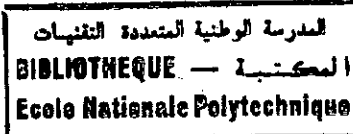


M0039/95B



THESE

présentée à

l'Ecole Nationale Polytechnique - Alger -
Département de Génie chimique

pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie chimique

par

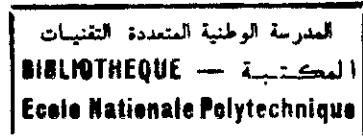
Saida BOUSTILA
Ingénieur d'Etat à l'ENP

**Optimisation du procédé de récupération des acides gras
du liège de Quercus suber L. par dépolymérisation alcaline
de la subérine**

Soutenu en Octobre 1995 devant la commission d'examen

| | | |
|--------------------|--------------------------------|------------|
| M. M.H. GUERMOUCHE | Professeur à l'USTHB-Alger | Président |
| Mme. R. DERRICHE | Chargée de cours à l'ENP-Alger | Examineur |
| Mme. F. MEZIANI | Chargée de cours à l'ENP-Alger | Examineur |
| M. T. LAMRAOUI | Chargé de cours à l'ENP-Alger | Examineur |
| Mme. S. CHARCHARI | Docteur d'Etat à l'ENP-Alger | Rapporteur |
| M. E.H. BENYOUSSEF | Maître assistant à l'ENP-Alger | Invité |

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Education Nationale
Ministère Délégué aux Universités et à la Recherche Scientifique



THESE

présentée à

l'Ecole Nationale Polytechnique - Alger -
Département de Génie chimique

pour l'obtention du diplôme de Magister en Génie chimique

par

Saida BOUSTILA
Ingénieur d'Etat à l'ENP

**Optimisation du procédé de récupération des acides gras
du liège de Quercus suber L. par dépolymérisation alcaline
de la subérine**

Soutenue en Octobre 1995 devant la commission d'examen

| | | |
|--------------------|--------------------------------|-------------|
| M. M.H. GUERMOUCHE | Professeur à l'USTHB-Alger | Président |
| Mme. R. DERRICHE | Chargée de cours à l'ENP-Alger | Examinateur |
| Mme. F. MEZIANI | Chargée de cours à l'ENP-Alger | Examinateur |
| M. T. LAMRAOUI | Chargé de cours à l'ENP-Alger | Examinateur |
| Mme. S. CHARCHARI | Docteur d'Etat à l'ENP-Alger | Rapporteur |
| M. E.H. BENYOUSSEF | Maître assistant à l'ENP-Alger | Invité |

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de valorisation des ressources végétales régionales du département de Génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction de Madame S. CHARCHARI, Docteur d'Etat dans le même département.

Je dois exprimer tout d'abord ma plus vive reconnaissance à Madame S. CHARCHARI, qui a accepté de diriger ce travail, pour l'intérêt, la disponibilité, l'aide précieuse et le suivi régulier qu'elle m'a constamment prodigués.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mon grand respect à Monsieur le professeur R. BELABBES pour m'avoir intégré dans son équipe de recherche.

Je remercie vivement Monsieur M.H. GUERMOUCHE, Professeur à l'USTHB pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de soutenance.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame R. DERRICHE, chargée de cours à l'ENP, Madame F. MEZIANI, chargée de cours à l'ENP, Monsieur T. LAMRAOUI, chargé de cours à l'ENP et Monsieur E.H BENYOUSSEF, maître assistant à l'ENP qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Que les enseignants du département de Génie chimique trouvent ici l'expression de mes respectueux remerciements pour toutes les connaissances qu'ils m'ont communiquées.

Mes remerciements s'adressent également au personnel de la bibliothèque et du centre de calcul de l'ENP pour leurs précieux concours.

Je n'oublierai pas d'exprimer mes sincères remerciements à ma famille pour son soutien moral et ses encouragements en particulier ma soeur Ourida qui m'a beaucoup aidée tout le long de mes études.

هذا العمل يحتوي على نتائج بحث قدمت على استرجاع حموض دهنية الفلينية من الفلين المتواجد بمنطقة بجاية. تم تحليل هذه المادة بطريقة قلووية متبوعة باستخلاص الحموض بإثير البترول. لتحسين عوامل التحليل القلوي المؤثرة على المرذود، طبقنا طريقتي المنحدرا الأكبر وتخطيط التجارب. أما بالنسبة لإستخلاص الحموض، درسنا تأثير بعض العوامل كالزمن، رطوبة النبات وكتلة النبات في حجم معين من المذيب وأخيراً عينا الخصائص الفيزيوكيميائية للمستخرج.

Résumé:

Ce travail présente les résultats d'une recherche menée sur la récupération des acides gras de la subérine du liège de *Quercus suber* L. provenant de la région de Bejaïa. Le procédé met en oeuvre la dépolymérisation alcaline de la subérine suivie de l'extraction des acides gras à l'éther de pétrole.

L'optimisation, des paramètres intervenant dans la dépolymérisation alcaline de la subérine, effectuée par la méthode de la plus grande pente de déplacement vers le maximum et par la planification factorielle des expériences, a permis d'atteindre les conditions optimales de ce procédé.

Quant à l'extraction des acides gras à l'éther de pétrole, ceci a été réalisée dans un réacteur agité à la température d'ébullition du solvant. L'influence sur le rendement en extrait de la durée d'extraction, de l'hydromodule et du taux d'humidité du solide, a été étudiée. Les propriétés physico-chimiques de l'extrait obtenu dans les conditions optimales de dépolymérisation et d'extraction ont été évaluées.

Abstract:

This work reports results on fatty acids determination of suberin, content of the outer bark of cork oak, *Quercus suber* L. coming from Bejaïa region. The method used is the alkaline depolymerization of suberin followed by the solvent extraction of fatty acids.

The optimization of alkaline depolymerization parameters using steepest ascent (descent) and experiment design methods has permitted to reach the optimal functioning conditions of this process.

The petroleum ether extraction of the fatty acids has been realized in agitated reactor at solvent boiling temperature. Influence on the yield of length of extraction, hydromodulus and moisture content of the material, has been studied. The physical properties of the concrete obtained in the optimal conditions of depolymerization and extraction have been investigated.

Liste des symboles utilisés

- C**: concentration molaire de la solution aqueuse de KOH, moles/l ;
- C_e**: concentration de l'extrait dans l'éther de pétrole, g/l ;
- F**: valeur du test de Fischer ;
- G**: granulométrie du liège, mm ;
- \bar{G}** : granulométrie moyenne du liège, mm ;
- H**: taux d'humidité du liège, % ;
- I**: matrice unité ;
- IA**: indice d'acide de l'extrait ;
- M**: rapport des masses de KOH et du liège à traiter ;
- N**: nombre d'essais répétitifs ;
- R**: rendement en extrait rapporté à la masse de liège sec, % ;
- R_c** : rendement cumulé , % ;
- R_e**: rendement en extrait rapporté à la masse de liège sec ayant subi une dépolymérisation alcaline, % ;
- R_h**: rendement en extrait rapporté à la masse de liège humide ayant subi une dépolymérisation alcaline, % ;
- S²_{res}** : variance résiduelle ;
- S²_y** : variance relative à la moyenne ;
- V**: volume d'eau, ml ;
- X**: matrice composée des variables réduites x_i ;
- X^t** : matrice transposée de X ;
- Z_i**: variable réelle du paramètre i ;
- Z_{i 0} , Z'_{i 0}** : niveaux de base de la variable i ;
- Z_{i inf} , Z'_{i inf}**: niveaux inférieurs de la variable i ;
- Z_{i sup} , Z'_{i sup}**: niveaux supérieurs de la variable i ;
- a**: nombre positif déterminant la grandeur du pas ;
- b_i**: coefficients de l'équation exprimant y (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) ;

- b**: matrice composée des coefficients b_i ;
- d**: débit d'alimentation ;
- d²⁰₂₀**: densité de l'extrait ;
- h**: hydromodule, m^3/kg ;
- n**: nombre d'essais ;
- pH**: pH du mélange à la fin de la dépolymérisation ;
- t**: durée de dépolymérisation, h ;
- t_e**: temps d'extraction, mn ;
- x_i**: variables réduites du modèle déterminé par la méthode de la plus grande pente ;
- x₁**: variable réduite du rapport des masses de KOH et du liège ;
- x₂**: variable réduite de la durée de dépolymérisation ;
- x₃**: variable réduite de la granulométrie du liège ;
- x₄**: variable réduite du pH du mélange ;
- x₅**: variable réduite du volume d'eau ;
- x_i'**: variables réduites du modèle déterminé par le plan factoriel 2^3 ;
- x₁'**: variable réduite du rapport des masses de KOH et du liège ;
- x₂'**: variable réduite de la granulométrie ;
- x₃'**: variable réduite du volume d'eau ;
- y**: rendement en extrait exprimé par les variables x_1, x_2, x_3, x_4 et x_5 , % ;
- y_i**: valeurs expérimentales de y ;
- \bar{y} : moyenne arithmétique des essais répétitifs ;
- \hat{y} : valeur de y calculée à partir de l'expression du modèle mathématique ;
- y', y''**: rendements en extrait exprimés par les variables x_1', x_2' et x_3' , % ;
- λ_i**: intervalle de variation du paramètre i ;
- θ_i**: pas de déplacement de la variable i vers le maximum ;
- α**: seuil de confiance ;
- v₁, v₂, v_{res}, v_y**: degrés de liberté ;
- V**: volume du catalyseur ;
- τ**: taux de conversion.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I: Le chêne-liège | 2 |
| Chapitre II: Le liège | 6 |
| Chapitre III: La subérine | 13 |
| Chapitre IV: Procédés de séparation et de dépolymérisation de la subérine du liège de Quercus suber L. | 21 |
| Chapitre V: Optimisation des conditions opératoires de la dépolymérisation alcaline de la subérine du liège de Quercus suber L. | 37 |
| Chapitre VI: Détermination de l'étape limitante de la dépolymérisation alcaline du liège de Quercus suber L. | 54 |
| Chapitre VII: Optimisation de l'extraction des acides gras de la subérine dépolymérisée du liège de Quercus suber L. | 58 |
| Chapitre VIII: Conditions optimales de la récupération des acides gras de la subérine du liège de Quercus suber L.. Caractéristiques du produit obtenu | 62 |
| Conclusion | 63 |
| Bibliographie | 64 |
| Annexe | |

Introduction

Parmi les espèces forestières, le *Quercus suber* L. ou chêne-liège jouit d'une appréciation particulière, car il est une source inépuisable de liège, matière aux propriétés remarquables, à laquelle l'industrie a trouvé une série d'applications.

A l'origine de ces propriétés du liège est son constituant principal, la subérine, un biopolyester, dont la biogenèse et la composition chimique intriguent les chercheurs depuis fort longtemps.

Amorcées il y a près de deux cent ans, les recherches relatives à la composition chimique de la subérine ont connu un essor important avec l'avènement des techniques de séparation et d'analyse instrumentale très performantes. Nous savons maintenant que cette substance naturelle renferme des acides gras, dont l'intérêt économique n'est plus à démontrer.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la récupération des acides gras de la subérine du liège, en effectuant au préalable sa dépolymérisation par voie chimique.

Parmi les divers procédés de dépolymérisation, la dépolymérisation alcaline à l'hydroxyde de potassium a retenu notre attention. Cinq paramètres intervenant dans ce procédé ont été optimisés par la méthode de la plus grande pente de déplacement vers l'optimum. L'utilisation ultérieure du plan factoriel à deux niveaux des trois paramètres, les plus importants, a permis d'établir un modèle mathématique, représentant le comportement du système étudié et de déterminer leurs valeurs optimales.

Quant à l'extraction des acides gras, elle a été effectuée à l'éther de pétrole et réalisée dans un réacteur agité à la température d'ébullition du solvant. L'influence sur le rendement en acides gras de la durée d'extraction, de l'hydromodule et du taux d'humidité du solide a été étudiée. Le mélange d'acides gras, obtenu dans les conditions optimales de dépolymérisation et d'extraction a été caractérisé par ses propriétés physico-chimiques.

Chapitre I: Le chêne-liège

| | |
|-------------------------------------|---|
| I.1. Classification botanique | 2 |
| I.2. Description botanique | 2 |
| I.3. Répartition géographique | 3 |
| I.3.1. Dans le bassin méditerranéen | 3 |
| I.3.2. En Algérie | 4 |

I.1. Classification botanique

La classification botanique [1] place le chêne-liège dans:

- embranchement : Trachéophytes
- sous embranchement : Ptéropsides
- classe : Angiospermes
- sous classe : Dicotylédones
- ordre : Fagales
- famille : Fagacées
- genre : Quercus
- section : Cerris
- espèce : Q. suber

Le genre *Quercus* compte environ 320 espèces dont ***Quercus suber* L.** qui a été décrit pour la première fois par le botaniste suédois **Linné** en 1753 [2].

I.2. Description botanique

Le chêne-liège est un arbre trapu, de taille moyenne atteignant d'ordinaire 10 à 15 et rarement 20 m de hauteur [3]. Son tronc est robuste, pouvant atteindre 4 à 5 mètres de circonférence, à cime arrondie souvent irrégulière. Il est souvent tortueux, recouvert d'un liège épais, gris à la surface, très fortement crevassé longitudinalement, que l'on trouve sur les arbres non exploités [4].

Le tronc est fortement enraciné et cet enracinement pivotant lui donne une résistance considérable, car coupé ou brûlé jusqu'au ras du sol, il renaît [5].

Les feuilles persistent deux à trois ans, mais se renouvellent partiellement chaque année [5].

Les fleurs sont unisexuées, les organes mâles ou femelles étant chacun dans une fleur spéciale, chaque arbre portant des fleurs mâles et des fleurs femelles [5].

Le fruit ou gland de chêne est un aliment apprécié par certains animaux [3].

Le bois de chêne-liège est dur, compact et difficile à travailler. Il est employé en menuiserie et comme combustible.

I.3. Répartition géographique

I.3.1. Dans le bassin méditerranéen

La distribution du chêne-liège est limitée actuellement à la région méditerranéenne occidentale. Il y trouve les conditions nécessaires à la végétation grâce à l'influence atlantique qui vient adoucir le climat méditerranéen typique. Sur les 2150000 hectares qui représentent l'aire du *Quercus suber* L. dans le monde, 1544750 hectares environ, soit plus de 2/3 appartiennent à cette zone atlantique où la température moyenne de 14 à 17°C et la pluviométrie de 400 à 1150 mm sont propices à son développement. Il affectionne les schistes non calcaires, le grès numédien, mais vient aussi sur sable chaud [2, 6].

En effet, comme le montre la figure 1, on le rencontre d'une manière spontanée à une altitude moyenne de 1100 à 1400 mm, en Algérie, au Maroc, en Tunisie, en Italie (Sicile, Sardaigne), en France (Alpes maritimes, Var et Pyrénées orientales), en Espagne et au Portugal [6].

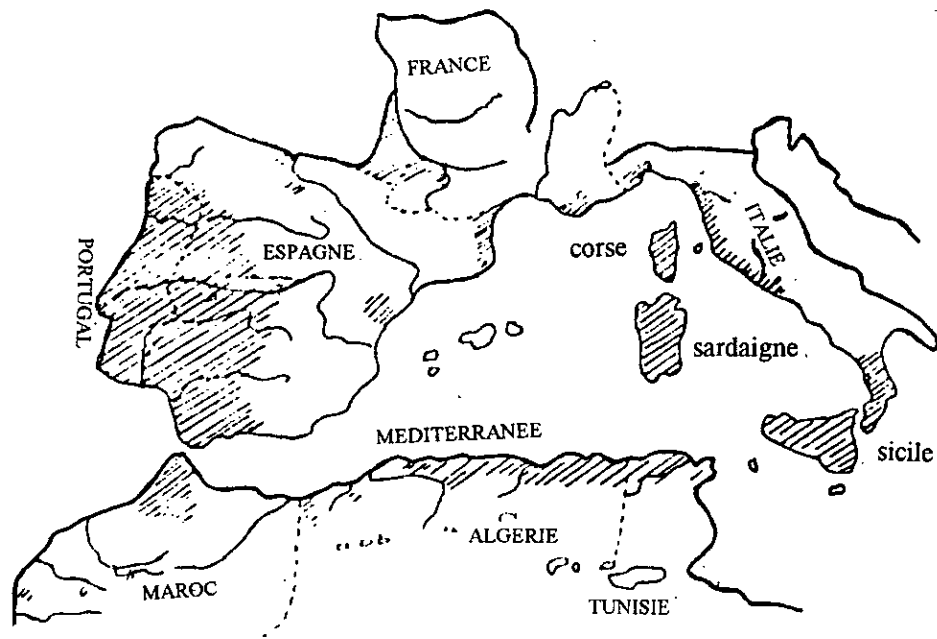


Figure 1: Zones de végétation du chêne-liège

Le tableau 1 regroupe, selon Normandin [7], les surfaces occupées par cette espèce dans les pays producteurs de liège.

Tableau 1: Superficie, en 10³ ha, occupée par le chêne-liège

| Pays | Sources | | | | |
|-----------------|--------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|------|
| | Natividade en 1956 | Viney et chantereuil en 1961 | R.A.D.P. en 1964 | I.D.F. en 1971 Extension | |
| | | | | Maxi | Norm |
| Portugal | 740-820 | 1010 | 740 | 600 | 600 |
| Espagne | 500 | 350 | 330 | 340 | 330 |
| Algérie | 440 | 400 | 440 | 480 | 200 |
| Maroc | 400 | 425 | 320 | 450 | 300 |
| Tunisie | 140 | 100 | 150 | 140 | 100 |
| France | 70 | 70 | 130 | 206 | 54 |
| Italie | 50-70 | 90 | 90 | 75 | 70 |

Le tableau 1 montre que selon la superficie occupée par le chêne-liège, l'Algérie se place en troisième position après le Portugal et l'Espagne.

I.3.2. En Algérie

En Algérie, le chêne-liège occupe des aires qui se répartissent comme suit [8]:

- Est : 392000 ha ;
- Centre: 41000 ha ;
- Ouest : 7000 ha .

Discontinues sur tout l'est, les aires couvertes de chêne-liège ne dépassent pas 60-70 km de largeur dans son extension maximale depuis la mer [2].

A l'ouest, cet espèce ne forme que des îlots très disséminés dont la limite au sud se situe à Thniet- el -had à 83 km de la mer.

Au centre du pays, le chêne-liège forme de belles futaies en grande Kabylie à Azazga et à Béni ghorbi [9].

Chapitre II: Le liège

| | |
|-----------------------------|----|
| II.1. Description | 6 |
| II.2. Formation | 6 |
| II.3. Structure cellulaire | 6 |
| II.4. Constitution chimique | 8 |
| II.5. Propriétés | 11 |
| II.6. Utilisations | 11 |
| II.7. Liège utilisé | 12 |

II.1. Description

Le liège est une matière spongieuse élastique, produit du développement de l'écorce du chêne-liège [6]. Le liège normal de première formation appelé " liège mâle " est compact, crevasse, sans souplesse et à peu de valeur. Le liège de qualité " liège femelle " ou liège de reproduction est obtenu après enlèvement du liège dès que les troncs atteignent 10 à 15 cm de diamètre.

