

20/91

وزارة الجامعات
Ministère aux Universitaires

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

LEX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
LA SUBERINE DU LIEGE
DE BEJAIA

Proposé par :

M^r Belabbes

Etudié par :

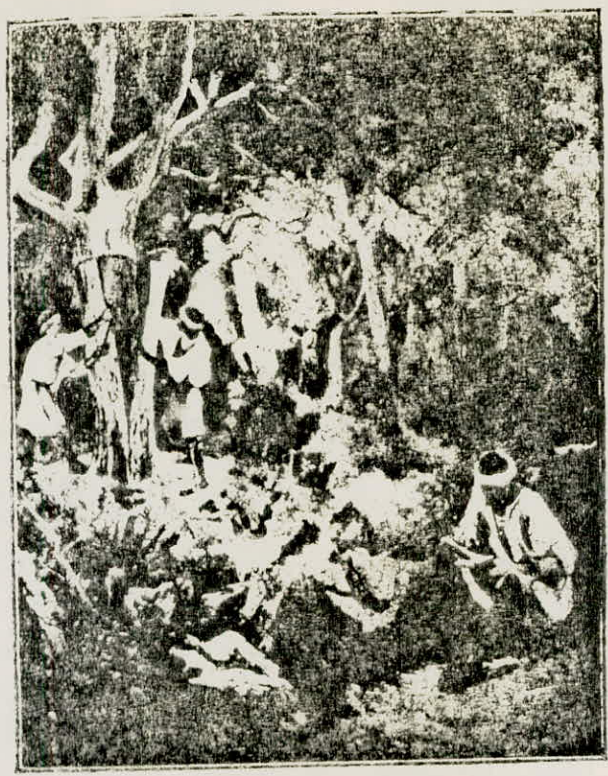
M^{me} Meziani

Dirigé par :

PROMOTION 1994

2091
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة —
BIBLIOTHEQUE —
Ecole Nationale Polytechnique

LES CHÊNES



Exploitation du chêne-liège en Algérie.

Ministère de l'enseignement supérieur
Ecole Nationale Polytechnique
Département: Génie Chimique
Promotrice: Mme F. Meziani
Elève Ingénieur: Mlle H. Meziani



وزارة التعليم العالي
المرسة الوطنية المتعددة
دائرة: الهندسة الكيميائية
الموجهة: السيدة مزياي
التلميذة المهندسة: ح. مزياي

الموضوع: مساهمة في دراسة مادة "السوبرين" فلين بجاية.
الملخص: البحث عن مكونات الفلين "Quercus Suber L" بتحليل فيتوكيميائي وإستعداد
مادة "السوبرين" من الفلين بالطرق التالية:
- التدسير بواسطة حمض وأساس،
- الأكسدة بواسطة مؤكسد قوي و أساس منشف قوي تحت درجات
حرارة عالية.
- جعل الطريقتين معا.
أخيرا تحديد الخصائص الفيزيائية وإجراء تحليل حر و ما طوغرافي للمادة
"السوبرين".

Sujet: Contribution à l'étude de la subérine du liège de Béjaïa.

Résumé: Recherche des constituants du liège de Quercus Suber L par:

analyse phytochimique et extraction de la subérine du liège par:

- dépolymérisation au moyen d'un acide et d'un alcali ;
- oxydation avec un puissant oxydant et un alcali fortement déshydratant à température élevée ;
- combinaison des deux méthodes.

Enfin la détermination des caractéristiques physiques et l'analyse chromatographique de la subérine.

Subject: Contribution to the Study of Suberin of Cork of Béjaïa.

Summary: The research of the components of cork of Quercus Suber L by a phytochemical test and the extraction of suberin of cork

- by:
- the depolymerization with an acid and an alkali ;
 - the oxydation with a strong oxydant and a strong dehydratant alkali at high temperatures ;
 - the combination of these two methods.

Finally the determining of the physical characteristics, and the chromatographic test of suberin.

Les membres du jury :

Président : M^r Bellabbes , Professeur à l' E.N.P .

Examineurs : M^{me} Charchari , Maître - assistante à l' E.N.P .

M^r Ahmed - Zaïd , Maître - assistant à l' E.N.P .

M^{lle} Bontekdjiret , Maître - assistante à l' E.N.P .

