une part :

- ✓ Pour faciliter l'opération d'évaporation, car en présence d'eau la température d'ébullition augmente ce qui risque de dégrader les tannins.
- ✓ Pour faciliter l'opération de précipitation en milieu acétate, car en présence d'eau on aura apparition de deux phases ce qui rendra la récupération du précipité plus difficile.

Lors de l'évaporation du solvant, tout en veillant à ne pas dépasser 70°C, nous avons constaté qu'un précipité de même couleur que notre échantillon témoin se forme, nous avons aussi remarqué qu'en poussant d'avantage l'évaporation la couleur de ce précipité devient marron. Afin de récupérer les tannins purs par évaporation nous proposons soit de :

- ✓ Faire une opération de dépigmentation en utilisant le dichlorométhane avant l'évaporation, Il faudra préalablement déterminer dans quelles conditions opératoires doit se faire cette opération.
- ✓ Déterminer la concentration de saturation des tannins à une température d'évaporation précise, faire une évaporation partielle du solvant et récupérer les tannins par filtration.

Dans la perspective de récupérer les tannins par précipitation, il faudra éliminer le cuivre après récupération du précipité. L'élimination du cuivre peut éventuellement être réaliser en ajoutant des sulfates ( $H_2SO_4$  ou  $Na_2SO_4$ ), le cuivre sera dissous sous la forme de  $CuSO_4$ , et les tannins purs reste sur le filtre.

Pour rendre possible les opérations de précipitation et d'évaporation, nous proposons de travailler à l'avenir avec de grande quantité afin de pouvoir concentrer notre échantillon et ainsi récupérer les tannins.

# CONCLUSION GENERALE

# CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons effectué entre dans le cadre de la valorisation du pin d'Alep en Algérie, à cet effet deux aspects ont été abordés : en premier lieu nous avons effectué une extraction des tannins à partir de l'écorce de pin d'Alep, pour cela nous avons utilisé des conditions opératoires optimisées préalablement.

Dans un second temps, nous avons essayé à travers une recherche bibliographique et des essais pratiques, de proposer des méthodes afin de récupérer les tannins contenus dans la solution aqueuse après évaporation de l'acétone.

Notons que ce travail s'inscrit dans une logique qualitative afin de démontrer la faisabilité technique des méthodes que nous allons utiliser.

Nous avons commencé par effectuer une extraction liquide-liquide au moyen de l'acétate d'éthyle, cette opération nous a permis d'obtenir des tannins en milieu acétate afin de les précipiter par le cuivre, elle nous a permis aussi d'éliminer partiellement un grand nombre de produits indésirables (pigments, cires....etc.).

Par la suite, nous avons procédé à l'évaporation de l'acétate d'éthyle, le but de cette étape était d'atteindre la concentration de saturation pour récupérer les tannins par filtration, lors de l'évaporation nous avons remarqué l'apparition de faibles quantités de précipité de même couleur que notre échantillon témoin, ce dernier n'a pas pu être récupéré à cause de la faible concentration de la solution.

Une précipitation des tannins par le cuivre a été réalisée en milieu acétate et en présence de sulfate, pour vérifier si une éventuelle précipitation pouvait se faire en milieu aqueux nous avons utilisé l'échantillon de tannin disponible, nous avons alors constaté qu'il n'y a pas eu de phénomène de précipitation en milieu aqueux.

Les deux méthodes utilisées ne nous ont pas permis de récupérer les tannins à cause de la faible concentration de la solution utilisée et des faibles volumes de travail, elles nous ont par contre permis d'affirmer la faisabilité technique de ces méthodes.