Le liège de reproduction est non ou à peine fendu, plus élastique, plus homogène et peut atteindre 5 à 6 cm d'épaisseur [4]. Prélevé périodiquement de l'arbre par démasclage, le liège femelle est ensuite régénéré [6].

II.2. Formation

L'assise génératrice cambiale du chêne-liège donne naissance vers l'intérieur, à un bois très dur à larges rayons ligneux, pauvre en zones poreuses et en vaisseaux et vers l'extérieur, à un liber mince riche en tannins. Entre le liber et le liège fonctionne une seconde assise génératrice externe subéro-phellodermique, qui dérive d'une dédifférenciation de cellules de parenchyme, formant vers l'extérieur des produits qui se chargent d'une substance lipidique hydrophobe, la subérine. Ainsi se constitue le liège, revêtement protecteur imperméable du tronc, interrompu de place en place par des zones lâches de cellules subérifiées, les lenticelles, permettant les échanges gazeux entre le rameau et le milieu extérieur [10, 11].

Le liège présente des couches annuelles visibles à l'oeil nu. Chaque couche est formée par un liège initial aux cellules larges et un liège final aux cellules étroites. La zone subéro-phellodermique peut être active durant toute la vie de l'arbre.

Au début de son activité, le tronc reste lisse. Quand l'arbre devient plus âgé, sa surface se fissure par suite des forces mécaniques provoquées par la croissance en épaisseur du tronc.

II.3. Structure cellulaire

L'étude de la structure cellulaire du liège a été entreprise dès 1664 par **Robert Hooke** [12] qui examina une coupe fine de liège sous le microscope et fournit les premières informations sur sa structure. Les coupes de liège faites par **Leeuwenhoek** en 1674 ont été retrouvées récemment et examinées sous les microscopes électroniques à balayage et à transmission [13].

La description de la structure du liège faite par ces chercheurs a été confirmée par des études menées par Natividade [2, 14] en Portugal.

Le liège est un tissu homogène de cellules à paroi mince, disposées d'une façon régulière sans espaces intercellulaires. Comme le montre la figure 2, il n'y a pas de communication entre les cellules contiguës qui sont par conséquent des unités closes.

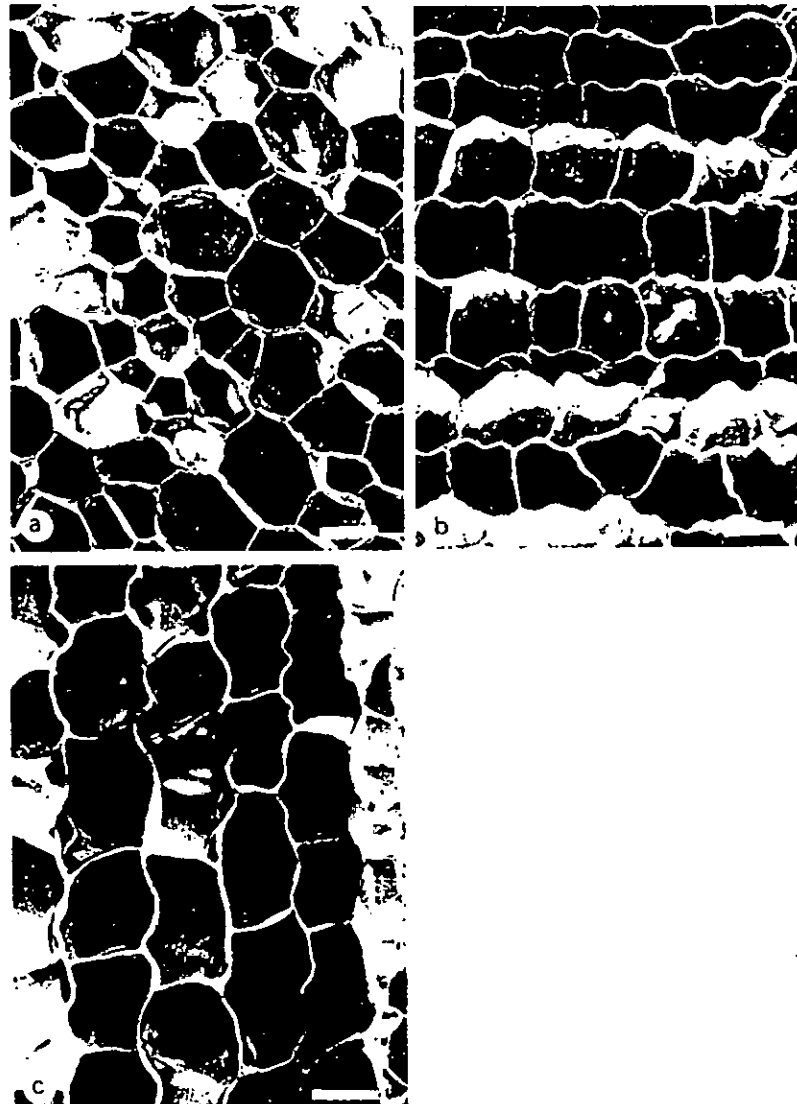


Figure 2: Images micrographiques du liège de reproduction de *Quercus suber* L.
a- Coupe tangentielle (la flèche montre la forme triangulaire)
b- Coupe transversale (la flèche montre quatre arêtes se joignant au sommet du réseau)
c- Coupe radiale

En se rendant compte de la disposition décalée des colonnes, les cellules du tissu de liège ont été décrites d'abord comme étant des polyèdres à 14 faces [15] et finalement elles ont été considérées comme étant des prismes rectangulaires pentagonaux et hexagonaux avec leurs axes le long de la direction radiale de l'arbre, empilées en colonnes [16].

Dans tous les cas, les cellules de liège demeurent vivantes, avec un protoplasme, un noyau, des leucites et des hydroleucites. Par la suite, un an au plus tard, elles meurent; se vident et se remplissent d'air qui les rend opaques.

II.4. Constitution chimique

De nombreux chimistes ont tenté de déterminer la constitution chimique du liège de *Quercus suber* L. . Les premières expériences datent du XVIII^{ième} siècle.

En 1787, **Brugnatelli** [17] a obtenu, après avoir traité le liège par l'acide nitrique, un produit qu'il appela acide subérique. Environ 28 ans plus tard, **Chevreul** [18,19] reprit ses recherches et identifia la subérine, la substance certainement la plus remarquable qui entre dans la composition du tissu subéreux, et considéra la cérine comme un corps simple. Par la suite, **Kugler** [20] montra que par traitement à la soude, l'on peut récupérer du liège un mélange d'acides gras représentant près de la moitié de son poids.

En 1920, **Klauber** [21] attribue au liège la composition suivante:

| | |
|--|--------|
| - Subérine | : 58 % |
| - Cellulose | : 22 % |
| - Lignine | : 12 % |
| - Eau | : 5 % |
| - Cérine | : 2 % |
| -Vanilline, acides phénoliques, tannique, diacrilique,.... etc. | : 1 % |

qui ne s'éloigne pas beaucoup, en ce qui concerne les quatre premiers composants, de celle indiquée par **Kugler** en 1884. Cet auteur a pu isoler du liège l'acide phénolique, l'acide stéarique et la glycérine.

Guillemonat [22], à qui l'on doit des contributions récentes et précieuses à la connaissance de la chimie du liège, le considère comme formé principalement de deux groupes de substances:

1^{er} groupe: produits extractibles par l'action de solvants; ils représentent, au total environ 19 %. Ce sont les céroïdes et les tannins;

2^{ème} groupe: en traitant par un alcali de liège débarrassé des céroïdes et des tannins, on obtient:

a- des acides solubles dans l'eau constituant 21 % du liège;

b- des acides gras insolubles dans l'eau représentant 32 % du liège;

c- un résidu insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques représentant 27 % du liège.

Un peu plus tard, **Guillemonat** [23] a déterminé approximativement la composition du liège et a réparti ses constituants en six catégories, en l'occurrence:

| | |
|-----------------------------------|--------|
| - céroïdes | : 5 % |
| - subérine | : 45 % |
| - lignine | : 27 % |
| - cellulose et polysaccharides | : 12 % |
| - tannins | : 6 % |
| - constituants minéraux et divers | : 5 % |

Il faut y ajouter la glycérine, dont l'existence dans le liège, a été longtemps un sujet de controverse et qui fait partie vraisemblablement de la subérine.

Quant à la teneur en acides gras, différentes valeurs, allant de 39,67 % à 58 %, sont rapportées respectivement par **Mitscherlich** et **Schmidt** [2].

D'autres divergences, relatives à la composition chimique du liège, apparaissent dans le tableau 2 ci-après que nous reproduisons d'après **Ribas-Marqués** [24].

Tableau 2: Composition chimique du liège d'après différents auteurs [24]

| Constituants | Kugler 1884 [20] | Zemplén 1913 | Guillemonat 1942 [22] | Fierz-David et Ulrich 1945 | Cooke 1949 |
|---|--------------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------------------|---------------|
| Humidité | 5 | 6,21 | - | 7 | 3-7 |
| Cendres | 0,5 | 4,12 | - | - | 0,1-0,2 |
| Tannins et phlobaphènes | - | - | - | - | 2,5-6,5 |
| Extrait chloroformique | cérine 2,9 acides 10 12,9 | - | 19,0 | - | 2-3 |
| Extrait alcoolique | - | 10,5 | - | 20 | - |
| Extrait avec alcali alcoolique | acides 30 glycérine 2,65 32,65 | 38,65 | 32,0 | 50 | 24-35 |
| Extrait aqueux | 8 | 14,0 | 21,0 | - | - |
| Extrait avec H ₂ SO ₄ | dilué 1,5 | 1,5 | - | - | - |
| Cellulose et substances analogues | 22 | - | - | 11 | 20-32 |
| Lignine | 12,85 | - | - | - | - |
| Résidus ligno-cellulosiques et substances analogues à la cellulose | - | 24,5 | 27,0 | - | - |

De nos jours, la composition chimique du liège est pratiquement élucidée bien que quelques variations du point de vue quantitatif subsistent encore d'après différents auteurs. Aussi, la teneur en subérine, constituant principal de la paroi cellulaire, est estimée entre 33 et 55 % [23, 25-30].

Les cires, associés à la subérine dans la deuxième assise génératrice, représentent environ 5% [23]. Quant aux tannins et autres substances phénoliques, leur teneur a été évaluée à 7 % [31].

Enfin, des travaux récents [32] menés sur le liège d'Espagne, rapportent la composition chimique suivante:

- cendres : (0,1 - 0,2) %
- eau : (3,0 - 7,0) %
- tannins : (2,5 - 6,5) %
- acides gras : (24,0 - 35,0) %
- cérine : (2,0 - 3,0) %
- lignine : (20,0 - 32,0) %
- celluloses : (20,0 - 32,0) %

Ainsi, les acides gras, au même titre que les matières cellulosiques et leurs dérivés, seraient les principaux constituants du liège.

II.5. Propriétés

La structure et la composition chimique du liège sont à l'origine de ses propriétés remarquables. Le liège est une matière de faible poids, imperméable aux liquides, un bon isolant thermique, chimiquement stable et résistant à l'action des micro-organismes. Il possède une forte capacité d'amortissement et un coefficient de friction élevé [2, 33].

II.6. Utilisations

Grâce à cette combinaison particulière de propriétés, le liège jouit, depuis longtemps d'utilisations nombreuses et variées dans plusieurs secteurs et industries.

Diverses applications sont réservées au liège de reproduction et au liège de trituration qui comprend le liège mâle, les déchets et les rebuts.

Le liège de reproduction sert à la fabrication des bouchons tronconiques, cylindriques, de pharmacie et de capsules pour bouteilles à eaux minérales.

Le liège de trituration est utilisé en aggloméré expansé pur, sans liant, comme l'isolant type dans l'industrie frigorifique, acoustique, de climatisation et dans l'industrie des bâtiments pour revêtement, planches, cloisons,.... etc. En aggloméré avec liant, il est utilisé pour la fabrication de semelles pour chaussures, joints de moteurs, amortisseurs et blocs antivibrations

pour les automobiles. Il est également utilisé dans la confection de tapis de bain, de sous verres, sous plats et parquets en ébénisterie [2, 3, 33, 34].

II.7. Liège utilisé

Nos travaux ont été effectués sur un lot de liège de reproduction d'une épaisseur moyenne de 2,6 cm prélevé en Août 1992 sur un arbre de la subéraie de Béjaïa, âgé de 165 ans. Le liège a été broyé, tamisé et des échantillons représentatifs de chaque granulométrie ont été préparés. Le taux d'humidité du liège a été déterminé par la méthode normalisée [35] et évalué à 2 %.

Chapitre III: La subérine

| | |
|------------------------------------|----|
| III.1. Localisation de la subérine | 13 |
| III.2. Composition de la subérine | 13 |
| III.3. Biosynthèse de la subérine | 18 |

Le terme subérine a été utilisé, pour la première fois par **Chevreul** [19], pour désigner la matière insoluble du bouchon en liège. Elle serait responsable de la résistance et de l'imperméabilité du liège [27].

Actuellement, ce terme est attribué au biopolymère, trouvé dans l'épiderme des végétaux, en général, et dans les parois cellulaires, en particulier.

III.1. Localisation de la subérine

La localisation de la subérine occupe une place spéciale dans l'histoire de la microscopie et de l'anatomie des végétaux [36].

Dans les années 1660, lorsque **Robert Hooke** mit au point le microscope, l'une des premières matières qu'il examina était l'écorce subérisée du chêne-liège. Ces observations lui ont permis de découvrir l'unité fondamentale de la structure biologique, la cellule.

Environ deux cent ans plus tard, **Von Höhnel** [37] en examinant au microscope des échantillons de liège, décrit la structure lamellaire de la subérine.

Enfin, dans les années 1960, **Sitte** [38] procéda à l'observation au microscope électronique des régions subérisées de l'écorce de chêne-liège et mit en évidence une structure lamellaire, comprenant des bandes claires et des bandes sombres, qu'il attribua respectivement aux cires et à la subérine.

III.2. Composition chimique de la subérine

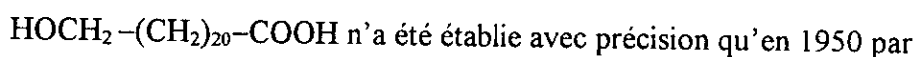
Constituant principal du liège, puisque tous les travaux mentionnent sa teneur élevée, allant de 45 à 50 %; la subérine est en même temps un produit caractéristique et original, mais aussi très complexe. Malgré le nombre considérable d'études effectuées à son sujet, les résultats certains et définitifs sont encore fragmentaires [23]. Toutefois, l'ensemble des auteurs s'accordent pour décrire la subérine comme un biopolyester constitué, d'une part, de composés aromatiques, similaires à ceux retrouvés dans la lignine et d'autre part, de restes d'acides gras à longue chaîne aliphatique se rapprochant de la cutine [39].

La présence de ces derniers dans la subérine a été pour la première fois mise en évidence par **Lagrange** qui isola, en 1797, de la subérine du liège, des acides gras, en lui faisant subir un traitement à l'acide nitrique.

L'isolation et l'étude de la structure chimique des acides gras du liège ont fait l'objet de nombreux travaux entrepris vers la fin du XIX^{ième} siècle par **Fluckiger** et **Gibson** [40] en 1890, puis par **Brautigam** et **Thoms** en 1898.

En 1917, **Zetsché** et coll. entreprirent un travail d'ensemble et publièrent neuf mémoires sur le liège, dont le dernier date de 1937. Ils réussirent à isoler de la subérine du liège quatre acides gras, en l'occurrence:

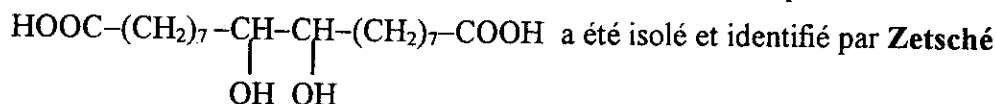
- l'acide phellonique ou acide 22- hydroxy docosanoïque, dont la structure:



n'a été établie avec précision qu'en 1950 par **Guillemonat** [41]; sa teneur dans le liège a été estimée à 5-8 %.

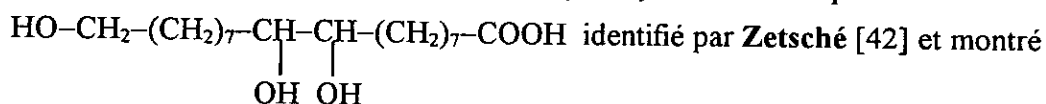
- l'acide phellogénique ou acide docosandioïque: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$, représentant 0,5 % du liège [41- 43].

- l'acide phloïonique ou acide 9,10- dihydroxy octadécandioïque:



a été isolé et identifié par **Zetsché** [42, 44]; sa proportion dans le liège, 3 à 4 %, a été établie par **Cesaire** et **Guillemonat** [45].

- l'acide phloïonolique ou acide 9,10,18- trihydroxy octadécanoïque:



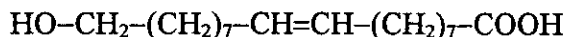
identifié par **Zetsché** [42] et montré qu'il entre pour 0,8 % dans la constitution du liège par **Ribas** [46].

Plus tard, en 1954, **Ribas** [47] rapporte la présence dans la subérine du liège de deux acides gras insaturés :

- l'acide 9-octadécendioïque:



- l'acide 18-hydroxy-9-octadécénoïque:



Ce dernier a été isolé à l'état pur par **Vannel** en 1960 [48].

En 1972, **Holloway** [27] publie les résultats d'une recherche plus approfondie dans ce domaine et évalue les teneurs des constituants neutres et acides de la subérine du liège. Le tableau 3 suivant, regroupe ces résultats.

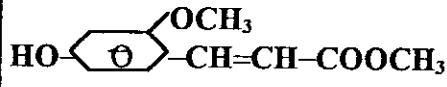
Tableau 3: Composition de la subérine du liège de *Quercus suber* L. selon Holloway [27]

| Constituants | Teneur, % |
|---|-----------|
| <u>Constituants neutres</u> | |
| Alcools-1 (C ₂₂ -C ₂₈) | 2,7 |
| Non identifiés | 3,4 |
| <u>Constituants acides</u> | |
| Monobasiques (C ₁₆ -C ₂₆) | 1,9 |
| α,ω - dibasiques (C ₁₆ -C ₂₆) | 7,6 |
| ω -hydroxy monobasiques (C ₁₆ -C ₂₆) | 47,4 |
| 9,10 -dihydroxy octadécanoïque | 15,4 |
| 9,10,18 -trihydroxy octadécanoïque | 7,7 |
| Non identifiés | 13,9 |

En effectuant une méthanolyse alcaline de liège d'Espagne suivie d'une séparation des produits obtenus sur colonne de gel de silice, **Seoane et coll.** [49] réussissent à isoler pour la première fois les esters méthyliques de deux epoxy acides, en l'occurrence, l'acide epoxy cis-9,10-octadécandioïque et l'acide epoxy cis-9,10-hydroxy-18 octadécanoïque. Leurs structures ont été établies par spectroscopies IR, RMN et de masse.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) des esters méthyliques d'acides, ainsi isolés du liège, a permis à ces chercheurs d'estimer leurs teneurs. Le tableau 4 réunit les composés identifiés et leurs teneurs, en %, déterminées par CPG.