Promotrice : M^{me} Meziani , Maître - assistante à l' E.N.P .

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents .

A mes frères et sœurs ,

A mes amis ,

A toute la famille .

Houma

« L'esprit et l'opinion doivent être débarrassés des préjugés abstraits et toute recherche doit se fonder sur l'expérience. »

. François Bacon de Verulam .

SOMMAIRE

A-INTRODUCTION	P-1
B-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-HISTORIQUE SUR LES HUILES ESSENTIELLES	P-5
II-GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES	P-6
III-PENDIOLOGIE DU CHENE-LIEGE	P-7
IV-LE LIEGE	
IV-1-DEFINITION	P-8
IV-2-RECOLTE	P-8
IV-3-STRUCTURE DU LIEGE	P-8
IV-4-PROPRIETES PHYSIQUES	P-8
IV-5-UTILISATION	P-9
IV-6-COMPOSITION CHIMIQUE DU LIEGE	P-9-11
U-ETUDE DE LA SUBERINE	
U-1-COMPOSITION STRUCTURELLE DE LA SUBERINE	P-11-13
U-2-PROPRIETE PHYSICO-CHIMIQUE	P-13
U-3-PROCEDES D'EXTRACTION DE LA SUBERINE	P-13-14
VI-RECHERCHE DES DIFFERENTES CLASSES DES COMPOSES DU LIEGE	
DE QUERCUS SUBER L	P-15-19
C-PARTIE EXPERIMENTALE	
I-MODE OPERATOIRE POUR LA RECHERCHE DES DIFFERENTES CLASSES	
DES COMPOSES DU LIEGE	P-20-22
II-PROCEDE D'EXTRACTION DES CONSTITUANTS DU LIEGE DE QUERCUS	
SUBERT L	

II-1-PRINCIPE

II-1-1-PROCEDES PHYSIQUES

- a-DISTILLATION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR.....P-23
b-EXTRACTION PAR SOLVANTS ORGANIQUES VOLATILS.....P-23

II-2-MODE OPERATOIRE

- II-2-1-MODE OPERATOIRE POUR L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR.....P-24
II-2-2-EXTRACTION PAR SOLVANT.....P-25

II-3-PROCEDES CHIMIQUES-EXTRACTION DE LA SUBERINE

- II-3-1-TRAITEMENT ANTERIEUR DU LIEGE PAR PROCEDE PHYSIQUEP-26
II-3-2-EXTRACTION DE LA SUBERINE.....P-26-28

III-RESULTATS EXPERIMENTAUX

D-CONCLUSION

Le chêne-liège est un arbre typique des régions à climat méditerranéen ou océanique.

Parmis les pays du bassin méditerranéen, l'Algérie occupe la deuxième place du point de vue superficie des forêts du chêne-liège (480.000 ha).

En Algérie, le liège du chêne-liège est mis à profit dans l'industrie, directement sous l'état brut (comme calorifuge, pour la fabrication des bouchons, pour l'ameublement... etc).

Le travail que nous nous proposons de faire lors de ce présent projet est une contribution à la valorisation du chêne-liège algérien.

IL consiste en particulier à produire à partir des produits secondaires de l'industrie forestière comme le liège du chêne-liège des produits chimiques intéressant l'industrie.

En effet le ^{Liège} contient comme constituants principal, la subérine, substance riche en acides gras intéressants.

Les procédés d'extraction mis en oeuvre, consiste à effectuer une dépolymérisation de la subérine au moyen :

- d'un alcali ou d'un acide.
- d'une oxydation avec un puissant oxydant ou d'un alcali fortement déshydratant à la température élevée.
- d'un alcali ou d'un acide suivi de l'oxydation sus-mentionnée.

Notre travail est scindé essentiellement en trois parties:

La première consiste en une étude préliminaire visant d'une part à étudier d'une manière générale, la composition du liège, et d'autre part à extraire l'huile du liège.

Dans la deuxième partie nous exposons les procédés d'extractions de la subérine.

Dans la dernière partie, nous effectuons l'identification des constituants de la subérine par chromatographie en phase gazeuse.

Le liège sur lequel nous avons opéré provient de BEJAIA.