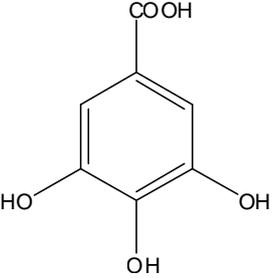
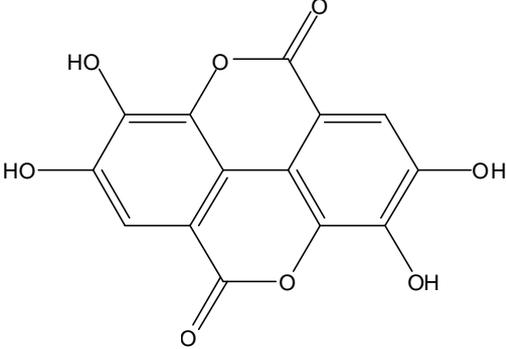
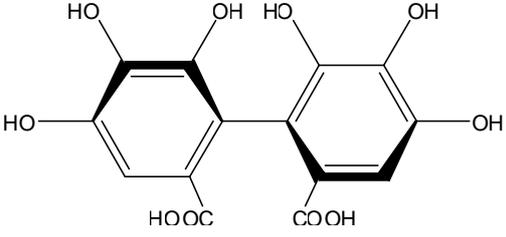
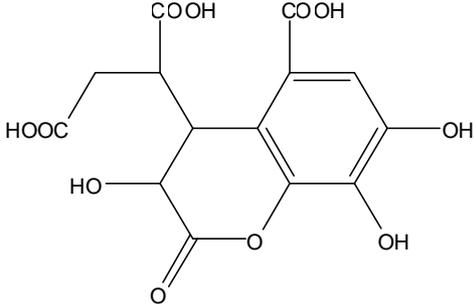
## Référence bibliographique

- [1]. **A. BELOT**, « Dictionnaire des arbres et arbustes de jardin », Edition BORDAS, 1978.
- [2]. **R.ROLS**, flore des arbres arbustes, Edition maison rustique, 1975.
- [3]. **M.COUTANCEAU**, encyclopédies des jardins, librairie Larousse, 1973.
- [4]. **B. KADIR**, « Contribution à l'étude du pin d'Alep ». CNR. 1993.
- [5]. **R. MEDDOUR**, « Régénération naturelle de cedrus atlantica et de divers pins après incendie dans l'arboretum de Meurdja ». Thèse de magistère, INA, 1992.
- [6]. **F. SADDAK**, « Contribution à l'étude du pin d'Alep en Algérie » Edition O.P.U, 1989.
- [7]. **RAPPORT MINISTERIEL**. Etat, conservation et gestion des écosystèmes forestiers, steppe et sahariens en Algérie. Ministère de l'agriculture et de la pêche. 1997.
- [8]. **J. BRUNETON**, « Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales ». Editions médicales internationales, 1999.
- [9]. **E. HASLAM**. «Practical polyphenolic: from structure to molecular recognition and physiological function ». Cambridge University Press, U.K., 1998.
- [10]. **A.E.HAGERMAN**. «Tannin handbook ». Departement of chemistry and biochemistry, Miami University.2001.
- [11]. **M. PARIS, M. HURABIELLE**. « Abrégé de matières médicale (pharmacognosie) ». Faculté de Pharmacie Chatenay-Malabry. Ed, MASSON 1981.
- [12]. **J. ADRIAN**. Dictionnaire de la biochimie alimentaire et de nutrition. Paris ,1985.
- [13]. **K.WINNACKER**, « chimie organique », Traité de chimie appliqué, Ed EYROLLES,1969.
- [14]. **R.DUVAL**. Dictionnaire de la chimie et ses applications, 3ed, Paris, 1978.
- [15]. [www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/chem\\_anl.html](http://www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/chem_anl.html)
- [16]. **J.D. REED, P.J. HORVATH, M.S. ALLEN, P.J. VAN SOEST**. « Gravimetric determination of soluble phenolics including tannins from leaves by precipitation with trivalent ytterbium ». J. Sci. Food Agric., 36:255-261, 1985.
- [17]. <http://www.ipenz.org.nz/ipenz/publications/transactions/Transactions98/emch/7li.PDF>
- [18]. **S. BENSLAMA**, « Optimisation de l'extraction du tanin à partir de l'écorce de pin d'Alep», Projet de fin d'étude. Ecole Nationale Polytechnique, 2000.
- [19]. **J.LEYBROS ET P.FREMEAUX**, « Extraction solide-liquide ». Technique de l'ingénieur. Paris.J2780, 1990
- [20]. **J.LEYBROS ET P.FREMEAUX**, « Extraction solide-liquide ». Technique de l'ingénieur. Paris.J2782, 1990