Tableau 4: Teneurs relatives des esters méthyliques d'acides gras isolés de la subérine du liège selon Seoane et coll.[49]

| Composés identifiés | Teneur relative, % |
|--|--------------------|
| $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$ (n= 14,...,24) | 2,8 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ (n= 16,...,22) | 10,8 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}$ | 25,7 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}$ | 13,8 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}$ | 4,3 |
| $\text{CH}_3\text{COOH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$ (n= 10,...,22) | 9,7 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$ | 10,2 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$ | 11,7 |
| $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$ | 8,8 |
|  | 0,4 |

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes:

- la partie aliphatique de la subérine est constitué de 57,4 % d'acides monocarboxyliques, de 40,4 % d'acides dicarboxyliques, parmi lesquels figurent en proportions importantes les acides epoxy-9,10- et dihydroxy-9,10-dioïque en C₁₈.
- la série homologue des acides gras est représentée dans la subérine par des acides de poids moléculaire moyen, comportant 18 à 22 atomes de carbone.

- enfin, la partie aromatique de la subérine serait constituée, entre autres, d'acides phénoliques.

Sur la base de l'ensemble des informations obtenues jusqu'alors, **Kolattukudy** [50, 51] a proposé, dans les années 1980, un modèle de la structure de la subérine. Ce modèle est schématisé sur la figure 3.

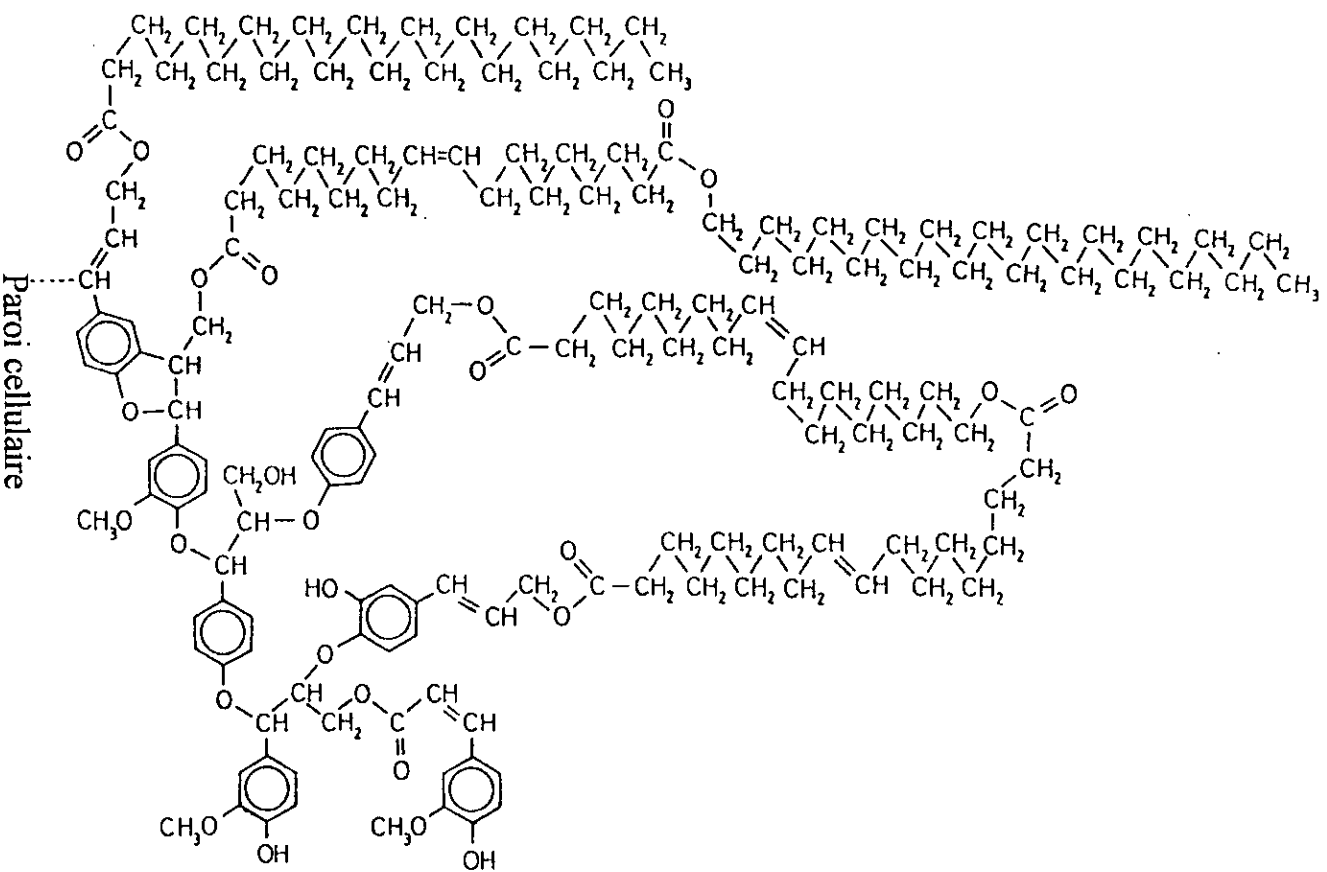


Figure 3: Modèle proposée pour la structure de la subérine

Le modèle, ainsi présenté, est celui d'un polyester contenant une matrice phénolique et une matrice aliphatique. Il est lié aux parois de la cellule par covalence du côté de la matrice phénolique.

A l'appui de ce modèle vient le fait que les parois des cellules subérisées répondent positivement aux tests qualitatifs des phénols. Par ailleurs, l'hydrolyse alcaline du liège provoque la libération des acides gras, constituant la matrice aliphatique.

Enfin, des études menées sur des tissus subérisés montrent la participation des acides phénoliques et des acides gras dans la biosynthèse de la subérine.

III.3. Biosynthèse de la subérine.

Le chemin de biosynthèse des composés aliphatiques de la subérine a été proposé par **Kolattukudy** en 1977 [52] suite aux études faites sur les cellules subérisées des tubercules de pomme de terre.

L'unique réaction décrite dans ce chemin, comme le montre la figure 4, est l'oxydation du ω -hydroxy acide en acide dicarboxylique, le monomère caractéristique de la subérine [50].

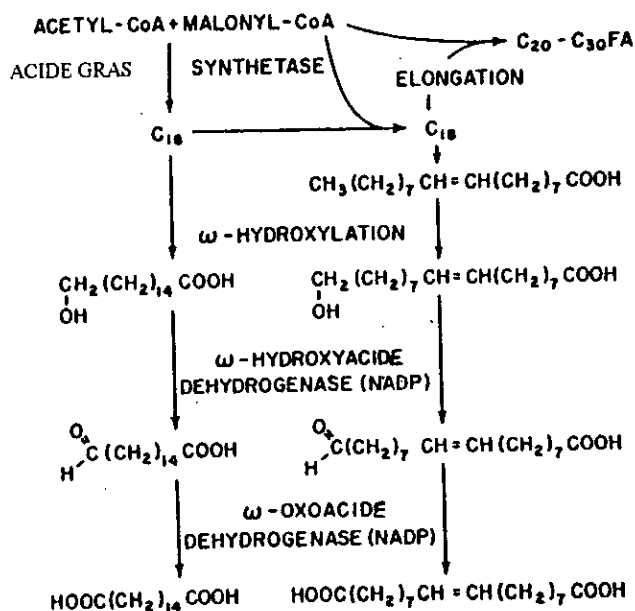


Figure 4: Chemin de biosynthèse des composés aliphatiques de la subérine

Le fait que les acides gras les plus courants contiennent tous un nombre pair d'atomes de carbone, laisse supposer qu'ils sont synthétisés dans l'organisme végétal par combinaison de molécules d'acide acétique. Divers modes de combinaison peuvent être envisagés, mais deux des mécanismes, proposés pour la synthèse des acides gras et mettant en jeu des enzymes situés dans des compartiments différents de la cellule, sont le plus souvent cités [53]. Il s'agit du mécanisme d'élongation mitochondriale et du mécanisme cytoplasmique de biosynthèse totale des chaînes grasses.

D'après le mécanisme d'élongation mitochondriale, certains acides gras, biosynthétisés à partir des suspensions de mitochondries végétales, résultent d'une élongation de chaînes préexistantes par des fragments en C_2 et non d'une synthèse totale. Ainsi, à l'aide de carbone marqué, il a été démontré que l'acide stéarique résulte de l'élongation de la chaîne de l'acide palmitique par l'intermédiaire d'une série de réactions enzymatiques dans lesquelles intervient l'acétyl-coenzyme A.

Selon le mécanisme cytoplasmique, la synthèse totale des acides gras à partir de fragments C_2 s'effectue dans la phase liquide du cytoplasme. Les enzymes qui catalysent ces synthèses forment un complexe dit "acide gras synthétase". L'acide gras de départ serait l'acide palmitique $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$. Dans la série des réactions enzymatiques intervient d'une part, le malonyl-coenzyme A formée par carboxylation de l'acétyl-coenzyme A, et d'autre part une protéine particulière dénommée A.C.P. (acétyl - carrier - protéine). Cette protéine permet de différencier très nettement le mécanisme mitochondriale d'élongation des acides gras de celui de la synthèse totale.

La biosynthèse des composés aromatiques de la subérine suit probablement le même chemin que celui établi pour la lignification. Bien que beaucoup d'informations soient disponibles sur le métabolisme phénolique des tissus des plantes, il est difficile d'établir un rapport entre chaque information et le processus de subérisation. Il semblerait, toutefois, que le peroxydase, présent dans les parois cellulaires, peut catalyser la polymérisation des monomères phénoliques et la formation des liaisons covalentes entre le polymère obtenu et les parois cellulaires [36, 39]. La série de réactions qui peut être impliquée dans ce processus est schématisée à la figure 5.

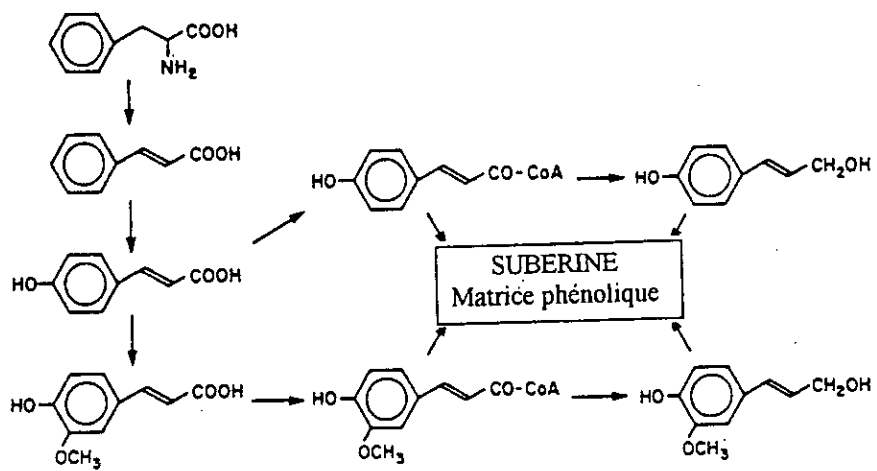


Figure 5: Chemin de biosynthèse des composés aromatiques de la subérine

Chapitre IV
Procédés de séparation et de dépolymérisation de la subérine du liège de Quercus suber L.

| | |
|--|----|
| IV.1. Extractions successives du liège par différents solvants | 21 |
| IV.1.1. Travaux antérieurs | 21 |
| IV.1.2. Protocole expérimental | 23 |
| IV.1.3. Résultats | 23 |
| IV.1.4. Etude analytique | 24 |
| IV.2. Dépolymérisation de la subérine du liège de Quercus suber L. | 28 |
| IV.2.1. Mécanismes probables | 28 |
| IV.2.2. Méthodes de dépolymérisation de la subérine | 30 |
| IV.2.3. Essais préliminaires | 31 |

Etant fortement liée aux parois cellulaires et pratiquement insoluble dans les solvants usuels, la subérine ne peut être isolée du liège par simple extraction solide-liquide [50, 51, 54].

Toutes les tentatives de récupération directe de la subérine de liège ayant échouées, les chercheurs ont eu recours aux deux techniques de laboratoire:

- extractions successives du liège par différents solvants, permettant d'obtenir un résidu enrichi en subérine.
- traitement approprié du liège provoquant la dépolymérisation de la subérine, suivi d'extraction des monomères ainsi obtenus.

IV.1. Extractions successives du liège par différents solvants.

IV.1.1. Travaux antérieurs

Cette technique consiste en élimination successive des cires, des composés apolaires et polaires (phénoliques) du liège, pour aboutir à une préparation riche en subérine. Elle a été mise au point afin d'estimer la teneur en subérine dans le liège.

Aussi, **Hata et coll.**[26] traitent le liège de *Quercus suber* L. du Japon successivement à l'éther diéthylique, à l'éthanol et au Na_2SO_4 , en solution aqueuse à 5 %, dans un Soxhlet. Ils assimilent le résidu de la dernière extraction à la subérine et évaluent sa teneur, par rapport à la masse de liège sec, à 34 %.

Holloway [27] procède à des extractions successives sur Soxhlet utilisant comme solvants le chloroforme, le méthanol et l'eau suivies d'une hydrolyse alcaline du liège résiduel à l'hydroxyde de potassium dans de l'éthanol à 3 %. Le rendement en subérine, rapporté à la masse de liège sec, est estimé à 37,8 %.

Guillemonat et Strich [55] effectuent des extractions successives du liège au dichlorométhane, à l'éthanol, puis à l'eau dans un extracteur du type Soxhlet afin d'éliminer les cires, les lipides et les produits phénoliques. Le liège résiduel subit ensuite une transestérification au méthanol, catalysée par le méthylate de sodium. Les produits de la méthanolyse, récupérés par extraction au chloroforme, sont assimilés à la subérine et représentent 49 à 53 % du liège, selon ces auteurs.

En 1982, **Pereira et coll.** [30] appliquent la même technique au liège provenant de différents sites de Portugal, en utilisant respectivement:

- benzène, éther diéthylique, éthanol, eau froide et eau chaude;
- mélange de benzène et éthanol dans des proportions volumiques de 2:1, puis eau;
- dichlorométhane, éthanol et eau.

En utilisant ce dernier schéma, ils évaluent la teneur en subérine à 35,2 % dans le liège mâle et à 39,4 % dans le liège de reproduction. Par ailleurs, ces chercheurs constatent une variation de la teneur en subérine du liège prélevé de différents arbres d'une même région. Ils observent, en outre, des variations de la composition chimique du liège provenant de différents sites, comme le montre le tableau 5 suivant.

Tableau 5: Composition chimique du liège mâle de Quercus suber L. provenant de quatre sites de Portugal

| Sites Constituants | Teneur, % * | | | |
|--|-------------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Cendres | 0,65 | 0,72 | 0,91 | 0,53 |
| Composés apolaires extraits au CH₂Cl₂ | 7,0 | 7,9 | 7,9 | 6,3 |
| Composés polaires extraits: à l'éthanol à l'eau | 5,7 3,0 | 4,5 1,9 | 5,8 3,1 | 4,6 3,2 |
| Subérine | 37,8 | 40,3 | 35,2 | 41,2 |
| Lignine insoluble | 20,1 | 20,6 | 21,0 | 19,5 |
| Lignine soluble | 1,6 | 1,4 | 1,4 | 1,2 |
| Polysaccharides | 18,5 | 15,7 | 21,3 | 17,2 |

* par rapport à la masse de liège sec.

L'estimation de la teneur en subérine par cette méthode est assez imprécise, puisque les auteurs notent des écarts entre les essais répétitifs allant de 2,5 à 7,2 %.

IV.1.2. Protocole expérimental

Pour notre part, nous avons soumis nos échantillons de liège à l'épuisement dans un Soxhlet successivement au dichlorométhane, à l'éthanol et à l'eau.

Le rapport de la masse du liège et le volume du solvant a été de 1:30 et la durée d'extraction, 8 heures.

Le solvant des miscellas obtenues est ensuite distillé et le rendement en extrait est exprimé en % par rapport à la masse du liège sec.

L'échantillon du liège résiduel est ensuite séché et porté à reflux dans le méthylate de sodium à 3% dans du méthanol pendant 3 heures. Le mélange est filtré et le résidu est porté une deuxième fois à reflux dans le méthanol pendant 15 minutes.

Après filtration, les filtrats des deux opérations sont réunis et leur pH est ajusté à 6, en utilisant une solution d'acide sulfurique 2M dans du méthanol. Le résidu, obtenu après évaporation du méthanol, est mis en suspension dans l'eau et les produits de la méthanolyse sont récupérés par trois extractions successives au chloroforme. Les extraits chloroformiques sont réunis et séchés au sulfate de sodium anhydre. Le résidu obtenu après distillation atmosphérique du solvant est assimilé à la subérine et son rendement est exprimé en % par rapport à la masse du liège sec.

IV.1.3. Résultats

Le tableau 6 regroupe les rendements respectifs obtenus.

Tableau 6: Extraction du liège de reproduction en provenance de Béjaïa par différents solvants

| Constituants | Teneur, %* |
|--|--------------|
| <u>Composés apolaires</u> extraits au CH ₂ Cl ₂ | 6,08 |
| <u>Composés polaires</u> extraits: à l'éthanol à l'eau | 5,59 2,73 |
| Subérine | 52,11 |

* par rapport à la masse de liège sec.

Nous constatons que les rendements des extraits aux différents solvants sont proches de ceux obtenus pour le liège Portugais, rapportés précédemment dans le tableau 5. Quant à la teneur en subérine, la valeur obtenue pour nos échantillons est nettement supérieure, mais s'approche des valeurs allant de 49 à 53% rapportés par Guillemonat et Strich [55].

IV.1.4. Etude analytique

Le résidu de la méthanolyse a été analysé par spectroscopie infra-rouge (IR), sous forme de film déposé sur pastille de KBr (Harshaw Chemical Co., Infra-red quality). Le spectre a été enregistré, dans l'intervalle 4000-600 cm⁻¹, avec un spectrophotomètre IR Perkin Elmer 983G.

Le spectre IR est présenté à la figure 6. Ce spectre IR montre des bandes intenses autour de 1737 cm⁻¹, suggérant la présence dans notre échantillon d'esters méthyliques d'acides carboxyliques.