MAROC

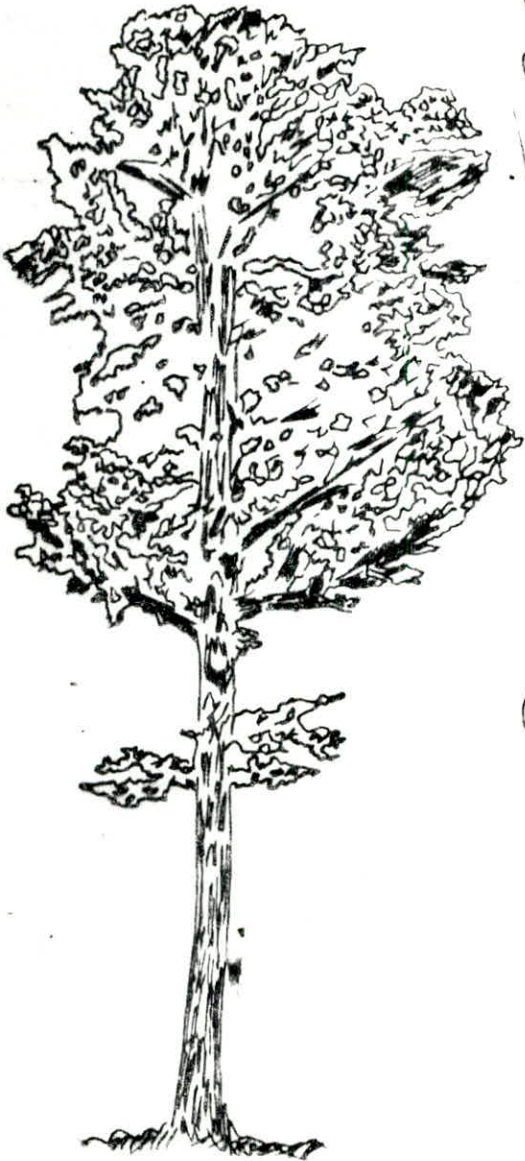
A L G E R I E

Répartition du chêne-Liège
en Algérie

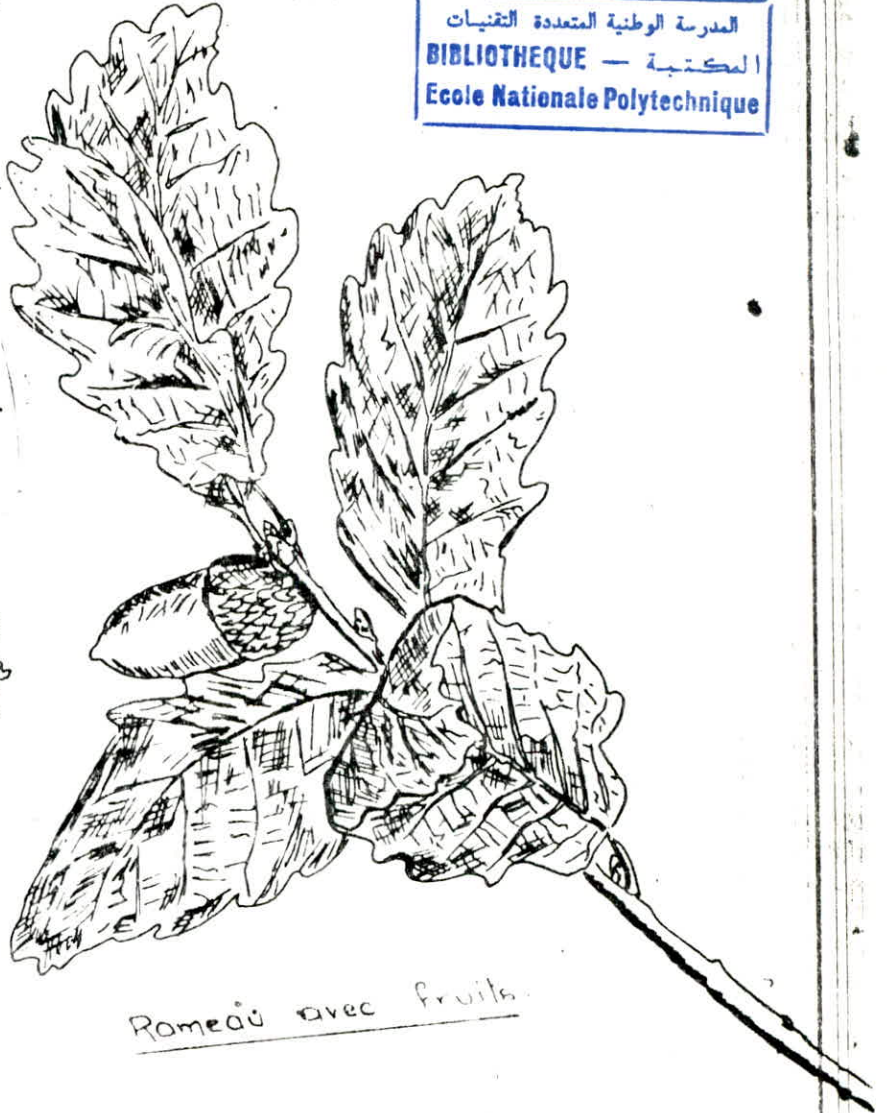
E: 1/8.600.000



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique



Forme générale



Rameau avec fruits



Inflorescences ♂ sur Rameau

Quercus faginea Lamb. (d'après BOUDY. P.)



A



B



C

Quercus suber L.

- A = allure générale
- B = rameau
 1: inflorescences
 2: fruits
- C = Tronc.

Quercus suber L.

(d'après BOUHY p.)

B.

Partie theorique

Les huiles essentielles constituent la matière de base dans divers industries telles que l'industrie des parfums et des arômes. A l'état brut ou purifié, elles sont utilisées en pharmacie, dans l'industrie alimentaire ainsi que dans l'industrie cosmétique.

Les connaissances positives ayant traités aux huiles essentielles sont tardives. A l'origine, elles se dissimulent sous des formes gnostiques qui n'avaient de signification que pour les seuls initiés. Elles sont rares parce que la source de matériaux, les procédés généraux à base expérimentale s'entourent du voile du mystère.

Longtemps, nous sommes réduits à des ressources éparses et fragmentaires.

Au cours des siècles et jusqu'à une période très récente le progrès de la production des parfums furent oeuvres d'artisans anonymes. Tous les progrès lorsqu'ils furent déclarés avaient des attaches dans le passé. Ainsi beaucoup furent perdus puis retrouvés. Nous connaissons la part artisanale par les encyclopédies qui, faisant à divers époques le bilan des connaissances, eurent le mérite de recueillir les procédés techniques contemporains. (1)