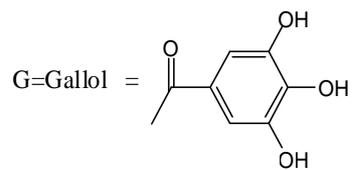
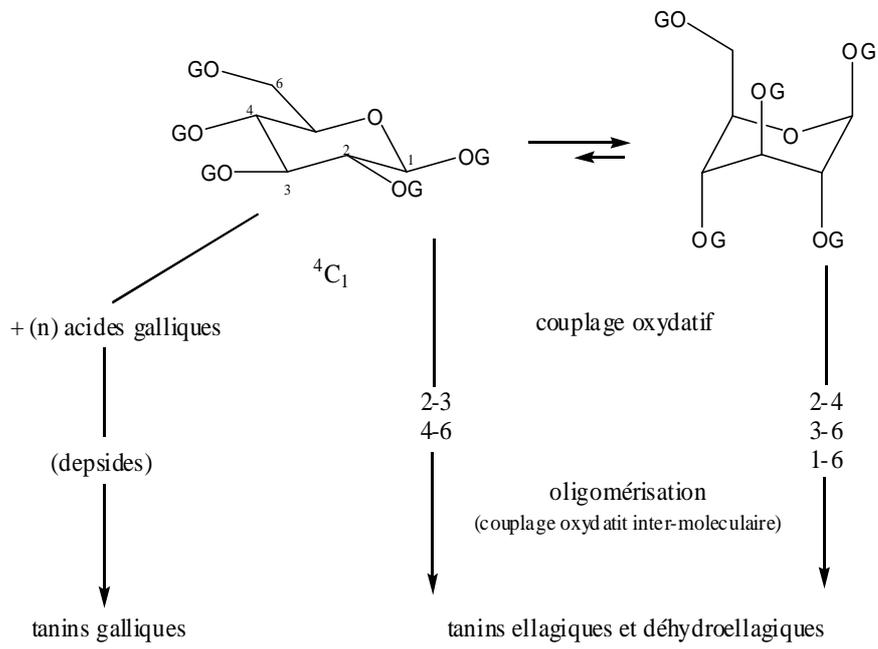
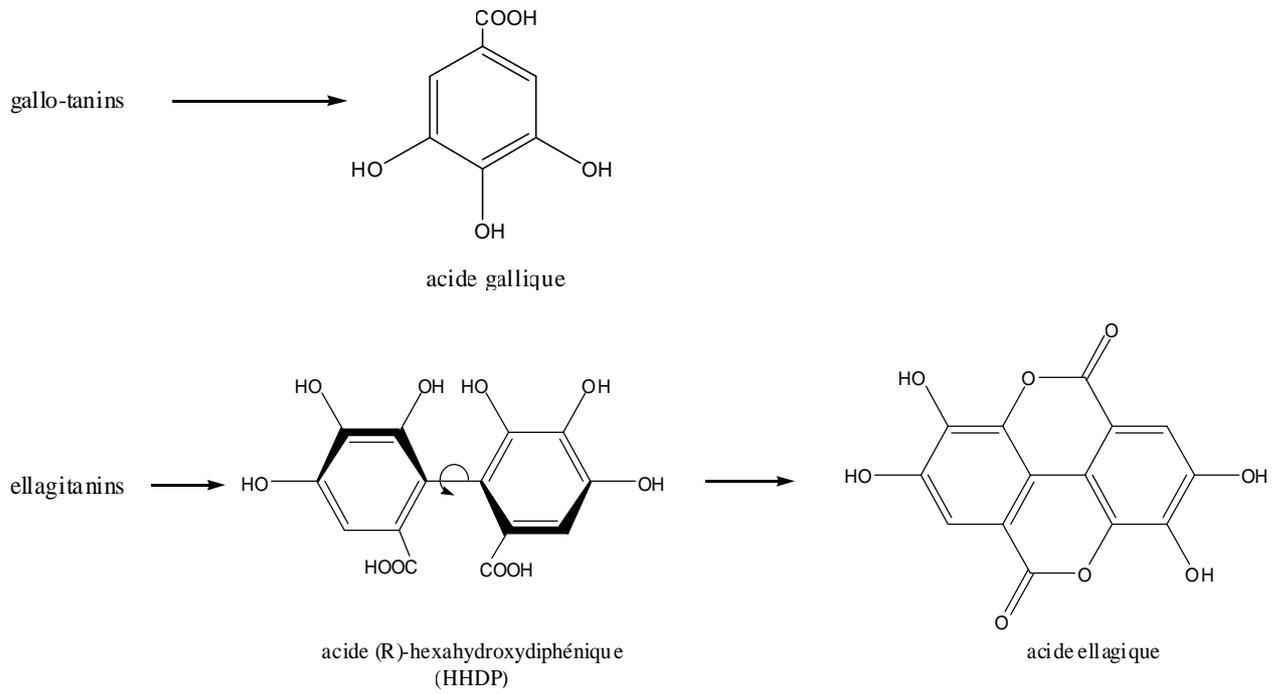
- [21]. **C.S.G PHILIPS, R.G.P WILLIAMS**, « chimie minérale, maîtrise de chimie et de chimie physique ». Edition DUNOD, Tome 1, Paris 1971.
- [22]. **J.P.WUITHIER**, « raffinage du pétrole, tome I ». Edition Technip, Paris 1972.
- [23]. **D.K. SALUNKHE, S.J. JADHAV, S.S. KADAM, J.K. CHAVAN**, « Chemical, biochemical, and biological significance of polyphenols in cereals and legumes ». C.R.C, Vol. 17, n°3, 1986.
- [24]. **R. JULKUNEN-TIITO**, « Phenolic constituents in the leaves of northern willows. Method for analysis of certain phenolics ». J.Agric.food.Chem, Vol. 33, 1985.
- [25]. **M.NACZK, F.SHAHDI, A.SULLIVAN**, « Recovery of reprecipitated tannins by various solvent systems ». Food .chem, Vol. 45, n°1, 1992.
- [26]. **H.P.S. MAKKAR ET K. BECKER**, « Method for condensed tannins: effect of organic solvents used for extraction of tannins ». J.Chem.Ecol Vol. 19, n°4, 1993.
- [27]. **S.L. LOUCIF**, « Extraction des tanins d'écorce de pin d'Alep », Thèse de magistère. Ecole Nationale Polytechnique, 2002.
- [28]. **G.SRISUWAN**, « Extraction solide-liquide en colonne puisée à disque et couronnes : Modélisation et application au cas du tanin ». Thèse Doctorat, INP, Toulouse, 1988.