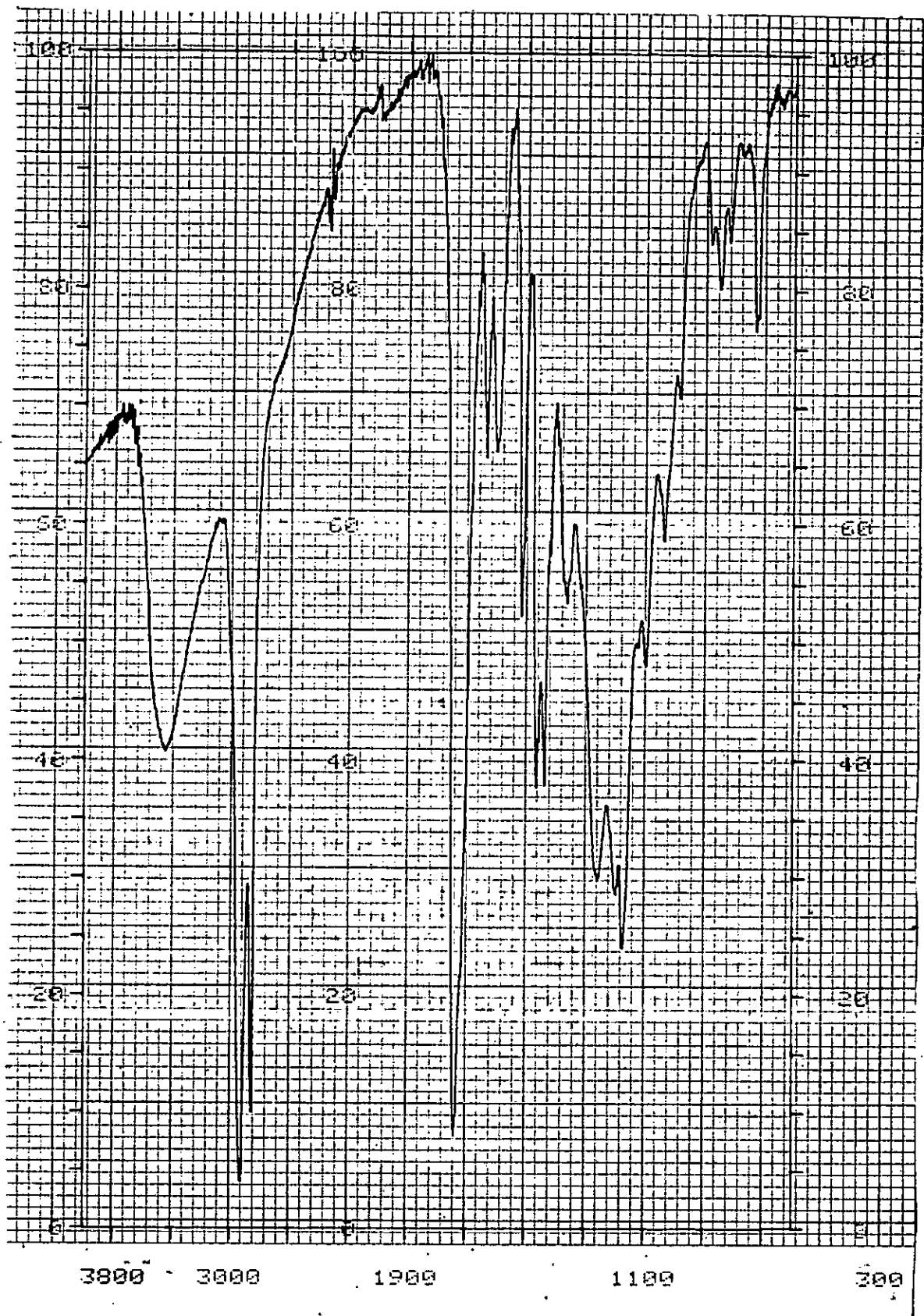


Figure 6: Spectre infra-rouge du résidu de la méthanolyse

Par ailleurs, nous avons procédé à l'analyse par CPG du résidu de la méthanolyse en solution dans l'éther diéthylique à l'aide d'un chromatographe Pye Unicam, série 304 Philips, muni d'un détecteur FID et équipé d'un intégrateur-enregistreur PU 4840 Computing Integrator Philips.

Les conditions opératoires de l'analyse sont les suivantes:

Colonne

| | |
|------------------------------------|-----------------|
| - phase stationnaire | : PEG 20M |
| - nature | : silice fondue |
| - longueur, m | : 25 |
| - diamètre, mm | |
| intérieur | : 0,32 |
| extérieur | : 0,45 |
| - épaisseur du film, μm | : 0,21 |

Température, °C

| | |
|-------------|--------------------|
| - colonne | : 70 à 200 à 4°/mm |
| - détecteur | : 350 |
| - injecteur | : 300 |

Gaz vecteur : azote

| | |
|---------------------------------|-------|
| - pression d'entrée, psi | : 7 |
| - débit, ml/mm | : 2 |
| - volume injecté, μl | : 0,1 |

Le chromatogramme de l'échantillon analysé est présenté à la figure 7.

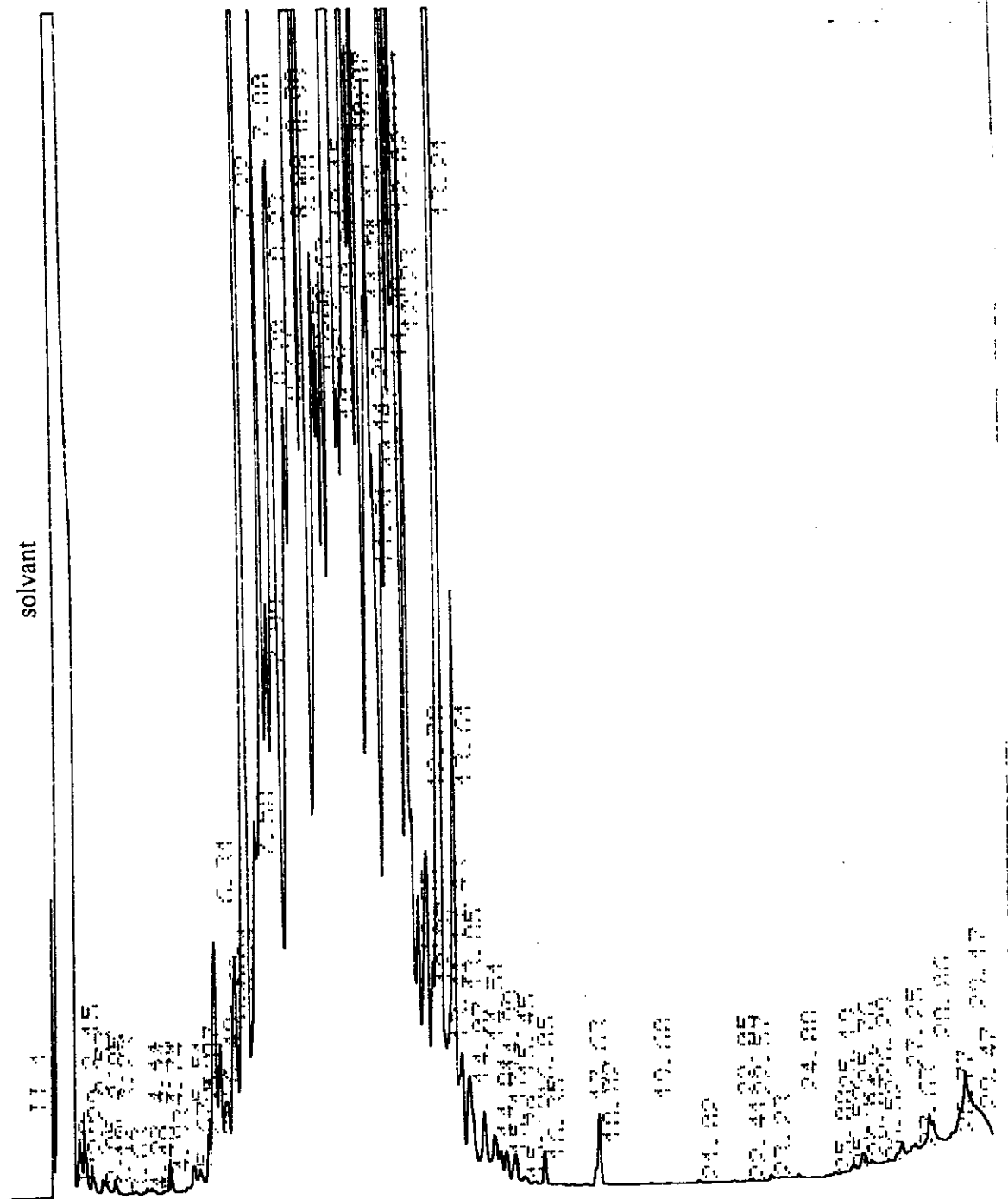


Figure 7: Chromatogramme du résidu de la méthanolyse

Le profil chromatographique obtenu montre que le résidu de la méthanolyse est un mélange complexe.

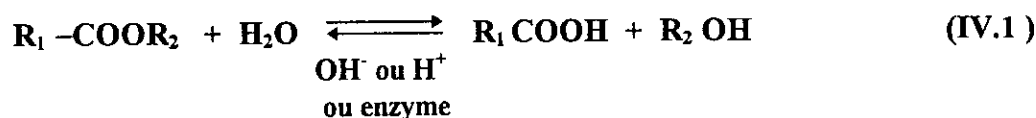
Toutefois, en absence des étalons et des données relatives aux grandeurs de rétention, les constituants de ce mélange n'ont pas pu être identifiés. Le recours à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse pourrait permettre d'élucider la composition de ce produit.

IV.2. Dépolymérisation de la subérine du liège de *Quercus suber* L.

IV.2.1. Mécanismes probables

S'agissant de la subérine, le terme dépolymérisation est utilisé pour désigner la solvolysse (hydrolyse ou alcoolyse) de ses groupements ester, permettant de détacher la matrice aliphatique de la matrice phénolique. Cette dernière resterait liée aux parois cellulaires, alors que la matrice aliphatique fournit un mélange d'acides gras monomères.

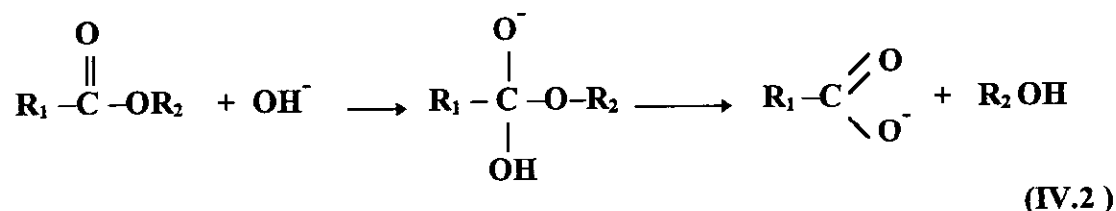
Réaction inverse de l'estérification, l'hydrolyse des esters peut être réalisée, aussi bien en milieu basique qu'acide ou biologiquement, en présence d'enzymes [56, 57].



La position de l'équilibre de la réaction (IV.1) est conditionnée par la proportion de l'eau et par la nature des radicaux R_1 et R_2 .

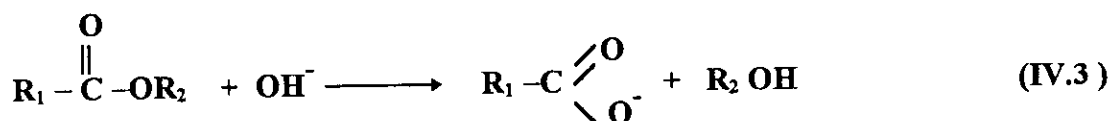
L'hydrolyse des esters suit généralement un mécanisme d'addition-élimination.

* Lors de l'hydrolyse alcaline ou saponification, l'ion hydroxyle attaque l'atome de carbone du groupement ester, provoque la rupture de la liaison acyle et conduit à la formation d'un sel d'acide et d'un dérivé hydroxylé.

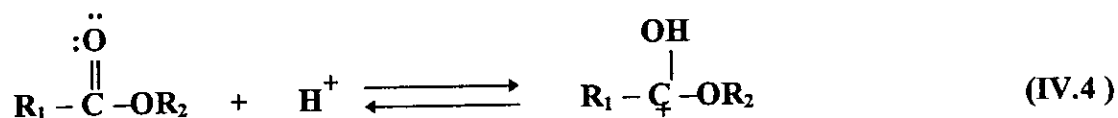


La réaction (IV.2) est donc irréversible, car l'ion carboxylate est stable et ne réagit pas avec le dérivé hydroxylé pour redonner l'ester.

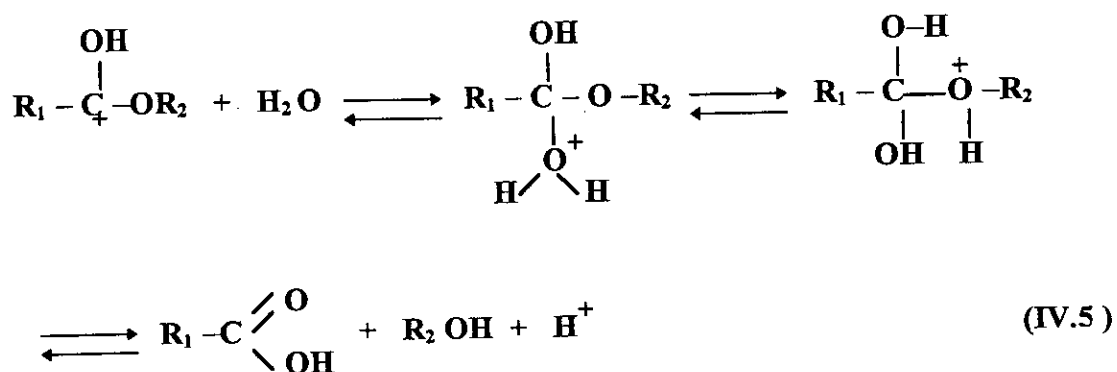
Dans certains cas, cependant, en raison d'un encombrement stérique au niveau du groupement carbonyle, l'ester ne réagit pas dans les conditions habituelles de la saponification et l'attaque de l'ion hydroxyle a lieu sur le carbone du radical R_2 , provoquant ainsi la rupture de la liaison $-OC$ [56, 57].



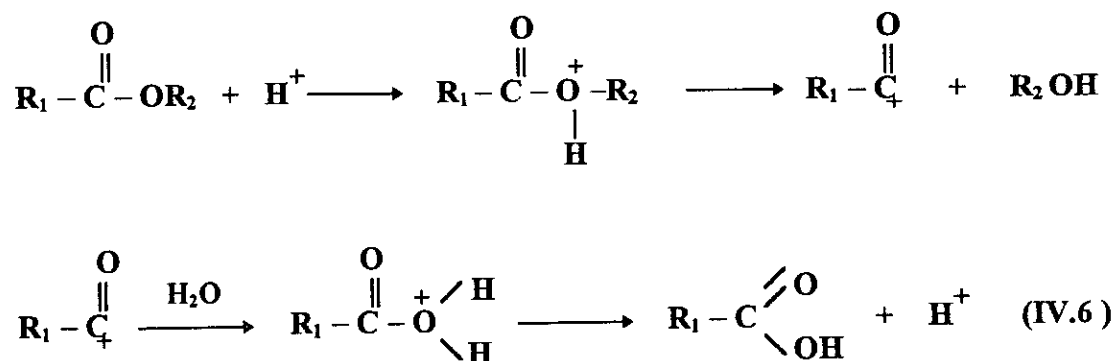
* La première étape de l'hydrolyse acidocatalysée consiste en la protonation du groupement ester:



L'attaque nucléophile de l'eau, suivie de transfert d'un proton, conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un dérivé hydroxylé:



Lors d'une hydrolyse acidocatalysée, la réaction peut suivre un autre mécanisme si l'approche d'un nucléophile, tel que l'eau, est empêchée au niveau du carbonyle ou si l'intermédiaire tétraédrique est défavorable, en raison de son encombrement stérique:



* L'hydrolyse des esters en présence d'enzymes intervient en solutions aqueuses, à température peu élevée, allant de 0 à 45°C. La présence de ces catalyseurs biologiques permet à la réaction de se dérouler avec une vitesse élevée et empêche la formation de sous produits [58]. Les enzymes provoquent la rupture d'un enchaînement covalent entre deux atomes suivie de fixation d'une molécule d'eau sur les valences libérées [59].

IV.2.2. Méthodes de dépolymérisation de la subérine

Les méthodes de dépolymérisation de la subérine du liège, mises au point jusqu'à présent, ont toutes pour but l'élucidation de sa composition chimique. Parmi ces méthodes, trois sont le plus souvent employées:

- hydrolyse alcaline du liège, utilisant des solutions aqueuses ou dans l'éthanol, de soude et de potasse [60].
- estérification d'échange ou transestérification par le méthanol en présence de BF_3 [50] et par le méthylate de sodium [30, 60].
- réduction par l'hydrure mixte de lithium et aluminium, transformant les acides libérés en alcools correspondants. Cette méthode mise au point par **Kolattukudy** [50], a été, en outre, utilisée comme test qualitatif permettant de distinguer la subérine de la cutine.

Le schéma présenté à la figure 8 résume ces trois méthodes.

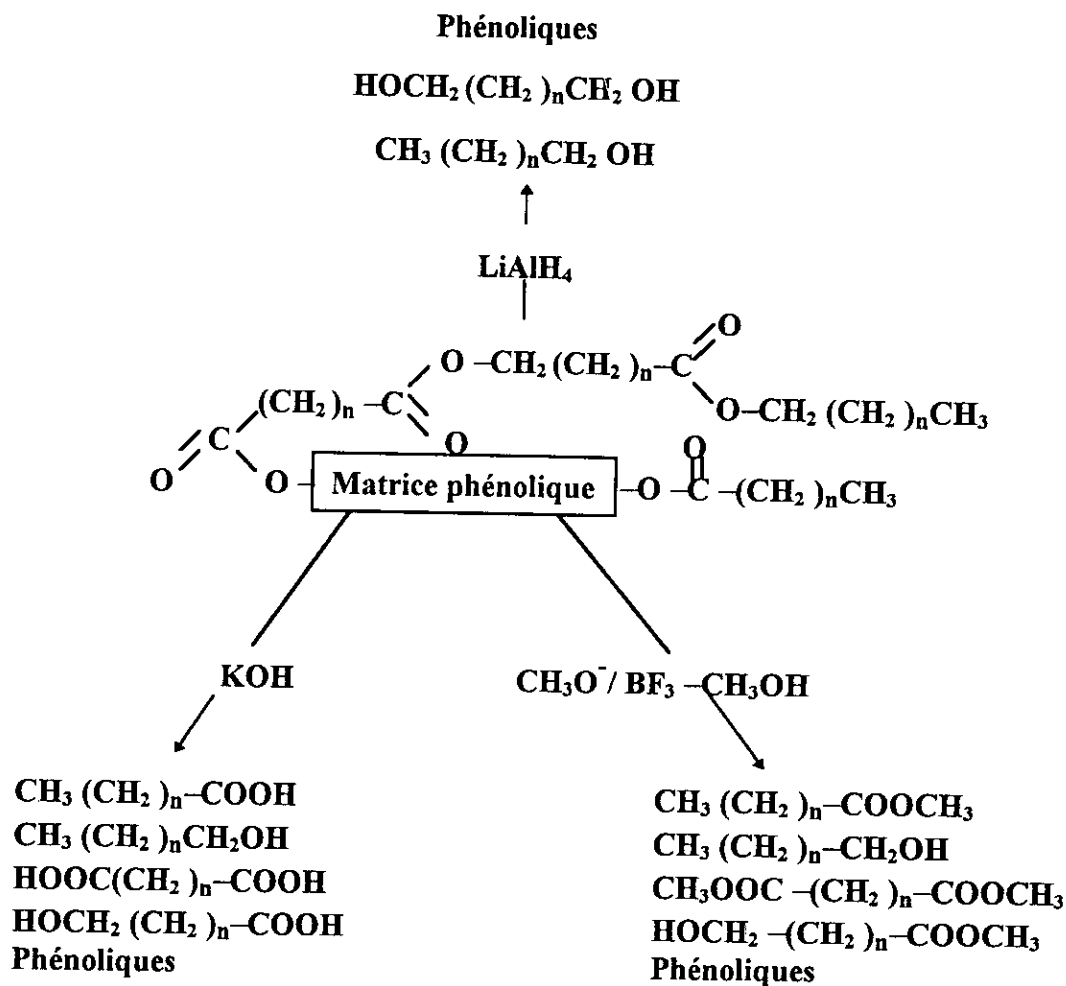


Figure 8: Méthodes de dépolymérisation de la subérine

Par ailleurs, en 1986, Ekman et coll. [61] ont tenté la conversion de la subérine en un mélange simple d'acides gras, en effectuant une oxydation du liège finement broyé par l'hydroxyde de potassium à une température de 350°C. Ils obtiennent, en effet, un mélange contenant un nombre restreint de mono et diacides gras.