Au XVI ième siècle, Paracelse, médecin suisse, étudie l'extraction de l'"âme" des végétaux, sous forme de "quintessence" à laquelle sera donnée le nom "d'esprit" puis "d'essence" et finalement d'huile essentielle. Ibnou Sina, médecin et philosophe musulman (930 -1037) fut l'un des premiers à élaborer un procédé d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur [2]

Au XVII ième siècle apparaissent les premiers traités dans lesquels les procédés sont décrits pour l'artisan et pour les gens de métier. Les documents iconographiques sont peu nombreux. Ceux relativement abondants que l'on retrouve dès les premiers ouvrages imprimés, concernant particulièrement la distillation.

A partir du XVII ième siècle l'iconographie des plantes odorantes se développe mais ce n'est qu'au siècle suivant que l'on retrouve l'illustration des procédés techniques d'élaboration des corps parfumés. [1]

Actuellement, divers procédés d'extraction des produits aromatiques des plantes se sont développés.

Soient : l'expression, l'enfleurage, la macération (ou digestion), extraction par solvants organiques (volatils, fixe, extraction par le CO₂ liquide ou supercritique, distillation simple, co-distillation à la vapeur d'eau, co-distillation à la vapeur d'un produit organique, entraînement par un gaz.

Selon la technique utilisée on obtient : les huiles essentielles, les concrètes, les absolues, les pommades, les résinoïdes ou des infusions.

Les huiles essentielles appelées encore essences naturelles sont très répandues dans le règne végétal, on les rencontre surtout dans les phanérogytes mais quelques cryptogames en renferment également.