- [29]. **S.S. DESPANDE, M. CHERYAN, D. KSALUNKHE**. « Tannins analysis of food products » .C.R.C, Vol. 24, n°4, 1986.
- [30]. **D.H STRUMEYER ET M.J. MALIN**, « Condensed tannins in grain sorghum: isolation, fractionation, and characterization ». J.Agric.Food.Chem , Vol. 23, n°5, 1975.
- [31]. **R. JULKUNEN-TIITO**, « Phenolic constituents in the leaves of northern willows. Method for analysis of certain phenolics ». J.Agric.food.Chem, Vol. 33, 1985.
- [32]. **J.D. REED, P.J. HORVATH, M.S. ALLEN, P.J. VAN SOES**, « Gravimetric determination of soluble phenolics including tannins from leaves by precipitation with trivalent ytterbium ». J. Sci. Food Agric., 36:255-261, 1985.
- [33]. **R.KUMAR ET T. HORGOME**, « Fractionation, characterization, and protein-precipitating capacity of the condensed tannins from Robinia pseudo acacia L. leaves. » J. Agric. Food. Chem. Vol. 34. 487-489, 1986.
- [34]. **H.P.S. MAKKAR AND K. BECKER**, « Gravimétrie détermination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods » J. Sci. Food. Agric. Vol.61, 161-165, 1993.
- [35]. **H.P.S. MAKKAR, M. BLÜMMEL, N.K. BOROWY and K. BECKER**, « Isolation of tannins from leaves of some trees and shrubs and their properties » . J.Agric.Food.Chem. Vol. 42, 731-734, 1994.