IV.2.3. Essais préliminaires

La recherche d'un procédé de dépolymérisation de la subérine du liège de *Quercus suber* L. conduisant à un rendement élevé en acides gras, nous a incité à entreprendre une série d'essais préliminaires de dépolymérisation et d'extraction du liège.

Nous avons procédé à la dépolymérisation alcaline et acide de la subérine et expérimenté, pour la première fois, la dépolymérisation saline, au chlorure de sodium et la dépolymérisation en présence d'une levure, en l'occurrence, *Saccharomyces cerevisiae*.

Certains essais ont été réalisés par macération du liège dans des solutions aqueuses de KOH, de NaOH et de H₂SO₄ à 0,5 M, de NaCl à 5 g/l et de levure à 4 g/l. La durée de macération a été fixée à 24 heures, la température à 50 °C, à l'exception des essais utilisant la levure, pour lesquels la température a été maintenue à 37 °C.

Lors de quelques essais de dépolymérisation alcaline, le mélange de liège et de la solution aqueuse de KOH à 0,5 M a été porté à reflux pendant 3 heures. Après neutralisation, filtration ou, pour certains essais, évaporation de l'eau, la phase solide est portée dans l'hexane ou dans l'éther de pétrole [40-70°C] pendant 3 heures. La phase liquide subit, elle aussi, deux à trois extractions successives par solvant. Les extraits des deux phases sont réunis et évaporés à sec. Le rendement du résidu est rapporté à la masse de liège sec et exprimé en %.

Enfin, nous avons tenté l'extraction de la subérine et de ses monomères sous l'effet des micro-ondes.

Dans son principe, cette technique relativement simple [62], implique l'immersion de la matière végétale dans un solvant peu polaire, transparent au rayonnement. Le chauffage de l'eau contenue dans le tissu végétal (chauffage interne) le distend, fait éclater les parois cellulaires et libère ainsi les produits qui se dispersent et se solubilisent dans le solvant utilisé.

Les essais ont été réalisés en exposant, en moins d'une minute, au four micro-ondes conventionnel de 1250 Watts et 2450 MHz, des mélanges d'hexane et de liège brut humidifié à 20 % ou de liège ayant subi au préalable une dépolymérisation alcaline au KOH. Le solvant de la miscella récupérée est ensuite distillé et le rendement en extrait rapporté à la masse de liège sec.

Le tableau 7 regroupe les valeurs des rendements en extrait obtenus lors des différents essais.

Tableau 7: Rendements en extrait obtenus par différentes méthodes de dépolymérisation

| Dépolymérisation | | | | Extraction | | Rendement |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------|------------------|-----------|
| Mode | Réactif | Filtration ou Evaporation | Neutralisation à pH | Solvant utilisé | | R, % |
| | | | | Solide-liquide | Liquide-liquide | |
| Macération à 50°C | KOH | E | - | Hexane | - | 2,25 |
| | KOH | F | 6 | Ether de pétrole | Ether de pétrole | 0,35 |
| | NaOH | F | 6 | Ether de pétrole | Ether de pétrole | 0,09 |
| | H ₂ SO ₄ | F | 6 | Ether de pétrole | Ether de pétrole | 0,31 |
| | H ₂ SO ₄ | F | 6 | Hexane | Hexane | 0,93 |
| | NaCl | F | - | Ether de pétrole | Ether de pétrole | 0,33 |
| | NaCl | F | - | Hexane | - | 0,76 |
| Macération à 37 °C | Levure | F | - | Ether de pétrole | Ether de pétrole | 2,16 |
| Reflux | KOH | F | 6 | Ether de pétrole | Ether de pétrole | 2,16 |
| Liège humide (H =20 %) | | | | Extraction aux micro-ondes | | |
| | | | | Hexane, temps = 60 sec | - | 0,48 |
| Macération à 50 °C | KOH | E | - | Hexane, temps = 10 sec | - | 0,39 |

Nous constatons que les meilleurs rendements en extrait sont obtenus par la dépolymérisation alcaline à reflux dans KOH et par la dépolymérisation en présence de levure. Ces résultats peuvent être attribués, à notre avis, respectivement à l'influence de la température sur la réaction de dépolymérisation alcaline et à son irréversibilité et à la sélectivité de la dépolymérisation en présence de levure. Les autres méthodes fournissent des rendements relativement faibles, allant de 0,09 à 0,93%.

Quant aux solvants employés, on remarque que l'utilisation de l'hexane conduit à des rendements supérieurs à ceux obtenus avec l'éther de pétrole. Toutefois, notre choix s'est porté sur l'éther de pétrole en raison de sa disponibilité sur le marché et de son coût moins élevé.

Par ailleurs, les échantillons d'extrait obtenus par les différentes méthodes ont été analysés par spectroscopie infra-rouge IR, dans les mêmes conditions opératoires que le résidu de la méthanolyse. Les spectres IR obtenus ont tous une allure similaire à celle du spectre de l'extrait obtenu par dépolymérisation alcaline à reflux dans KOH, présenté à la figure 9.

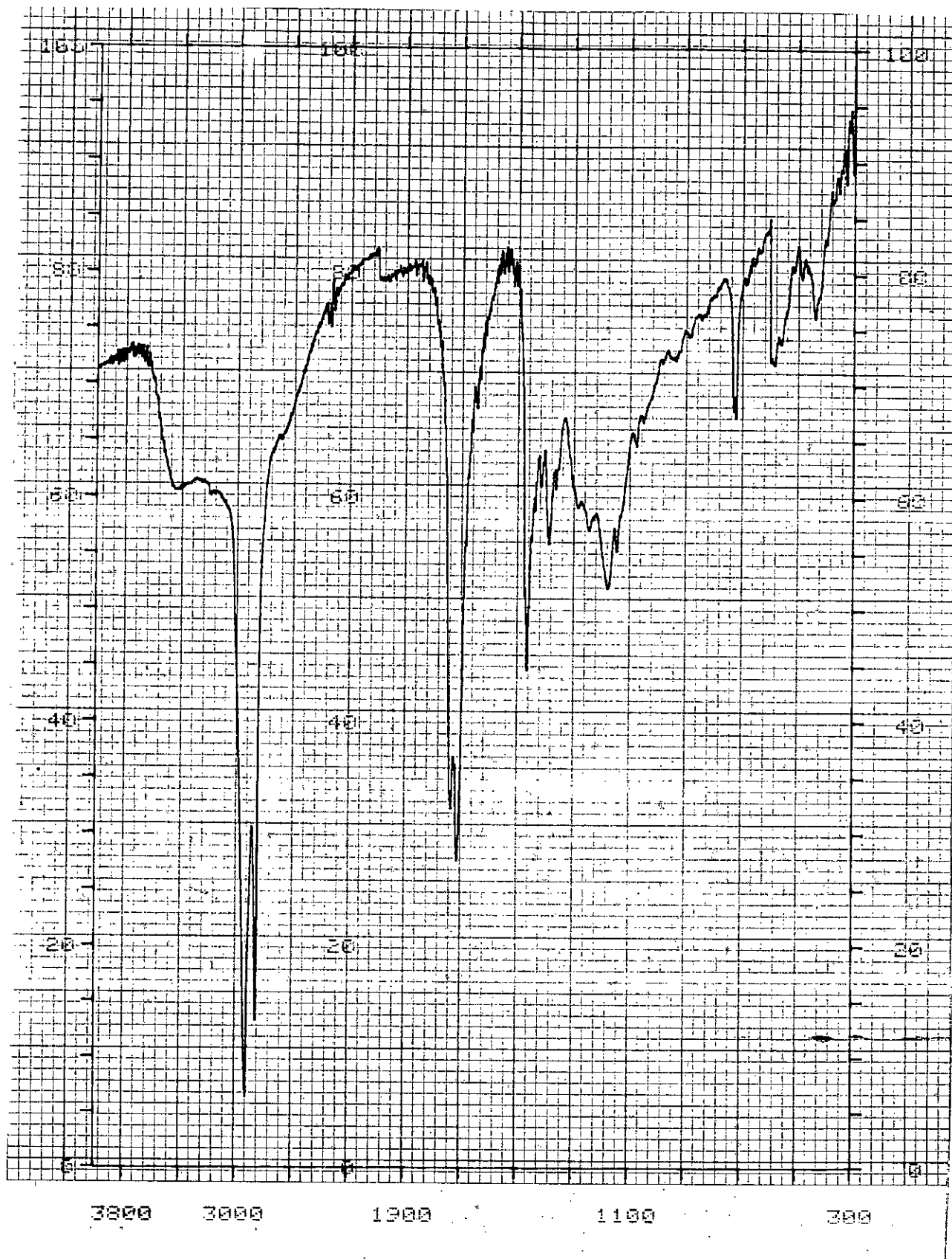


Figure 9: Spectre infra-rouge de l'extrait obtenu par dépolymérisation alcaline à reflux dans KOH

Ce spectre présente une bande large, d'intensité moyenne, centrée autour de 3450 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de l'hydroxyle du groupement carboxyle. Dans la région d'absorption du carbonyle, on observe deux bandes de forte intensité autour de 1711 et 1331 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la vibration des groupements carbonyle des acides et des diacides carboxyliques. Cette interprétation est justifiée par la présence dans ce spectre de bandes à 1386 et à 1145 cm^{-1} caractéristiques de la vibration des liaisons entre le carbone du carboxyle et l'oxygène d'un groupement hydroxyle.

En outre, l'intensité des bandes relatives à la vibration des liaisons carbone-hydrogène, situées dans l'intervalle $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ et autour de 1450 cm^{-1} , suggérant la présence de longues chaînes hydrocarbonées

Toutes ces informations, fournies par les spectres IR de nos échantillons, nous permettent de conclure qu'ils contiennent des acides, des diacides et éventuellement des hydroxyacides gras.

Aussi, sur la base des résultats de ces essais préliminaires, nous avons retenu, pour la suite de notre recherche, d'étudier le procédé de dépolymérisation alcaline à reflux dans KOH, suivie d'extraction des produits obtenus à l'éther de pétrole [$40\text{-}70^\circ\text{C}$].

Chapitre V
*Optimisation des conditions opératoires de la dépolymérisation
alcaline de la subérine du liège de Quercus suber L.*

| | |
|--|----|
| V.1. Planification des expériences | 37 |
| V.2. Optimisation expérimentale | 42 |
| V.2.1. Méthode de Box -Wilson | 43 |
| V.2.1.1. Elaboration du plan d'expériences et établissement du modèle mathématique | 45 |
| V.2.1.2. Recherche du maximum de rendement en extrait | 48 |
| V.2.1.3. Correction du modèle mathématique | 49 |
| V.2.2. Plan factoriel complet des expériences à deux niveaux de trois paramètres | 50 |
| V.2.2.1. Etablissement du modèle mathématique | 50 |
| V.2.2.2. Vérification de la validité du modèle mathématique | 52 |
| V.2.2.3. Détermination de l'extremum de l'équation du modèle mathématique | 52 |

Les problèmes d'optimisation se posent dans de nombreux domaines de l'activité industrielle où des efforts constants visent à améliorer la mise en oeuvre de processus existants ou en projet.

Dans l'industrie chimique, le plus souvent on fait appel aux méthodes d'optimisation lorsqu'il s'agit de rechercher les conditions technologiques d'un procédé qui permettent d'obtenir le rendement maximal pour le produit final.

Aussi, afin de déterminer les conditions opératoires de la récupération des acides gras de la subérine du liège de *Quercus suber* L. conduisant au meilleur rendement en extrait, nous avons procédé à l'optimisation des paramètres expérimentalement accessibles, les plus importants, intervenant dans les deux étapes de ce procédé, à savoir, la dépolymérisation alcaline de la subérine et l'extraction des acides gras ainsi obtenus.

L'optimisation a été menée par les méthodes d'usage courant en recherche industrielle, faisant appel à la planification des expériences, pour la première étape, et par la méthode classique, pour la deuxième.

V.1. La planification des expériences

La théorie de l'expérience a vu le jour et s'est développée sur les bases des mathématiques statistiques. **Fischer** [63] a, pour la première fois, attiré l'attention des chercheurs sur le fait que le résultat d'une série d'essais dépend aussi bien de la manière dont sont traitées les données expérimentales que du programme adopté pour réaliser les expériences.

Depuis, plusieurs méthodes de planification des expériences ont été mises au point. Elles sont de loin plus efficaces que les démarches habituelles de conduite des essais qui consistent à faire varier un des paramètres étudiés, en gardant les autres constants et à estimer l'influence de sa variation sur la réponse du système.

L'optimisation par planification des expériences nécessite l'élaboration d'un programme, fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser pour étudier le

comportement d'un système. Le plan d'expériences prévoit la variation simultanée de l'ensemble des paramètres étudiés dans le domaine expérimental choisi, de manière à recueillir le maximum d'informations sur le comportement du système, moyennant un nombre réduit d'essais [64]. Les plans des expériences à deux niveaux de k paramètres sont les plus simples et les plus utilisés [65].

Lorsque la planification des expériences concerne des paramètres indépendants, de nature et par conséquent, d'unités de mesure différentes, les variables réelles sont remplacées par des variables réduites adimensionnelles, dont les valeurs évolueront dans un même intervalle.

Si le point central de l'intervalle de variation λ_i d'un paramètre réel Z_i , appelé niveau de base, est désigné par Z_{i0} , la valeur de λ_i peut être déterminée à partir de la relation (V.1) suivante:

$$\lambda_i = |Z_{i \text{ inf}} - Z_{i0}| = |Z_{i \text{ sup}} - Z_{i0}| \quad (\text{V.1})$$

Par $Z_{i \text{ inf}}$ et $Z_{i \text{ sup}}$ sont désignées respectivement les valeurs inférieures et supérieures du paramètre réel Z_i .

La relation (V.1) est utilisée pour réaliser le changement des variables et obtenir ainsi les variables réduites x_i :

$$x_i = \frac{Z_i - Z_{i0}}{\lambda_i} \quad (\text{V.2})$$

Le passage de variables réduites x_i aux variables réelles Z_i s'effectue en utilisant la relation (V.3):

$$Z_i = \lambda_i x_i + Z_{i0} \quad (\text{V.3})$$

Les valeurs limites des variables réduites, allant de -1 à +1, encadrent ainsi le domaine expérimental qui, dans un repère orthonormé, est représenté par un hypercube à i dimensions [64].

Les résultats expérimentaux, relatifs à la grandeur d'intérêt, obtenus par l'ensemble d'essais programmés, permettent d'établir un modèle mathématique, représentant le comportement du système.

Dans la plupart des cas, en absence d'informations sur le mécanisme exact du phénomène étudié, l'équation mathématique du modèle est choisie telle qu'il existe les premières dérivées de la grandeur d'intérêt y par rapport à chacune des paramètres x_i :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{V.4})$$

Dans ce cas, l'équation (V.4) peut être développée en série de Taylor et par conséquent, approximée par un polynôme:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \dots \quad (\text{V.5})$$

Les inconnues de cette expression sont les k coefficients b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ii} , Leur détermination nécessite, pour les plans complets, au moins 2^k expériences. Les résultats permettent d'obtenir un système de 2^k équations, en substituant dans l'expression du modèle, les valeurs -1 et +1 programmées des variables réduites x_i .

Ce système peut être représenté sous la forme matricielle (V.6):

$$\vec{y} = \vec{b} X \quad (\text{V.6})$$

où

$$\vec{y} = \begin{vmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_n \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{b} = \begin{vmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_n \end{vmatrix}$$

sont les vecteurs de la grandeur d'intérêt et des coefficients du modèle.

X est une matrice composée de valeurs limites -1 ou $+1$ des variables réduites x_i .

Pour calculer les valeurs de \vec{b} , les deux membres de l'égalité (V.6) seront multipliés par la matrice X^t , transposée de la matrice X :

$$X^t \vec{y} = \vec{b} X X^t \quad (\text{V.7})$$

d'où

$$\vec{b} = \frac{X^t \vec{y}}{X X^t} \quad (\text{V.8})$$

Etant donné que $X X^t = n I$ (V.9)

où I est matrice unité et n nombre d'essais, l'expression (V.8) s'écrira:

$$\vec{b} = \frac{1}{n} X^t \vec{y} \quad (\text{V.10})$$

Chaque élément du vecteur \vec{b} est déterminé alors par les relations (V.11) suivantes:

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i ; \quad b_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i ; \quad b_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i x_j y_i \quad (\text{V.11})$$

Les valeurs des coefficients du modèle mathématique permettent d'évaluer l'influence, sur la grandeur d'intérêt, des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leur interactions [64].

Par ailleurs, dès que l'équation du modèle mathématique est établie, le problème d'optimisation est ramené à la recherche de l'extremum, maximum ou minimum, de cette fonction [66].

Toutefois, le modèle mathématique ne peut être utilisé que s'il est adéquat. Il est donc nécessaire de vérifier que les valeurs de la grandeur d'intérêt, calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement. Des différences peuvent apparaître, en effet, pour deux raisons [64]:

- le modèle mathématique est inadéquat: soit il ne tient pas compte d'un paramètre influençant fortement la grandeur d'intérêt, soit le degré du polynôme choisi est insuffisant ou excessif;
- l'erreur expérimentale est importante.

Dans ce cas, on doit estimer la qualité de l'approximation donnée par le modèle, exprimée par la variance résiduelle S^2_{res} , et la comparer à la variance S^2_y relative à la dispersion des résultats autour de leur valeur moyenne [67]. La détermination de S^2_y nécessite un certain nombre N d'essais répétitifs.