Les huiles sont des produits liquides ou semi-fluides, huileux presque toujours volatil sans décomposition et que certaines plantes renferment parfois en proportions considérables. Ce ne sont pas des compositions chimiques définies mais au contraire des mélanges souvent très complexes de produits organiques appartenant aux classes les plus diverses. [3]

Les huiles essentielles sont peu solubles dans l'eau à laquelle, elles communiquent leur odeurs. Elles sont solubles dans la plupart des solvants organiques.

Leur densité est en général inférieure à 1, leur indice de réfraction est souvent élevé, elles sont douées d'un pouvoir rotatoire.

Les huiles essentielles ne rancissent pas en général, mais sont très altérables et sensibles à l'oxydation, ce qui limite leur conservation. Le plus souvent les huiles essentielles se trouvent toutes formées dans les différents organes de la plante : les feuilles, les fleurs, les tiges, les racines, les fruits ou les écorces. Elles sont localisées soit dans les glandes des poils sécréteurs, soit dans les réservoirs intracellulaires ayant la forme de canaux. D'autres essences en nombre beaucoup plus restreint ne prennent naissance que par dédoublement d'autres combinaisons élaborées par les végétaux. [2,3]

La composition des huiles essentielles est assez complexes. On y trouve généralement des composés terpéniques, aromatiques, des acides organiques, des esters, des aldéhydes, des cétomes de faible poids moléculaires ainsi que des coumarines volatiles.

Il arrive très fréquemment que la composition de l'essence d'une même plante est très variable, selon qu'elle est extraite de l'un ou de l'autre organe de cette plante. Il s'en suit que ces produits ont également des propriétés fort différentes. Mais il arrive souvent que les essences provenant d'une même partie de la plante accusent entre elles des différences notables dues à l'état de maturité, aux conditions climatiques ou encore à la nature du sol.

Même lorsque ces conditions sont identiques, on peut parfois obtenir des essences de caractères différents si l'on apporte quelques modifications au procédé d'extraction. [1]

Le chêne-liège appelé aussi Quercus suber Linn (L)

FELINE Arabe
IGGUI Berbère
OAK-CORK Anglais

Il appartient à :

L'embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Famille	Fagacées ou cupulifères
Genre	Quercus
Espèce	Quercus suber L

Le genre Quercus embrasse un grand nombre d'espèces, il en comprend environ 320 d'après Schwarz.

L'espèce Quercus suber est distinguée pour la première fois par le botanique suédois Linne en 1753 (Natividate 1956). [4]

III-1 Description botanique du chêne-liège :

Le chêne-liège est un arbre typique des régions à climat méditerranéen ou océanique (Anonyme 1971a) [5] est planté principalement aux voisinages de la mer Méditerranée sur la péninsule Ibérique et au long des rivages du Nord Africain. Il atteint ordinairement 10 à 14 mètres et peut atteindre 20 mètres de hauteur, les arbres murs (d'âge moyen, 20 à 50 mètres de hauteur) ont une circonférence de 1,5 - 4 mètres.

L'écorce ou liège ou encore suber a une épaisseur moyenne de 2 à 3 cm entre 40 à 60 ans, elle peut atteindre 20 cm sur les arbres très agés (Anonyme 1978). [6]

Le chêne-liège a un enracinement robuste constitué par de fortes et longues racines qui fixent l'arbre solidement même dans les sols les plus rocheux (Sacchardy 1937) [7]. L'arbre rejette rigoureusement des souches jusqu'à un âge avancé.

Le bois du chêne-liège est lourd et compact, difficile à travailler, d'une densité de 0,9 en moyenne, il donne un bon combustible et un excellent charbon (Anonyme 1971a). [5]

III-2 Conditions écologiques du chêne-liège :

Les exigences du chêne-liège en Algérie du point de vue écologique sont : (Sacchardy 1937) [7]

- IL redoute les sols calcaires

- Il a besoin d'un climat relativement chaud offrant une température moyenne de 14 à 17 degré environ.

Le chêne-liège exige une assez grande humidité et ne croit bien en

Algérie que si la lame annuelle atteint au minimum 600 mm. Il lui faut une humidité atmosphérique constamment élevée de l'ordre de 60 % dans la saison la plus sèche. [8]

IV LE LIEGE ou SUBER

IV-1 Définition : C'est un tissu de recouvrement qui tapisse l'extérieur des organes âgés, tiges ou racines.