- [36]. **Rapport ministériel. Etat**, conservation et gestion des écosystèmes forestiers, steppique et sahariens en Algérie. Ministère de l'agriculture et de la pêche. 1997.
- [37]. **B.I. GINER-CHAVEZ, P.J. VAN SOEST, J.B ROBERTSON, C. LASCANO, J.D REED et A.N. PELL**, « A method for isolating condensed tannins from crude plant extracts with trivalent Ytterbium » J.Sci. Food. Agric. Vol. 74, 359-368, 1997.
- [38]. **A. CARMAN, D.S. SEIDI, W.G. JAFFE**, « Comparaison of extraction methods and assay. Procedure for the determination of the apparent tannin content of common beans » J.Sci.Food.Agric, Vol. 56, n°3, 1991.
- [39]. **G.SRISUWAN**, « Extraction solide-liquide en colonne puisée à disque et couronnes : Modélisation et application au cas du tanin ». Thèse Doctorat, INP, Toulouse, 1988.
- [40]. **H.WANG, K. HELLIWELL, X. XON**, « Isocratic elution System for the détermination of cathechins, caffeine and gallic acid in green tea using HPLC ». Food.Chem. Vol. 68, n° 1, 2000.
- [41]. **R. MEDDOUR**, « Régénération naturelle de cedrus atlantica et de divers pins après incendie dans l'arboretum de Meurdja ». Thèse de magistère, INA, 1992.
- [42]. **ALEXEEV**, « analyse quantitative » Edition Mir Moscou 1980.
- [43]. **A.DESSART, J.JODOGNE**, « chimie générale tome I ». Edition A. de Boeck, Bruxelles 1983.
- [44]. [www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/interaction.html](http://www.ansci.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/interaction.html)
- [45]. [www.gelatin.co.za/fining.htm](http://www.gelatin.co.za/fining.htm)
- [46]. [www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9\\_8.htm](http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_8.htm)
- [47]. <http://taylorandfrancis.metapress.com/index/V174738686826P45.pdf>
- [48]. <http://public.carnet.hr/ftbrfd/43-133.pdf>
- [49]. [www.theses.ulaval.ca/2005/22828/ch03.html](http://www.theses.ulaval.ca/2005/22828/ch03.html)
- [50]. <http://repositories.cdlib.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1277&context=postprints>
- [51]. [www.socpharmbordeaux.asso.fr/pdf/pdf-136/136-007-018.pdf](http://www.socpharmbordeaux.asso.fr/pdf/pdf-136/136-007-018.pdf)