S^2_{res} et S^2_y sont exprimées par les relations (V.12) et (V.13) suivantes:

$$S^2_{res} = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y})^2}{v_{res}} \quad (\text{V.12})$$

$$S^2_y = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y})^2}{v_y} \quad (\text{V.13})$$

Dans ces expressions par y_i sont désignées les valeurs expérimentales de la grandeur d'intérêt et par \bar{y} leur moyenne arithmétique:

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (\text{V.14})$$

n est le nombre total d'essais et N , le nombre d'essais répétitifs; \hat{y} désigne la valeur de la grandeur d'intérêt calculée à partir de l'expression du modèle mathématique; v_{res} et v_y sont les degrés de liberté, définis respectivement par les relations (V.15) et (V.16) suivantes:

$$v_{res} = n - k \quad (\text{V.15})$$

$$v_y = N - 1 \quad (\text{V.16})$$

où k est le nombre de coefficients du modèle mathématique.

Dans le cas où la valeur de la variance résiduelle S^2_{res} est supérieure à celle de la variance S^2_y relative à la moyenne et l'écart entre ces deux valeurs n'est pas important, on peut considérer que le modèle est adéquat.

L'écart entre S^2_{res} et S^2_y est apprécié par le test statistique de Fischer. Ce test consiste à comparer la valeur du rapport $F = \frac{S^2_{res}}{S^2_y}$ à la valeur critique $F_\alpha(v_1, v_2)$ tabulée, correspondant à un seuil de confiance α et aux degrés de liberté $v_1 = v_{res} = n-k$ et $v_2 = v_y = N-1$. Le modèle n'est adéquat que si la condition (V.17) est satisfaite:

$$F(v_{res}, v_y) \leq F_\alpha(v_1, v_2) \quad (V.17)$$

Par ailleurs, la valeur de S^2_y peut être considérée comme critère de précision des résultats [66].

Dans le cas où le modèle ne satisfait pas le test de Fischer, il y a lieu de corriger sa structure, soit en éliminant les termes les moins significatifs, soit en introduisant d'autres. La validité du modèle ainsi corrigé doit être à nouveau vérifiée par le test de Fischer [68].

V.2. Optimisation expérimentale

Très souvent, les problèmes d'optimisation se limitent à la recherche d'une composition et/ou d'un régime technologique optimaux, sans pour autant s'intéresser à l'influence des paramètres étudiés sur le comportement du système au voisinage de l'optimum. Ces problèmes peuvent être résolus avec un nombre réduit d'essais, en utilisant les méthodes d'optimisation expérimentale [69].

En entreprenant cette étude, nous nous sommes fixés, comme premier objectif, la recherche des valeurs optimales de cinq principaux paramètres, intervenant dans le procédé de dépolymérisation de la subérine du liège de *Quercus suber* L., en l'occurrence:

- le rapport **M** des masses de KOH et du liège à traiter;
- la durée **t** de dépolymérisation, exprimée en heures;
- la granulométrie moyenne \bar{G} du liège, exprimée en mm ;
- le **pH** du mélange en fin d'opération;
- le volume **V** d'eau, exprimé en ml.

Ces cinq paramètres sont indépendants l'un de l'autre et chacun d'eux affecte le rendement **R** en extrait qui a été choisi comme grandeur d'intérêt. Nous nous sommes intéressés en outre, à l'aspect qualitatif des extraits, en considérant leur indice d'acide **IA** comme critère de qualité.

Parmi les méthodes d'optimisation expérimentale, la méthode de la plus grande pente de déplacement vers l'extremum d'une fonction, nous a semblé la plus appropriée, dans le cas qui nous intéresse.

V.2.1. Méthode de Box -Wilson

La première utilisation de la direction de la plus grande pente descendante, dans les problèmes de minimisation des fonctions, est attribuée à **Cauchy** [70] et depuis de nombreuses modifications de cette méthode ont été proposées [71].

Nous avons opté pour l'une des variantes de cette méthode, en l'occurrence, la méthode de **Box -Wilson** [71].

En pratique, la méthode de **Box -Wilson** présente les étapes suivantes:

- 1) On choisit un point initial, Z_{i0} , du domaine à explorer, à partir duquel s'effectuera le déplacement vers l'extremum.
- 2) Le point initial Z_{i0} est pris comme centre de l'espace factoriel et un plan des expériences est élaboré
- 3) les résultats des expériences programmés sont utilisés pour établir l'expression (V.18) d'un modèle linéaire:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i \quad (\text{V.18})$$

Dans cette expression par y est désignée la grandeur d'intérêt; b_0 et b_i sont les coefficients du modèle et x_i désignent les variables réduites des paramètres étudiés Z_i . Les coefficients b_i peuvent être considérés comme étant les composantes du vecteur gradient en direction de l'extremum.

- 4) Le déplacement vers l'extremum s'effectue avec un pas, proportionnel aux composantes du gradient, en utilisant la formule (V.19):

$$\vec{x}_1 = \vec{x}_0 + a \text{ grad } y \quad (\text{V.19})$$

où \vec{x}_0 et \vec{x}_1 sont respectivement les vecteurs, déterminant les points de l'espace factoriel situés avant et après le pas, a est un nombre positif déterminant la grandeur du pas. Le signe "+" est utilisé lorsque on cherche un maximum et le signe "-", un minimum.

La formule (V.19) permet de déterminer les composantes du vecteur \vec{x}_{i1} :

$$x_{i1} = x_{i0} + a b_i \quad (\text{V.20})$$

Ainsi, la $i^{\text{ème}}$ composante du gradient correspond au coefficient du $i^{\text{ème}}$ paramètre du modèle.

En substituant, dans l'expression (V.20), les variables réduites x_i par les variables réelles Z_i correspondantes, on obtient:

$$Z_{i1} = Z_{i0} + a b_i \lambda_i \quad (\text{V.21})$$

Dans cette expression (V.21), par Z_{i0} et Z_{i1} sont désignées respectivement les $i^{\text{èmes}}$ coordonnées des points avant et après le pas et λ_i est l'intervalle de variation du $i^{\text{ème}}$ paramètre. Le terme $a b_i \lambda_i$, que l'on notera θ_i , est appelé pas de déplacement vers l'extremum relatif au paramètre i . Le choix de la grandeur du pas a doit tenir compte du fait qu'un pas important affecte la précision dans la détermination de l'extremum recherché, alors qu'avec un petit pas, un nombre élevé d'essais est nécessaire.

Le déplacement dans la direction du gradient s'effectue, avec le pas choisi pour chacun des paramètres, en fonction du produit $b_i \lambda_i$. Toutefois, si les coefficients b_i de certains termes du modèle (V.18) s'avèrent insignifiants, il est nécessaire d'augmenter les intervalles de variation des paramètres correspondants.

Le déplacement vers l'extremum se traduit par la détermination des points de la surface, décrite par la fonction mathématique (V.18), ayant pour coordonnées:

$$Z_{i\ k} = Z_{i\ k-1} + \theta_i \quad (\text{V.22})$$

Les coordonnées de chacun de ces points correspondent aux conditions opératoires des essais à envisager.

A l'approche de l'extremum, la pente de la surface décroît et par conséquent, la différence entre deux valeurs successives de y diminue. Dans le cas où l'extremum recherché est un maximum, les valeurs expérimentales de la grandeur d'intérêt augmentent dans la direction du gradient. Si l'on constate que dans un point $Z_{i\ k}$, la valeur de y est inférieure à celle obtenue pour le point $Z_{i\ k-1}$ précédent, cela signifie que le maximum est dépassé. Le point $Z_{i\ k-1}$ doit être pris comme un nouveau point initial et une autre procédure de recherche de l'extremum sera envisagée.

V.2.1.1. Elaboration du plan d'expériences et établissement du modèle mathématique

En absence d'informations, sur l'évolution du rendement R en extrait en fonction des cinq paramètres l'affectant, à savoir, le rapport M des masses de KOH et du liège, la durée t de dépolymérisation, la granulométrie moyenne \bar{G} du liège, le pH du mélange en fin d'opération et le volume V d'eau, nous avons choisi le point initial $Z_{i\ 0}$, en ne tenant compte que de l'économie de réactifs et du temps. Les coordonnées de ce point initial ou le niveau de base $Z_{i\ 0}$, les niveaux inférieurs $Z_{i\ inf}$ et supérieurs $Z_{i\ sup}$, ainsi que l'intervalle de variation λ_i des paramètres à optimiser sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8: Optimisation de la dépolymérisation alcaline du liège de Quercus suber L. par la méthode de Box -Wilson. Niveaux inférieurs, supérieurs et de base des paramètres à optimiser

| Paramètres | M | t, h | \bar{G} , mm | pH | V, ml |
|--------------------------------------|-------|------|----------------|----|-------|
| Niveau inférieur, $Z_i \text{ inf}$ | 0,050 | 1 | 1,185 | 1 | 100,0 |
| Niveau supérieur, $Z_i \text{ sup}$ | 0,100 | 3 | 2,095 | 3 | 250,0 |
| Niveau de base, Z_{i0} | 0,075 | 2 | 1,640 | 2 | 175,0 |
| Intervalle de variation, λ_i | 0,025 | 1 | 0,455 | 1 | 75 |

En utilisant la relation (V.2), nous avons remplacé les variables réelles M , t , \bar{G} , pH et V par des variables réduites x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 respectivement. Le rendement R en extrait, désigné par y , est représenté par l'équation linéaire en x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 suivante:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 \quad (\text{V.23})$$

La détermination des six coefficients de cette équation peut être effectuée à l'aide de six essais, au lieu de 32 que prévoit le plan complet d'expériences. A cet effet, il est nécessaire d'élaborer un plan réplique fractionnaire du plan complet de sorte que la matrice X de l'équation (V.6) ne contient pas de colonnes identiques. Dans le cas contraire, le système d'équations ne peut être résolu.

Le tableau 9 regroupe les conditions opératoires des essais programmés et réalisés, le rendement R et l'indice d'acide IA des extraits obtenus.

Tableau 9: Optimisation de la dépolymérisation alcaline de la subérine du liège de Quercus suber L.. Plan d'expériences, rendement R et indice d'acide IA des extraits obtenus

| Paramètres | M | t, h | G, mm | pH | V, ml | R, ⁽¹⁾ % | IA ⁽²⁾ |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|-------------------|
| Variables réduites | x ₁ | x ₂ | x ₃ | x ₄ | x ₅ | y | |
| Essais programmés et réalisés | | | | | | | |
| 1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 0,165 | - |
| 2 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | 0,286 | 68,75 |
| 3 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | 0,198 | - |
| 4 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 0,186 | 61,20 |
| 5 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | 0,227 | - |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 0,256 | 60,80 |

(1) Pour l'ensemble des essais réalisés, l'extraction à l'éther de pétrole [40-70 °C] a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires à savoir dans un réacteur agité et à la température d'ébullition du solvant pendant 3 heures.

(2) L'indice d'acide IA a été déterminé par la méthode normalisée présentée en annexe.

Pour chacun des essais, en substituant dans l'équation (V.23), les variables réduites x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 et le rendement y par leurs valeurs expérimentales respectives, nous obtenons un système de six équations, dont la résolution a permis de déterminer les six inconnues, en l'occurrence, les six coefficients b_0 à b_5 .

L'équation exprimant la variation du rendement y en extrait en fonction des variables réduites du rapport x_1 de masses de KOH et du liège à traiter, de la durée x_2 de dépolymérisation, de la granulométrie moyenne x_3 du liège, du pH x_4 en fin d'opération et du volume x_5 d'eau s'écrit alors:

$$y = 0,220 - 0,017 x_1 - 0,007 x_2 - 0,013 x_3 - 0,003 x_4 - 0,023 x_5 \quad (\text{V.24})$$

Cette équation mathématique décrit une surface sur laquelle nous rechercherons les coordonnées du point, correspondant au maximum de y .

V.2.1.2. Recherche du maximum de rendement en extrait

Les valeurs des coefficients b_i des cinq variables x_i ont été pris en compte pour la détermination de la direction du pas θ_i de déplacement vers le maximum.

Aussi, étant donné que b_1 à b_5 sont négatifs, les valeurs de y augmentent alors dans le sens opposé à celui de x_i .

Les pas θ_i de déplacement vers le maximum ont été estimés par le produit $a b_i \lambda_i$.

Quant au choix de la grandeur du pas a , il a été basé sur des considérations pratiques pour la réalisation des essais. Toutefois, nous avons été amenés à modifier les intervalles de variation λ_i des variables x_1 à x_4 de façon à aboutir à des pas θ_i , permettant d'atteindre des valeurs réelles expérimentalement accessibles et aisément mesurables.

Le tableau 10 regroupe les conditions opératoires des essais programmés et réalisés afin d'approcher le maximum du rendement R en extrait.

Tableau 10: Optimisation de la dépolymérisation alcaline de la subérine du liège de Quercus suber L.. Recherche du maximum par la méthode de Box -Wilson

| Variables réduites | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | y |
|--|----------|-------------|---------------------------------|-----------|--------------|--------------|
| Variables réelles | M | t, h | \bar{G}, mm | pH | V, ml | R,(%) |
| Niveau de base Z_{i0} | 0,075 | 2 | 1,640 | 2 | 175 | |
| Coefficients b_i des variables x_i du modèle | 0,017 | 0,007 | 0,013 | 0,003 | 0,023 | |
| Pas , θ_i | 0,106 | 0,50 | 0,015 | 0,6 | 31 | |
| Essais programmés | | | | | | |
| 1 | 0,181 | 2,50 | 1,655 | 2,6 | 206 | - |
| 2 | 0,287 | 3,00 | 1,670 | 3,2 | 237 | - |
| 3 | 0,393 | 3,50 | 1,685 | 3,8 | 268 | - |
| Essais réalisés | | | | | | |
| 4 | 0,500 | 4,00 | 1,700 | 4,5 | 300 | 4,781 |
| 5 | 0,900 | 5,00 | 2,390 | 6,0 | 350 | 3,495 |

Parmi les cinq essais programmés, nous n'avons effectué que les deux derniers, en supposant que les premiers points sont assez éloignés du maximum. Les résultats des essais réalisés nous ont donné raison, puisque les rendements R en extrait obtenus sont nettement supérieurs à ceux, allant de 0,165 à 0,286%, fournis par les essais menés pour l'établissement du modèle mathématique (V.24). Par contre, leurs indices d'acide sont tous de même ordre de grandeur.

Nous constatons, en outre, que le rendement R en extrait atteint une valeur de 4,781% dans le point Z'_{i_0} ayant pour coordonnées réelles ($M = 0,5$; $t = 4$ h ; $\bar{G} = 1,700$ mm ; $pH = 4,5$; $V = 300$ ml).

Le rendement en extrait obtenu lors de l'essai suivant, égal à 3,495 %, est inférieur au précédent. La différence entre ces deux valeurs excède largement l'erreur relative, estimée expérimentalement à 4,8 % et la dispersion des résultats autour de la moyenne, évaluée à 3,6 %.

Aussi, nous considérons les coordonnées du point Z'_{i_0} comme étant les conditions opératoires conduisant au rendement maximal en extrait, dans le domaine étudié.

Avant de définir un nouveau domaine à explorer autour de ce point Z'_{i_0} et de poursuivre la recherche du maximum, nous avons procédé à des corrections du modèle mathématique.

V.2.1.3. Correction du modèle mathématique

Le modèle mathématique (V.24) n'est pas en mesure de décrire correctement le comportement du système, car il ne tient pas compte des effets conjugués des paramètres étudiés. Le fait que ce modèle est inadéquat, n'influe pas sur les résultats de la recherche du maximum par la méthode de **Box -Wilson** [64]. Par contre, l'appréciation de la signification des coefficients du modèle est indispensable [72].

En effet, si le coefficient d'une variable dans le modèle linéaire est insignifiant, sa composante dans le vecteur gradient est pratiquement nulle. Par conséquent, il est inutile d'effectuer de déplacement en direction de cette variable.

En examinant l'équation (V.24) du modèle mathématique, nous remarquons que les coefficients des variables réduites du temps x_2 et de pH x_4 , sont très inférieurs aux autres et peuvent être négligés.

Aussi, la recherche ultérieure des conditions opératoires de la dépolymérisation alcaline de la subérine du liège n'a concerné que les trois paramètres les plus importants, en l'occurrence, le rapport **M** des masses de KOH et du liège, la granulométrie **G** du liège et le volume **V** d'eau.

V.2.2. Plan factoriel complet des expériences à deux niveaux de trois paramètres

V.2.2.1. Etablissement du modèle mathématique

Afin de poursuivre la recherche de l'optimum, nous avons opté pour le plan factoriel complet des expériences 2^3 , en prenant comme niveau de base les coordonnées du point Z'_{i0} , correspondant au maximum du rendement **R** en extrait, précédemment déterminées.

Les niveaux de base Z'_{i0} , inférieurs $Z'_{i\text{inf}}$, et supérieurs $Z'_{i\text{sup}}$ des paramètres, les conditions opératoires des huit essais programmés et réalisés, ainsi que les rendements **R** en extrait obtenus sont réunis dans le tableau 11.

Tableau 11 : Optimisation de la dépolymérisation alcaline de la subérine du liège . Plan factoriel des expériences 2^3

| Paramètres | M | G , mm | V , ml | R , % |
|---------------------------------------|--------|-------------|--------|-------|
| Niveau inférieur , $Z'_{i\text{inf}}$ | 0,1 | 1,25 -1,40 | 250 | |
| Niveau supérieur , $Z'_{i\text{sup}}$ | 0,9 | 2,00 - 2,79 | 350 | |
| Niveau de base , Z'_{i0} | 0,5 | 1,63 - 2,10 | 300 | |
| Variables réduites * | x_1' | x_2' | x_3' | y' |
| Essais programmés et réalisés | | | | |
| 1 | +1 | +1 | +1 | 3,495 |
| 2 | -1 | -1 | -1 | 1,099 |
| 3 | +1 | -1 | -1 | 2,705 |
| 4 | -1 | +1 | +1 | 0,929 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 0,833 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | 3,801 |
| 7 | +1 | -1 | +1 | 3,193 |
| 8 | -1 | +1 | -1 | 0,165 |

* Les variables réduites x_1' , x_2' et x_3' ont été calculées à partir de l'expression (V.2).

La variation du rendement y' a été exprimée par une fonction polynomiale du premier ordre en x_1' , x_2' et x_3' :

$$y' = a_0 + a_1 x_1' + a_2 x_2' + a_3 x_3' + a_{12} x_1'x_2' + a_{13} x_1'x_3' + a_{23} x_2'x_3' + a_{123} x_1'x_2'x_3' \quad (\text{V.25})$$

où x_1' , x_2' et x_3' sont les variables réduites des paramètres étudiés, en l'occurrence:

- variable réduite du rapport M des masses de KOH et de liège: x_1' ;
- variable réduite de la granulométrie G : x_2' ;
- variable réduite du volume V d'eau: x_3' .

Les coefficients de l'équation (V.25) ont été déterminés en substituant les variables x_1' , x_2' , x_3' et le rendement y' par leurs valeurs expérimentales.