Il se présente sous l'aspect d'une masse brune épaisse souvent craquelée. Il est formé par des rangées assez régulières de cellules dont la paroi cellulosique s'est imprégnée de subérine, substance totalement imperméable.

Pendant le dépôt de subérine les plasmodesmes entre cellules restent fonctionnels, ils ne s'obstruent que plus tard. A ce moment les cytoplasmes meurent et leur emplacement est occupé par de l'eau, ce qui rend le tissu très léger.

Cette enveloppe imperméable percée par de petites fentes : les lenticules dont les cellules qui les remplissent sont subérifiées. [9] Chez le chêne-liège la première zone (zone subero-phello-dermique) sous épidermique fonctionne pendant une quinzaine d'années produisant des couches annuelles successives de liège dur (15 cm environ) sans valeur marchande, dit liège mâle ou liège vierge.

Il apparaît ensuite, une seconde zone phellogène plus profonde produisant cette fois un liège souple, de bonne qualité commerciale, le liège femelle ou liège de reproduction [9,10]

IV-2 Récolte : Le chêne-liège est l'unique arbre pour lequel l'écorce peut être arrachée sans être détruite. L'écorce du chêne-liège régénère et peut être enlevée à maintes reprises à des intervalles de temps bien déterminés.

La récolte commence lorsque le nouvel arbre atteint la maturité (20-25 ans) et les premiers levages s'effectuent. Cette opération se répète chaque 9 ans. L'écorce ainsi récupérée subit un traitement anti-moisissure, lavée, séchée, elle est mise sur le marché [11]. En Algérie le rendement est de 15 à 100 kg par arbre [11]. La maintenance et la récolte du chêne-liège sont actuellement contrôlées par les gouvernements. [11]

IV-3 Structure du liège : La structure cellulaire du liège a été observée pour la première fois au microscope par Hooke en 1664 contrairement aux écorces des autres arbres, le liège n'est pas fibreux. Il est composé de minuscules cellules étroitement entassées en tétrakaïdècaèdral (14 côtés) 6 de ces faces sont quadrilatérales et 8 sont hexagonales. Cette forme fournit un rangement qui compte pour d'excellentes caractéristiques de flottation. Ces cellules sont dans une gamme de 0,025 - 0,05 mm de longueurs. [11]

IV-4 Propriétés physiques : Le liège possède une densité de 0,1 - 0,3. Le liège est très léger, spongieux, souple, élastique, compressible, résistant à l'humidité, à l'air et aux matières grasses, aux liquides organiques et presque aux acides forts et aux solutions basiques. Le liège est également résistant à l'attaque microbienne. Il est imperméable à l'eau et aux gaz, mauvais conducteur de la chaleur, du froid, du son (Natividade 1950, Gibson et al 1981, Péreiva et al 1987). C'est aussi un mauvais conducteur de l'électricité. [13,14,15]

Le liège est très peu combustible, il se réduit facilement en poudre que l'on obtient à tous les états jusqu'à être impalpable. Elle présente les mêmes propriétés que la matière elle-même. Une coupe de la surface fraîche du liège montre un coefficient de friction élevée, même lorsqu'il est soumis à l'action de l'eau ou de l'huile. [16]

IV-5 Utilisation : Les diverses propriétés du liège en font une matière d'une nature toute spéciale très recherchée à laquelle l'industrie a trouvé une série d'applications.

Le liège est utilisé comme calorifuge antidépenseur de chaleur et comme gardien du froid.

Souplesse, élasticité, compressibilité et résistance à l'attaque chimique sont quatre propriétés qui le font utiliser pour le bouchage des liquides. [16]

Mauvais conducteur du son, il est utilisé actuellement comme anti-acoustique dans les maisons.

TRAVAUX ANTERIEURS

IV-6 Composition chimique du liège de Quercus suber L

Plusieurs chercheurs ont tenté de déterminer la composition du liège, des travaux considérables ont été faits pendant plus de 200 ans en vue d'étudier la composition chimique du liège. [11]

Une étude basée sur l'expérience a été faite en 1923 par divers chercheurs Fremy et V.Urbain, Stewart Hohnel, Cross et Bevan [16]

D'après Cross et Bevan, le liège serait un mélange complexe contenant non seulement des huiles et des cires mais aussi des tanins, des lignocelluloses et des résidus azotes.