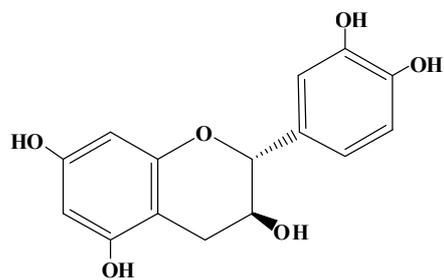
**Annexe 1** : formules chimiques de quelques acides-phénol.

Composé	Formule chimique
<p>acide gallique acide trihydroxy-3, 4, 5 benzoïque</p>	
<p>acide ellagique</p>	
<p>acide (R)- hexahydroxydiphénique</p>	
<p>acide chébulique</p>	

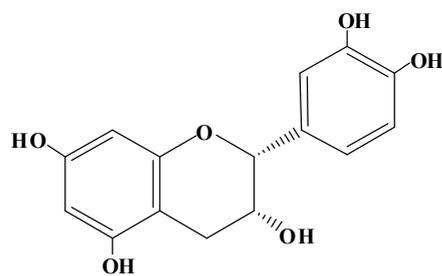
**Annexe2 :** formation de l'acide gallique, acide HHDP et du glucose a partir des tannins hydrolysables.



**Annexe3** : structure des différentes molécules qui forment les tannins condensés.

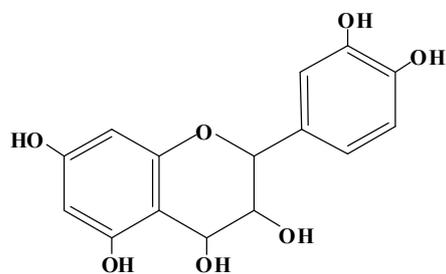


CATCHOL

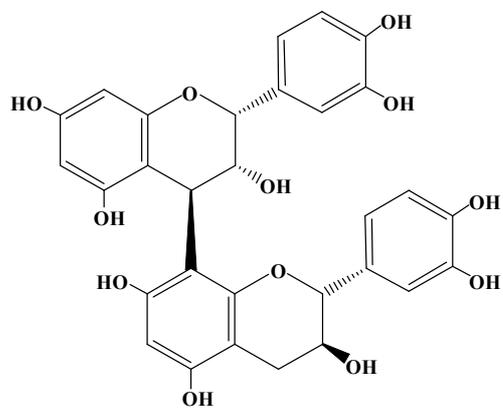


EPICATCHOL

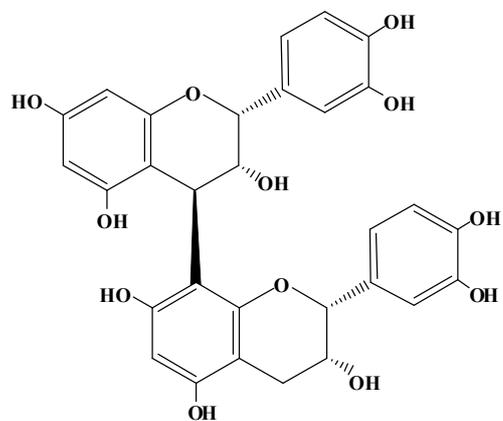
Flavanne-3-ols



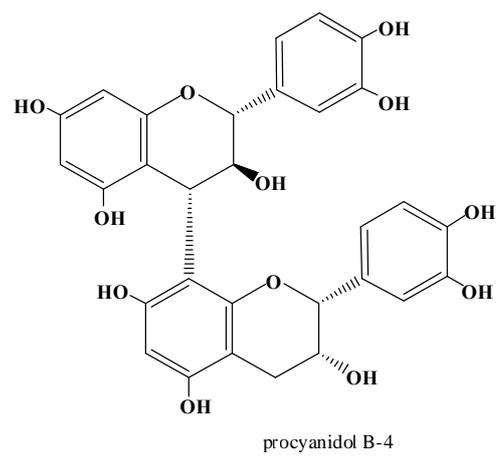
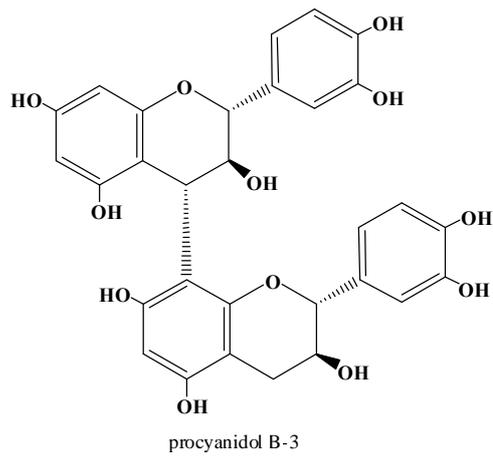
PROANTOCYANIDOL  
(=LEUCOCYANIDOL)  
Favanne-3,4 diol