L'équation mathématique obtenue s'écrit alors:

$$y' = 2,028 + 1,271x_1' + 0,070x_2' + 0,085x_3' + 0,279x_1'x_2' - 0,039x_1'x_3' + 0,029x_2'x_3' - 0,228x_1'x_2'x_3' \quad (\text{V.26})$$

Les valeurs des coefficients de cette équation nous permettent d'évaluer l'influence sur le rendement R en extrait, des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leurs interactions.

On relève que l'effet simple du rapport de masses de KOH et du liège à traiter x_1' sur le rendement est prédominant par rapport aux effets simples de la granulométrie x_2' et du volume d'eau x_3' .

Parmi les effets conjugués des paramètres, les plus importants sont les interactions rapport-granulométrie et rapport-granulométrie-volume d'eau. En revanche, le rendement est très peu affecté par les interactions rapport-volume d'eau et granulométrie-volume d'eau. Aussi, nous avons négligé ces deux termes de l'équation. Le modèle mathématique corrigé s'écrit alors:

$$y'' = 2,028 + 1,271 x_1' + 0,070 x_2' + 0,085 x_3' + 0,279 x_1' x_2' - 0,228 x_1' x_2' x_3' \quad (\text{V.27})$$

V.2.2.2. Vérification de la validité du modèle mathématique

Pour vérifier la validité du modèle mathématique (V.27), nous avons effectué le test statistique de Fischer.

A cet effet, deux essais répétitifs ont été réalisés dans les conditions opératoires du point Z'_{10} .

La variance résiduelle S^2_{res} et celle relative à la moyenne S^2_y ont été calculées par les relations (V.12) et (V.13) respectivement pour $v_{\text{res}} = 9 - 6$ et $v_y = 2 - 1$.

Leur rapport $F(3,1)$ a été évalué à 90,19.

La valeur tabulée du test de Fischer pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et les nombres de degré de liberté $v_1 = 3$ et $v_2 = 1$ est égal à 216.

Nous observons que la condition: $F(v_{\text{res}}, v_y) < F_\alpha(v_1, v_2)$ est remplie.

Par conséquent, le modèle mathématique corrigé (V.27) décrit l'évolution du rendement y'' en extrait, en fonction des variables réduites du rapport x_1' des masses de KOH et du liège, de la granulométrie x_2' du liège et du volume x_3' d'eau, de façon adéquate.

V.2.2.3. Détermination de l'extremum de l'équation du modèle mathématique

L'analyse mathématique de l'équation (V.27) montre qu'elle possède un extremum. Pour calculer l'optimum de cette fonction, nous avons résolu le système de trois équations (V.28) obtenu, en annulant respectivement ses dérivées partielles par rapport à x_1' , x_2' et x_3' .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d y''}{d x_1'} = 1,271 + 0,279 x_2' - 0,228 x_2' x_3' = 0 \\ \frac{d y''}{d x_2'} = 0,070 + 0,279 x_1' - 0,228 x_1' x_3' = 0 \\ \frac{d y''}{d x_3'} = 0,085 - 0,228 x_1' x_2' = 0 \end{array} \right. \quad (\text{V.28})$$

La résolution de ce système revient à trouver les solutions de l'équation du second degré en x_2' :

$$3,639 x_2'^2 - 24,632 = 0 \quad (\text{V.29})$$

Cette équation admet deux solutions: $x_2' = \pm 2,602$, dont une réelle, en l'occurrence, la valeur positive.

L'optimum de la fonction $y''(x_1', x_2', x_3')$ est donc situé, en coordonnées réduites, au point ($x_1' = 0,143$; $x_2' = 2,602$; $x_3' = 3,366$). Ceci correspond, en coordonnées réelles, au point [$M = 0,557$; $G = (2,60 - 3,80)$ mm ; $V = 468$ ml].

L'extremum du modèle mathématique s'est avéré être un maximum, puisque le rendement **R** en extrait, obtenu dans les conditions opératoires correspondant à ce point, estimé expérimentalement à 4,914 % a été amélioré.

Ces résultats témoignent de l'efficacité de la méthode d'optimisation employée. Cette méthode nous a offert la possibilité d'atteindre les conditions opératoires permettant d'améliorer considérablement le rendement en extrait, en mettant en oeuvre un nombre réduit d'essais.

Chapitre VI

*Détermination de l'étape limitante de la dépolymérisation alcaline du liège de *Quercus suber* L.*

L'analyse de la cinétique des systèmes hétérogènes débute par la détermination de l'étape limitante du processus. Les processus chimiques en systèmes hétérogènes peuvent évoluer:

- 1) dans le domaine cinétique
- 2) dans le domaine de diffusion
- 3) dans le domaine mixte

Les processus chimiques évoluant dans le domaine cinétique se caractérisent par le fait que la vitesse la plus lente est celle de la réaction chimique proprement dite, qui limite le processus, tandis que les vitesses de déplacement des courants et leurs propriétés physiques n'exercent pas d'influence notable sur le processus [66, 73].

Dans les processus chimiques relevant du domaine de diffusion, la vitesse de diffusion des réactifs vers la zone de réaction devient une cause de limitation, fonction des vitesses de déplacement des courants et de leurs propriétés physiques.

Pour les processus chimiques appartenant au domaine mixte, les vitesses de transformation chimique et de diffusion sont comparables.

La dépolymérisation de la subérine du liège est un cas typique de transfert de matière avec réaction chimique. En effet, la solution aqueuse de KOH doit pénétrer la matrice solide du liège pour atteindre la subérine, fixée sur les parois cellulaires et provoquer l'hydrolyse des groupements ester, libérant ainsi les acides gras. Dans ce cas, on est en présence de compétition entre les vitesses de la diffusion et de la réaction chimique. Il est évident que la vitesse de la dépolymérisation de la subérine sera limitée par la vitesse de l'étape la plus lente.

Pour déterminer l'étape limitante de ce processus, nous avons eu recours à l'une des méthodes d'usage en catalyse hétérogène [66].

Cette méthode consiste à mesurer l'évolution du taux de conversion τ en fonction du rapport entre le volume du catalyseur \mathcal{V} et le débit \mathbf{d} d'alimentation lors de deux séries d'essais utilisant deux volumes différents de catalyseur.

La représentation graphique des données expérimentales permet de distinguer les trois cas illustrés à la figure 10.

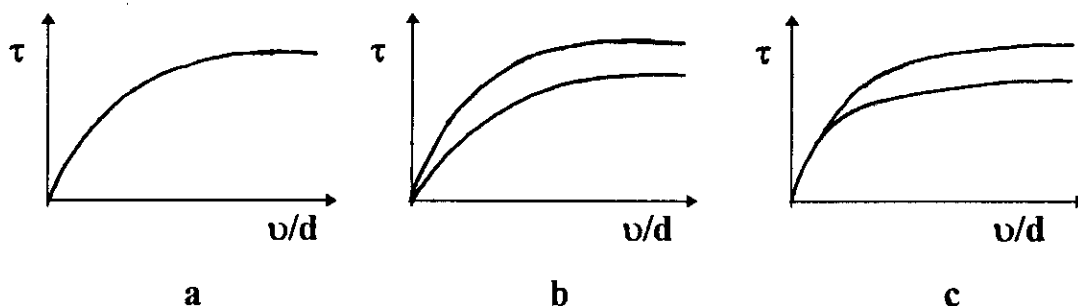


Figure 10: Détermination de l'étape limitante d'un processus en catalyse hétérogène
 a- domaine cinétique; b- domaine de diffusion; c- domaine mixte

Si les points expérimentaux des deux séries d'essais décrivent une seule courbe, comme montré à la figure 10-a, l'étape limitante du processus relève du domaine cinétique.

Dans le cas où une courbe distincte est obtenue pour chaque série d'essais (Fig 10-b), le processus est limité par la diffusion.

Le cas présenté à la figure 10-c est caractéristique d'un processus évoluant dans le domaine mixte.

Par analogie, nous avons effectué deux séries d'essais de dépolymérisation de la subérine du liège, en utilisant deux classes granulométriques \bar{G} différentes et en faisant varier la concentration molaire C de la solution aqueuse de KOH.

L'extraction à l'éther de pétrole [40-70°C] de la subérine dépolymérisée du liège a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires pour l'ensemble d'essais.

Le rendement R en extrait a été exprimé en % par rapport à la masse de liège sec.

Les résultats de ces deux séries d'expériences sont regroupés dans le tableau 12.

Tableau 12: Evolution du rendement R en extrait en fonction de la concentration molaire C de la solution aqueuse de KOH pour deux classes granulométriques différentes

| Série I | | $\bar{G} = 1,325 \text{ mm}$ | | |
|--------------------------|-------|------------------------------|--------|--------|
| C (moles/l) | 0,643 | 0,459 | 0,071 | 0,051 |
| \bar{G}/C (mm.l/moles) | 2,060 | 2,887 | 18,660 | 25,980 |
| R_c^* (%) | 2,785 | 5,900 | 6,999 | 7,832 |
| Série II | | $\bar{G} = 2,395 \text{ mm}$ | | |
| C (moles/l) | 0,643 | 0,459 | 0,071 | 0,051 |
| \bar{G}/C (mm.l/moles) | 3,725 | 5,218 | 33,732 | 46,961 |
| R_c^* (%) | 3,801 | 7,295 | 7,461 | 8,390 |

* R_c représente le rendement cumulé

La représentation graphique de $R = f(\bar{G}/C)$, illustrée par la figure 11, montre que l'ensemble des valeurs expérimentales décrivent une seule courbe moyenne. Par conséquent l'étape limitante du processus de dépolymérisation de la subérine du liège relève du domaine cinétique.

Nous remarquons que ce fait se traduit dans l'équation (V.27) du modèle mathématique par la valeur élevée du terme représentant l'effet simple du rapport M des masses de KOH et du liège. Cette valeur est nettement supérieure à celle du terme exprimant l'influence de la granulométrie \bar{G} sur le rendement y'' .

Chapitre VII

*Optimisation de l'extraction des acides gras de la subérine dépolymérisée du liège de *Quercus suber* L.*

| | |
|---|----|
| VII.1. Détermination expérimentale de la durée d'extraction | 58 |
| VII.2. Evolution du rendement en extrait en fonction de l'hydromodule | 60 |
| VII.3. Influence du taux d'humidité du solide sur le rendement | 61 |

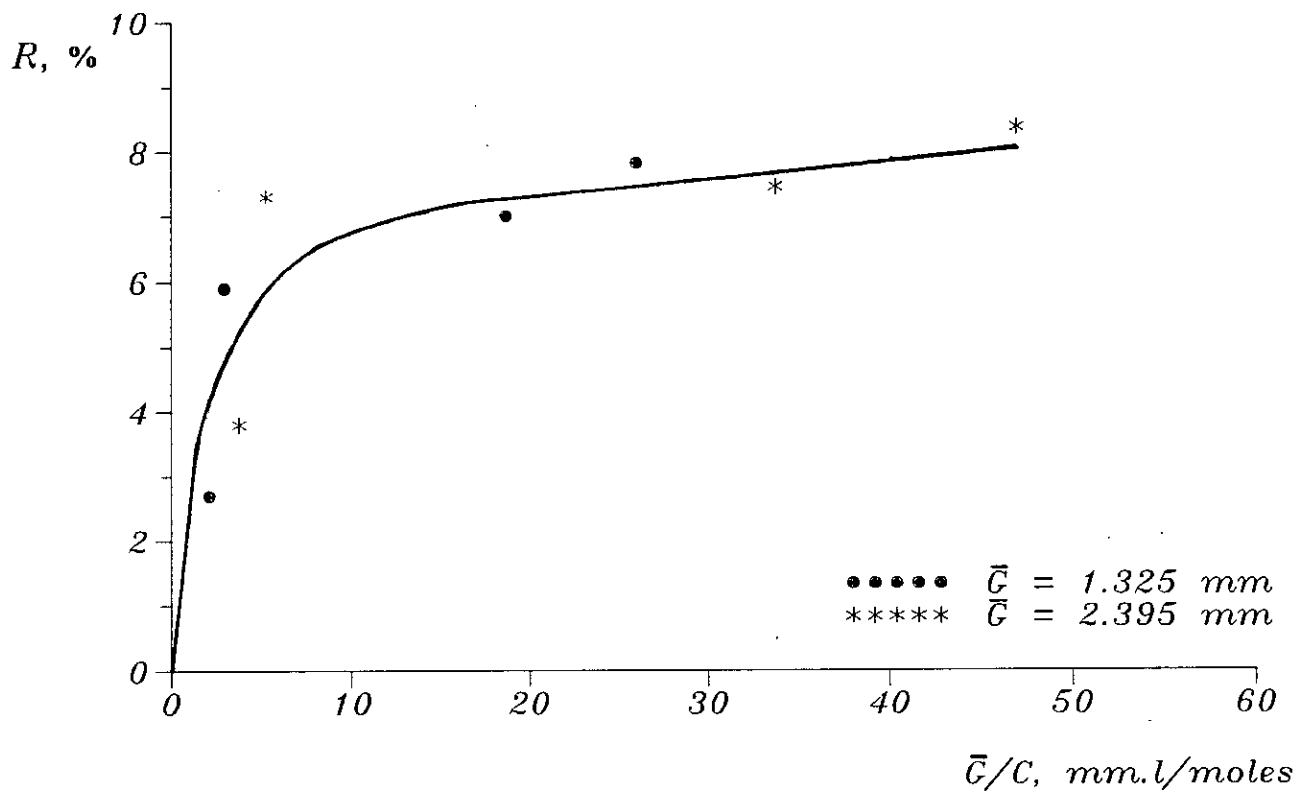


Figure 11: Evolution du rendement R en extrait en fonction du rapport granulométrie sur concentration molaire \bar{G}/C

La récupération à l'éther de pétrole des acides gras de la subérine dépolymérisée est un cas particulier d'extraction solide-liquide qui a nécessité une approche expérimentale afin d'atteindre les conditions de transfert de matière conduisant aux meilleurs rendements en extrait.

Les paramètres influençant l'extraction solide-liquide sont liés aussi bien à la nature du solide qu'au procédé lui-même. Aussi, nous avons étudié l'influence sur le rendement en extrait de trois paramètres expérimentalement accessibles, intervenant dans ce procédé, en l'occurrence, la durée t_e d'extraction, le rapport entre le volume du solvant et la masse du solide, ou hydromodule h et le taux d'humidité H du liège.

L'ensemble des essais ont été réalisés avec des échantillons représentatifs d'un lot de liège ayant subi une dépolymérisation alcaline au KOH dans les conditions optimales déterminées précédemment, d'une granulométrie de (0,1-0,7) mm. Le solvant utilisé est une fraction pétrolière d'intervalle d'ébullition [40-70°C]. Les essais d'extraction ont été réalisés dans un réacteur agité à la température d'ébullition du solvant. La vitesse d'agitation a été suffisamment élevée pour éliminer la résistance au transfert de matière dans la phase liquide.

VII.1. Détermination expérimentale de la durée d'extraction

Pour estimer la durée t_e d'extraction, nous avons déterminé l'évolution de la concentration C_e de l'extrait, dans la phase liquide, en fonction du temps.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons de liège ayant le même taux d'humidité H de 2% et un hydromodule h de 0,01 m³/kg.

Au cours de l'extraction, des prélèvements séquentiels de volumes précis de la phase liquide ont été effectués à des intervalles de temps réguliers. Les volumes prélevés ont été suffisamment petits pour éviter une variation importante de l'hydromodule.

La concentration C_e en extrait a été déterminée en évaluant sa masse dans la fraction rapportée au volume de cette dernière et exprimée en g/l.

L'évolution de la concentration C_e en fonction du temps t_e est présentée sur la figure 12.

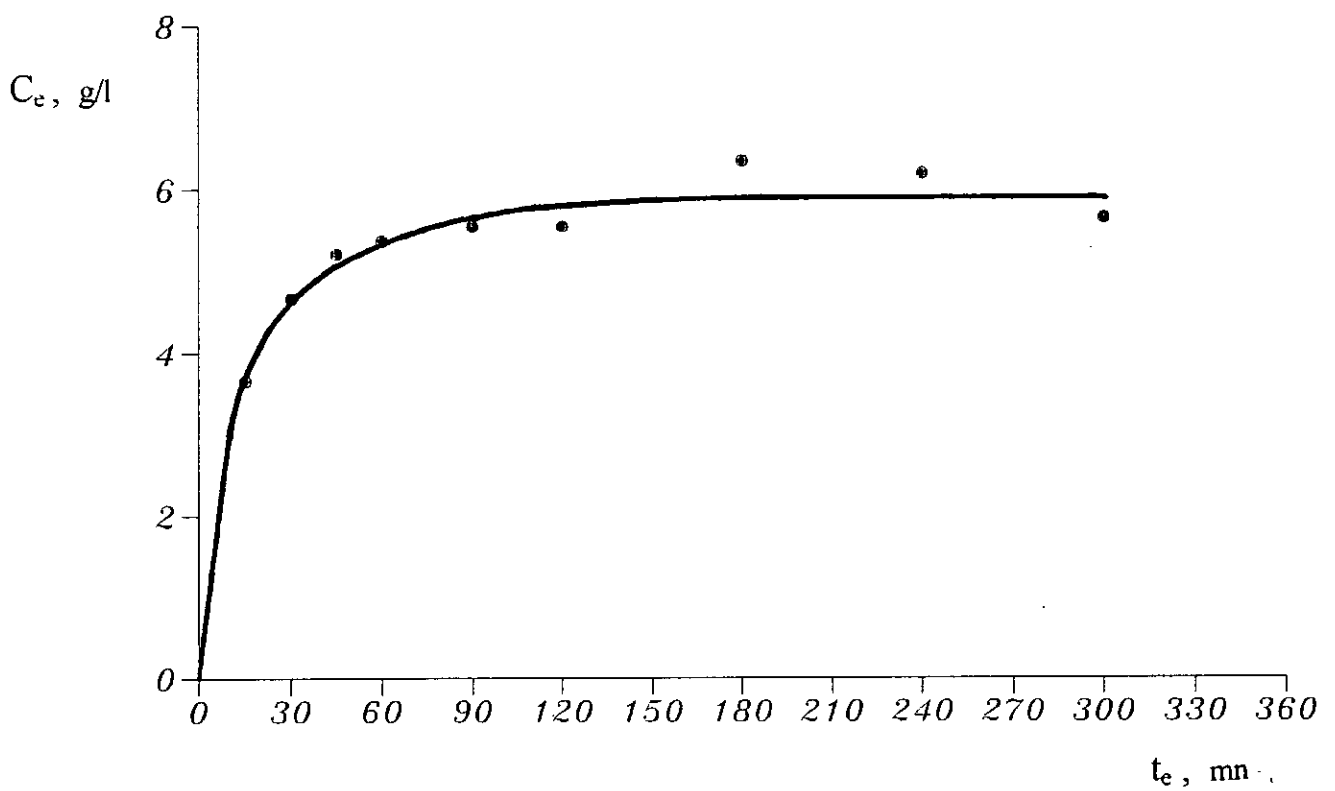


Figure 12: Extraction des acides gras de la subérine dépolymérisée du liège à l'éther de pétrole [40-70°C]. Evolution de la concentration C_e en extrait en fonction du temps t_e

Cette figure illustre bien le fait qu'au début de l'extraction, la concentration en extrait augmente rapidement avec le temps et environ 86% d'extrait est récupéré en une heure.