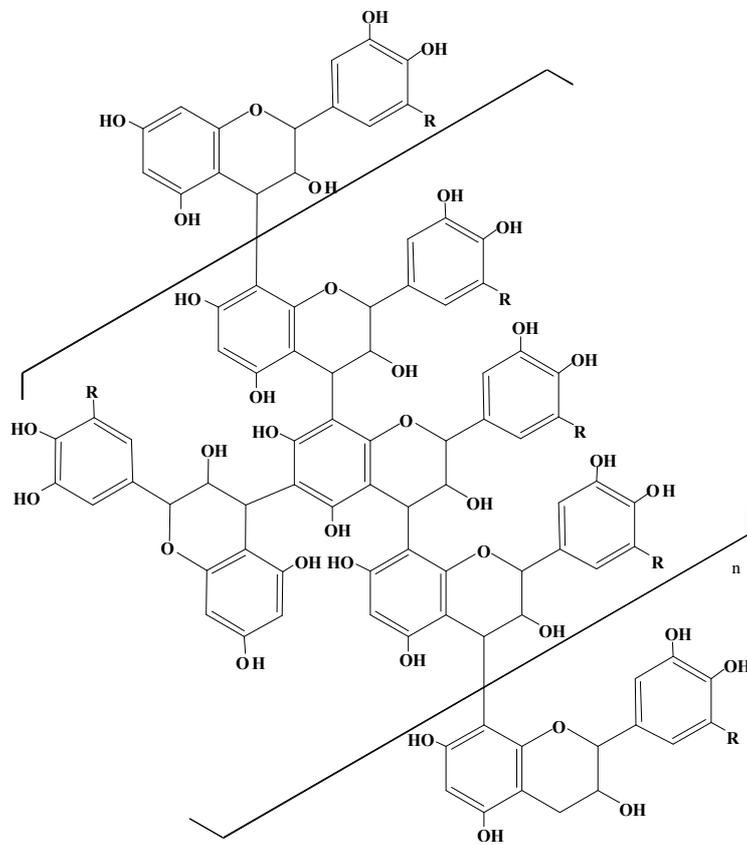
procyanidol B-1



procyanidol B-2



Les proanthocyanidols sous la forme biflavane.



**Annexe4** : Propriétés anti-cancérogène, anti-mutagène et effet toxique des tannins.

**L'activité anti-cancérogène des tannins.**

tannin	cancer
L'acide Chlorogénique	Colon, œsophage, poumon, peau (rongeur)
L'acide Ellagique Epigallocatechin-3-gallate (EGCG)	Duodénum
Polyphénols du thé Vert	Le poumon (souris) La peau (souris)
Le thé Vert	Le colon Pupille (souris) Œsophage, colon, duodénum, poumon, de l'estomac, de l'intestin grêle, des mammaires, des glandes, et pancréas
Quercétin	Poumon (souris) Peau, colon et mammaire (rongeurs)
Rutin	La peau
L'acide tannique	Colon (souris) La peau (souris)
La consommation du thé	L'estomac, pulmonaire et gastrique

**Tannins illustrant l'activité anti-mutagène**

COMPOSE	ACTIVITE ANTIMUTAGENIQUE
Epigallocatechin, epigallocatechin-gallate, epicatechin gallate	B (a)
Acide gallique	MNU, MNNG
Polyphénols du thé vert	B(a), alfaxoyne B 1 and 2-aminofluorène
Acide tannique	B(a)P-7, 8-diol-9, 10-époxyde, B(a)P-4, 5-époxyde B(a) époxyde d'antracène B(a) phénatrène MNNG B(a)P ENU

**L'effet toxique des tannins sur certaines bactéries.**

LE TANIN	L'ESPECE BACTERIENNE
Acide tannique, propyl de gallate	Aeromonas .hydrophila
Flavanols, les flavanes du thé, acide tannique, propyl de gallate	Aeromonas .sobria
Acide tannique, propyl de gallate	Agmenellum .quadriplectatum PR 6
Acide tannique, propyl de gallate	Alcaligenes .faecalis
Flavanols, les flavanes du thé	Bacillus .cereus
Les tanins Flavanols, les flavanes du thé	Bacillus .anthracis Bacillus .subtilis B. stearothermophilus
Flavanols, les flavanes du thé	Clostridium .botulinum
L'acide tannique	Desulfovibrio sp
Acide tannique, propyl de gallate	Edwardsiella .ictaluri, E.tarta
Acide tannique, propyl de gallate	Enterobacter .aerogenes

Procyanidin, tannin codensés(coton)	Enerobacter. cloacae
Extrait de la feuille de portoricencis du galliandra Acide tannique, propyl de gallate L'éthanol extrait de ferruginea du boridellia,1,3,6-tri-o-galloyl-B-glucopyranose.acid chebulagique, 1,2,3,6,- penta-o-galloyl-B-D-glucopyranose Acide tannique, propyl de gallate	Escherichia .coli
Acide tannique, gallate du propyl, Coirilagin, punicalagin, 1,3,6-tri-o-galloyl-B-D-glucopyranose, acide du chebulagique, 1,2,3,4,6-penta-o-galloyl-B-D-glucopyranose	Klebsiella .pneumoniae
L'éthanol extrait de ferruginia du boridelia	Klebsiella sp
Acide tannique, gallate du propyl	Listeria .monocytogenes
Tannins (chestnut),	Nitrobacter Sp
Tanin Hydrolyzable, acide tannique,	Nitrosomonas
Acide tannique. gallate du propyl,	Nostoc Sp
L'acide tannique	Photobacterium .phosphoreum
Flavanols, flavanes du thé	Shigelloides .plesiomonas
Tannins(myrobalan et barbillon)	Polyangium Sp
L'éthanol extrait de ferruginea du boridelia 2, 3 ; 4 -tetrakis - (3, 4, 5-trihydroxybenzoyl) - glucosylpyranose. ellagitannin,	Proteus .mirabilis Proteus .vulgaris

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو القيام بدراسة كمية من اجل إثبات إمكانية استعمال بعض التقنيات, من خلال البحث المكتباتي و التجارب التطبيقية, و ذلك لاسترجاع الدباغ المستخلص من قشرة شجر الصنوبر الحلبي. للقيام بهذه العملية, اعتمدنا على طريقتين: الأولى تتمثل في عملية تبخر المذيب الذي يحتوي على الدباغ المسترجع بطريقة الاستخلاص سائل- سائل, و الثانية تتمثل في تسرب الدباغ باستعمال النحاس في الوسط. سنحاول في نهاية هذا العمل تقديم بعض الاقتراحات, من اجل استرجاع الدباغ في أحسن الظروف.

الكلمات المفتاحية: الدباغ, الصنوبر الحلبي, استخلاص, استرجاع, ترسب

## ABSTRACT

This work aims at carrying out a qualitative study to show, through a literature search and experiments, the possibility of using certain techniques to recover snobar bark tannin.

Two methods have been used: the evaporation of the solvent containing the tannin recovered by liquid-liquid extraction and the tannin-precipitation by copper in acetate medium.

At the end of the present study, we tried to put forward some suggestions to recover the tannin in the best conditions.

Key-words: Tannin, Snobar, Extraction, Recovering, Precipitation.

## RESUME

L'objectif de ce travail est de faire une étude qualitative afin de montrer, à travers une recherche bibliographique et des essais pratiques, la possibilité d'utiliser certaines techniques pour la récupération des tannins extraits de l'écorce de pin d'Alep.

A cet effet deux méthodes ont été utilisées : la première concerne l'évaporation du solvant contenant les tannins récupérés par extraction liquide-liquide, la deuxième concerne la précipitation des tannins par le cuivre en milieu acétate.

Nous essayerons, à la fin de notre travail, d'émettre certaines suggestions afin de récupérer les tannins dans les meilleures conditions.

Mots clé: Tanins, Pin d'Alep, Extraction, récupération, précipitation.