L'allure de cette courbe cinétique révèle qu'à partir d'une durée d'extraction de 3 heures, un équilibre entre les concentrations du soluté dans la phase solide et dans la phase liquide est établi. Aussi, nous avons fixé, pour la suite de notre étude, la durée t_e d'extraction à 3 heures.

VII.2. Evolution du rendement en extrait en fonction de l'hydromodule

L'influence de l'hydromodule h sur le rendement en extrait a été évaluée à travers les résultats d'une série d'essais d'extraction menée sur des échantillons de liège ayant subi une dépolymérisation au KOH, de taux d'humidité de 2 % et en faisant varier l'hydromodule h .

Le rendement R_e en extrait a été exprimé en % par rapport à la masse de liège sec, ayant subi la dépolymérisation alcaline.

Le tableau 13 réunit les résultats obtenus.

Tableau 13: Extraction des acides gras de la subérine dépolymérisée du liège à l'éther de pétrole [40-70°C]. Evolution du rendement R_e en extrait en fonction de l'hydromodule h

| | | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| h , m ³ /kg | 0,010 | 0,025 | 0,035 | 0,045 |
| R_e , % | 3,774 | 4,641 | 6,331 | 6,562 |

L'examen de ce tableau 13 montre que le rendement R_e en extrait est fortement affecté par l'hydromodule. En effet, l'augmentation de l'hydromodule crée un gradient de concentration du soluté dans les deux phases, favorisant ainsi sa diffusion vers la phase liquide.

On constate toutefois, que les rendements R_e en extrait obtenus lors des essais effectués avec des hydromodules de 0,035 et 0,045 m³/kg sont de même ordre de grandeur à l'erreur

expérimentale prés. Nous considérons, donc que ces valeurs de h sont suffisamment élevées, de sorte qu'en aucun cas la diffusion du soluté ne peut être freinée par une saturation de la phase liquide ou par un gradient de concentration insuffisant. Aussi, la valeur d'hydromodule de $0,035 \text{ m}^3/\text{kg}$ a été retenue comme optimale.

III.3. Influence du taux d'humidité du solide sur le rendement en extrait

L'influence du taux d'humidité du solide sur le rendement en extrait a été évaluée par les résultats des essais d'extraction, des échantillons de liège ayant subi une dépolymérisation alcaline, de différents taux d'humidité H . La durée d'extraction a été fixée à 3 heures et l'hydromodule à $0,035 \text{ m}^3/\text{kg}$ pour l'ensemble des essais.

Les rendements R_h obtenus ont été exprimés en % par rapport à la masse du solide humide. Le tableau 14 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 14: Extraction des acides gras de la subérine dépolymérisée à l'éther de pétrole [40-70°C]. Evolution du rendement R_h en extrait en fonction du taux d'humidité H du solide

| | | | | |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H , % | 2 | 10 | 20 | 40 |
| R_h , % | 6,205 | 5,758 | 4,648 | 4,310 |

Nous constatons que la diminution du taux d'humidité du solide provoque une amélioration du rendement en extrait. Ce résultat traduit le fait que, l'eau contenue dans le solide, de par sa non miscibilité dans l'éther de pétrole, constitue un obstacle à la pénétration du solvant au sein de la matrice solide et freine donc la diffusion.

Chapitre VIII

Conditions optimales de la récupération des acides gras de la subérine du liège de Quercus suber L.. Caractéristiques du produit obtenu

Cette étude a permis d'établir les conditions optimales du procédé de récupération des acides gras du liège de *Quercus suber* L. par dépolymérisation alcaline de la subérine.

Pour la première étape de ce procédé, en l'occurrence, la dépolymérisation de la subérine du liège à reflux dans une solution aqueuse de KOH, les conditions optimales sont les suivantes:

- granulométrie moyenne du liège: **3,74 mm** ;
- rapport des masses de KOH et du liège: **0,557** ;
- rapport du volume d'eau et de la masse du liège: **0,0468 m³/kg** ;
- durée de dépolymérisation: **4 h** ;
- pH en fin d'opération: **4,5**.

La deuxième étape du procédé qui consiste en extraction à l'éther de pétrole [40-70°C] des acides gras de la subérine dépolymérisée dans un réacteur agité à la température d'ébullition du solvant, conduit au rendement maximal dans les conditions opératoires suivantes:

- taux d'humidité du solide: **2 %** ;
- granulométrie du solide: **(0,1-0,7) mm** ;
- temps d'extraction: **3 h** ;
- hydromodule: **0,035 m³/kg**.

Le rendement en extrait obtenu dans ces conditions opératoires est de **6,865 %**. Le rendement en extrait récupéré par extractions successives de la phase liquide à l'éther de pétrole [40-70°C] de la phase aqueuse issue de la première étape, est évalué expérimentalement à **0,074 %**.

Le produit récupéré est un solide à la température ambiante, de couleur jaune et gras au toucher. Il possède une odeur boisée, caractéristique du liège.

Les propriétés physico-chimiques de ce produit, évaluées par les méthodes normalisées données en annexe, sont les suivantes:

- densité $d_{20}^{20} = 1,0084$;
- intervalle de températures de fusion: **(135 - 150)°C** ;
- indice d'acide **IA =138,40**.

Notre travail, consacré à la récupération des acides gras de la subérine du liège de *Quercus suber* L., a mis en évidence l'efficacité des méthodes d'optimisation lors de leur application aux procédés d'extraction des produits naturels.

Aussi, l'utilisation des méthodes d'optimisation par la plus grande pente et par planification des expériences nous a permis d'atteindre les conditions opératoires optimales de la dépolymérisation alcaline de la subérine du liège avec un nombre restreint d'essais.

Quant à l'extraction des acides gras de la subérine dépolymérisée à l'éther de pétrole, l'étude de l'influence sur le rendement en extrait des principaux paramètres de ce procédé nous a mené à un choix judicieux des conditions opératoires conduisant au rendement maximal d'un produit à indice d'acide élevé.

Toutefois, à notre connaissance, des travaux de ce genre n'ont pas été menés par d'autres chercheurs et de ce fait, il nous est impossible d'apprécier nos résultats en les comparant à une référence.

Ce travail ouvre des perspectives de recherche et mérite d'être approfondi. Il peut être orienté notamment vers la mise au point d'autres méthodes de dépolymérisation de la subérine ou encore vers l'analyse fine du mélange d'acides récupéré, afin d'atteindre son objectif, la valorisation du liège de *Quercus suber* L. en tant que source d'acides gras naturels.

1. **O. SCHWARZ**
Entwurf zu einem natürlichen System der Cupuliferen und der gattung Quercus L.,
Notizbatt des Bot. u. Mus. , Berlin-Dahlem XIII 116: 1-22, 1936
2. **J.V. NATIVIDADE**
Subériculture,
Ecole nationale des eaux et forêts, Nancy, 1956
3. **E. PERROT**
Matières premières usuelles du règne végétal, tome I,
Ed Masson et Cie, 1944
- 4- **R. MAIRE**
Flore de l'Afrique du Nord, tome VII,
Ed Paul Lechevalier, 1961
- 5- **F. MICHOTTE**
Manuel de l'industrie du bois,
J.B Baillère et Fils, 1923
- 6- **M. MARTIGNAT**
Le liège ses produits et ses sous produits,
Ed Masson et Cie - Gauthier Villars, 1939
- 7- **D. NORMANDIN**
Le liège brut et ses produits dérivés,
I.N.R.A., Service des forêts, 1979
- 8- **P. PEYERIMHOFF**
Carte forestière de l'Algérie et de la Tunisie,
Imprim. Papeterie Baconnier Frères, Alger, 1941
- 9- **P. BOUDY**
Guide du forestier en Afrique du Nord,
Ed Maison rustique, Paris, 1952
- 10- **B. MONTIES**
Les polymères végétaux,
Ed Gauthier Villars, 1980
- 11- **LAROUSSE AGRICOLE**
Ecole Nationale Supérieure des industries agricoles et alimentaires, 1981

- 12- R. HOOKE**
Micrographia: 112-121,
The Royal Society, London, 1664
- 13- B.J. FORD**
International Association of wood anatomists Bulletin, vol 3, 7-10, 1982
- 14- J.V. NATIVIDADE**
Bol. Junta Nac. da Cortiça, Lisboa, 1: 13-21, 1938
- 15- F.T. LEWIS**
Science, Vol 68, 625-626, 1928
- 16- K.E. ESAU**
Plant anatomy,
Wiley, New York, 1965
- 17- W. BREHMER, E. KONSTANTY**
Cork Die ro staffe des pflanzenreiches Von Dr Julis Wiesner, II band: 1785-1800,
Verlag Von Vielhelm Engelmann, Leipzig, 1928
- 18- CHEVREUL**
Ann. de Chimie, 62: 323-333, 1807
- 19- CHEVREUL**
Ann. de Chimie, 96: 141-189, 1815
- 20- K.F. KUGLER**
Inaugural Diss. der Mathem. und Naturwissenschaftlichen,
Fac. der Univ. Strasbourg. Halle, Waisenhaus, 1884
- 21- A. KLAUBER**
Die monographie des korkes, Berlin, 1920
- 22- A. GUILLEMONAT**
Soc. Chim. de France, 9: 589-597, 1942
- 23- A. GUILLEMONAT**
Ann. Fac. Sci. Marseille, 30: 43-54, 1960
- 24- I. RIBAS-MARQUES**
Chimie et Industrie, 68(3): 333-350, 1952
- 25- J.S. CARVALHO**
Boletim da junta Nacional da Cortiça, Lisboa, 357: 3-11, 1968

- 26- K. HATA, M. SOGO, T. FUKUFARA, M. HOCHI**
Techn. Bull. Agric., Kagawa Univ., 20: 112-119, 1969
- 27- P.J. HOLLOWAY**
Chem. Phys. Lipids, 9: 158-170, 1972
- 28- A. PES**
Primo Contributo alla conoscenza delle caratteristiche chimico-fisiche del Sughero Verdonato,
Memoria Stz. Sper. Sughero 41, 1974
- 29- N. PARAMESWAREN, W. LIESE, H. GÜNZERODT**
Cortiça, 514: 179-184, 1981
- 30- H. PEREIRA**
Anais do instituto superior de Agronomia, Lisboa, vol XL: 17-25, 1982
- 31- H. PEREIRA, M.V. FERREIRA, M.G.P. FARIA**
Cortiça, 485: 296-300, 1979
- 32- ANONYME**
La Quimica al Servicio del corcho CIMASA, 1991
- 33- L.J. GIBSON, K.E. EASTERLING, M.F. ASHR**
Proc. R. Soc. Lond, A337: 99-117, 1981
- 34- ANONYME**
Production - transformation et techniques de récolte du liège,
E.N.L. Avril, 1989
- 35- E. GUEOGUIEV**
Produits aromatiques naturels et synthétiques,
Ed de l'institut de technologie alimentaire, Plovdiv, Bulgarie 1980
- 36- P.E. KOLATTUKUDY, K. E. ESPELIE**
Biosynthesis and biodegradation of wood components,
academic Press. Inc., 1985
- 37- F. VON HÖHNEL**
Über den kork und die Verkorkten Gewebe iiberhampt,
Sitzungsberichte der kais. Akad. der Il'issensehaften. Il'ien. Abtheilung,
BLXX (6):507-662, 1877

- 38- P. SITTE**
Protoplasma 54: 555-559, 1962
- 39- P.E. KOLATTUKUDY**
Can. J. Bot., 62: 2918-2923, 1984
- 40- E. GIBSON**
La cellule, Tome VI (1): 67-114, 1890
- 41- A. GUILLEMONAT, A. STRICH**
Bull. Soc. Chim., 17, 860, 1950
- 42- F. ZETSCHKE, M. BÄHLER**
Helv. Chim. Acta. , 14, 642-852, 1931
- 43- DRAKE, CARHARHT, MOZINGO**
J. Am. Chem. Soc., 63, 617, 1941
- 44- F. ZETSCHKE, K. WEBER**
J. Prakt. Chem., 150: 68, 1937
- 45- A. GUILLEMONAT, G. CESAIRE**
Bull. Soc. Chim. , 16, 792, 1949
- 46- E.SEOANE, I. RIBAS**
An. Soc. Esp. Fis. y Quim., 47B: 61-66, 1951
- 47- I. RIBAS, E. SEOANE**
An. Soc. Esp. Fis. y Quim., 50B: 963-976, 1954
- 48- VANNEL**
Thèse Ing. Dr. , Marseille, 1960
- 49- E. SEOANE, M.C. SERRA, C. AGULLO**
Chemistry and Industry, 6 August 662-663, 1977
- 50- P.E. KOLATTUKUDY**
Biochemistry of wounded plant tissues,
Ed G. Kahl, Walter de Gruyter, Berlin, 1978
- 51- P.E. KOLATTUKUDY**
Science, 208: 990-1100, 1980
- 52- P.E. KOLATTUKUDY**
Structure, biosynthesis and degradation of wood,
Ed by F.A. Loewus and V.c. Runeckles, New York, 1977

- 53- A. FRANÇOIS**
Les industries des corps gras,
"Biochimie, extraction, raffinage, nuisance et réglementation",
Ed Technique et documentation, 1974
- 54- A. VALES MARQUES, H. PEREIRA**
An. Inst. Sup. Agron., 42: 321-335, 1987
- 55- A.GUILLEMONAT, A.STRICH**
Bull. Soc. Chim., 378, 1953
- 56- N.L. ALLINGER et Coll.**
Chimie organique, Vol II Réactions,
Ed Mc Graw-Hill, 1976
- 57- C.A. KARLESKIND**
Manuel des corps gras, Vol I
Ed Tec. et doc., Lavoisier, 1992
- 58- J.H. WEIL**
Biochimie générale,
Ed Masson, 1979
- 59- JC CHEFTEL, J.L. CUQ, D. LORIENT**
Protéines alimentaires,
Ed Tec. et doc., Lavoisier, 1985
- 60- P.J. HOLLOWAY**
Chem. Phys. Lipids, 9: 171-179, 1972
- 61- R. EKMAN, C. ECKERMAN, T. MATTILA, E. SUOKAS**
Conversion des substances végétales en produits chimiques,
Brevet, 1986
- 62- F.I. JEAN, G.J. COLLIN, D. LORD, J. ALLAIRE, D.GAGNON**
Extraction au four micro-ondes de diverses plantes cultivées et spontanées,
Travaux du laboratoire d'analyse et de séparation des essences végétales,
Université de Québec, Chicoutimi, Canada
- 63- R.A FISCHER**
The design of experiments,
Oliver and Boyd, London, 1951

- 64- I. VOUTCHKOV, H. YONTCHEV**
Planification et analyse des expériences,
Ed Technika, Sofia, 1979
- 65- J. GOUPY**
Techniques de l'ingénieur, P230, 1992
- 66- V. KAFAROV**
Méthodes cybernétiques et technologie chimique,
Ed Mir, Moscou, 1974
- 67- H.S. MICKLEY, T.K. SHERWOOD, C.E. REED**
Applied mathematics in chemical engineering,
Ed Mc Graw-Hill Book company, New York, 1957
- 68- G. VESSELAYA**
Thèse de doctorat,
Institut de technologie chimique, Moscou, 1967
- 69- E. BOJANOV, I. VOUTCHKOV**
Méthodes statistiques de modélisation et d'optimisation,
Ed Technika, Sofia, 1973
- 70- A.L. CAUCHY**
Méthodes générales pour la résolution des systèmes d'équations simultanées,
Compt. Rend. Acad. Sci. , Paris, 25, 536-538, 1847
- 71- G.E.P. BOX, K.B. WILSON**
Journal of the Royal Statistical Society, Series B, 13, N° 1, 1, 1951
- 72- A. GOURDIN, M. BOUMAH RAT**
Méthodes numériques appliquées,
Ed Tec. et doc., Lavoisier, 1989
- 73- M. BOUDART, D.M. DASSON**
Cinétique des réactions en catalyse hétérogène,
Ed Masson, 1982
- 74- J.P. WOLF**
Manuel d'analyse des corps gras,
Ed Azoulay, Paris, 1968

Détermination des propriétés physico-chimiques de l'extrait

1. La densité [35]

la densité est exprimée par le rapport d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids du même volume d'eau à la même température, d^T_T ou à la température standard d^T_4 .

La mesure de la densité de l'extrait a été effectuée à une température de 20°C à l'aide d'un picnomètre de volume 1ml et d'une balance analytique digitale TRATORIUS 160 2 MP8-1, ayant une précision de 10^{-4} g.

Le picnomètre, pesé préalablement vide, est rempli d'eau distillée, tempéré à 20°C dans un bain thermostaté et pesé à nouveau. L'extrait fondu est introduit dans le picnomètre vide et sec. Rempli ainsi à 1/3 de son volume, le picnomètre est tempéré à 20°C et pesé. De l'eau distillée est ensuite ajoutée jusqu'au jauge dans le picnomètre contenant l'extrait et, après avoir été tempéré, il est de nouveau pesé.

La densité de l'extrait est calculée par la formule suivante:

$$d^{20}_{20} = \frac{(G_2 - G) \cdot 0,99703}{(G_1 + G_2) - (G_3 - G)}$$

où G : poids du picnomètre vide, g;

G_1 : poids du picnomètre rempli d'eau distillée, g;

G_2 : poids du picnomètre contenant l'extrait, g;

G_3 : poids du picnomètre contenant l'extrait et l'eau distillée, g.

2. L'indice d'acide IA [74]

L'indice d'acide IA représente les milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme d'échantillon.

La prise d'essai est introduite dans un erlenmeyer dans lequel sont ajoutés 10ml d'éthanol et 2 à 3 gouttes de phénolphthaleine. Le mélange est porté à ébullition puis titré à l'aide d'une solution de KOH 0,01N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose.

La prise d'essai est introduite dans un erlenmeyer dans lequel sont ajoutés 10ml d'éthanol et 2 à 3 gouttes de phénolphthaleine. Le mélange est porté à ébullition puis titré à l'aide d'une solution de KOH 0,01N jusqu'à l'apparition d'une coloration rose.

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

$$IA = \frac{0,561 V}{m}$$

où V est le volume, en millilitres, de la solution de KOH;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

3. La température de fusion [35]

La température de fusion a été mesurée en tube capillaire à l'aide d'un appareil Electrothermal melting point Apparatus.

Le capillaire, ouvert aux deux extrémités est enfoncé dans l'extrait ramolli et est rempli à environ 5mm de hauteur. Il est placé, ensuite, dans le porte-échantillon de l'appareil.

Le système de chauffage est réglé de manière à ce que la température augmente très lentement.

La température à laquelle apparaît la première goutte est notée T_1 et celle à laquelle l'échantillon devient liquide et commencer à monter dans le capillaire, T_2 .

Pour les corps purs, la différence entre T_1 et T_2 n'excède pas $0,5^\circ\text{C}$. Dans le cas des produits naturels, un intervalle de fusion est observé.