L'analyse a donné :

- 1°) Liège purifié à l'éther, l'alcool et l'eau.
- 2°) Liège brut
- 3°) Tissu épidermique de la pomme de terre purifiée.

Elément / Experience	1	2	3
Carbone	67,8	65,7	62,3
Hydrogene	8,7	8,3	7,1
Oxygène	21,2	24,5	27,6

On a pu par des traitements compliqués, isoler de la cellulose en faible quantité, 2 à 3 % de la cellulose et les convertir en produits solubles par digestion à haute température dans les sulfites alcalins, il reste un résidu de 9 à 12 % conservant la structure du liège.

Dans l'analyse immédiate, M. Stewart trouve 10 % de constituants soluble dans l'alcool qui se décomposent en :

- Cire, cristalliné..... 1,75
- Acide gras non cristallisable..... 2,50
- Acide gras cristallisable..... 2,25
- Acide tannique soluble..... 2,50
- Acide tannique difficilement soluble..... 1

La cire est dite : alcool phellique C17 H28 O fond à 100 degrés.

Les acides gras sont :

L'acide décacrylique C10 H18 O2 soluble en alcool bouillant.

L'enlysine C24 H36 O3 soluble en alcool froid.

D'après Hohnel et Kugler, le liège serait constitué par un mélange de cellulose, de lignocellulose et de deux composés caractéristiques : la cérine et la subérine.

La cérine C20 H32 O3

La subérine matière grasse qui par saponification donne de l'acide stéarique et de l'acide phellonique C22 H42 O3 Fluckiger a obtenu comme produit de saponification du glycérol, montant la présence des glycérides des acides gras.

Les expériences de Dopping et Mitscherlich viennent de montrer que le liège est constitué de composés voisins des graisses et des huiles naturelles mais à propriétés physiques différentes, ils ont en effet obtenus du liège rapé oxydé par l'acide nitrique 40 % d'acides identiques à ceux donnés par oxydation des huiles végétales dans les mêmes conditions.

La composition du liège serait :

- | | |
|-------------|------|
| - subérine | 58 % |
| - cellulose | 22 % |
| - lignine | 12 % |
| - cérine | 3 % |
| - eau | 5 % |

Dans les Landes de France M. Salleron réussit à isoler et à dissoudre dans l'éther la subérine sous forme d'une résine spéciale et qui constitue une colle spéciale pour le liège, des plus énergiques et des plus résistantes. [16]

Actuellement la composition du liège est assez bien connue, malgré les quelques différences des résultats obtenus par les différents chercheurs.

La plus remarquable caractéristique dans la composition du liège est la présence de subérine comme constituant principal de moyen de défense cellulaire : il en contient 33 à 50 %

Le liège contient des cires associées à la subérine en proportion de 5% Tanins et autres substances phénoliques présentent 7 % de la matière (Pereira et Al 1979) [17] Lignin et polysaccharides qui sont aussi des composants structurels de défense cellulaire du liège mais qui sont moins recherchés. [18]

En 1979 l'encyclopédie de la technologie chimique [11] a fait un bilan des travaux concernant la composition du liège.

La diversité des origines et des conditions de culture du liège naturel causent des variations dans la composition du liège.

L'analyse représentative est la suivante :

Composition	% (en poids)
Acide gras	30
Composés organiques	17
Lignin	16
Autres acides	13
Céroides	10
Tanins	4
Glycérol	4
Cellulose	3
Cendres organiques	3

Les deux premiers de cette composition sont composés de :

Nom commun	Nom systématique	Formule
Acide gras		
Acide phellonique	Acide 22 hydroxydocosanoïque	C22 H44 O3
Acide phellogénique	Acide décésanoïque	C22 H42 O4
Acide phloronique	Acide 9,10 dihydroxyoctadecanedioïque	C18 H34 O6
Acide phloronolique	Acide 9,10,18 trihydroxyoctadecanoïque	C18 H36 O5
Acide subérique	Mélange	
Acide subérolique	Mélange	
Acide cordicinique	Mélange	
Composés organiques		
Résorcinol		C6 H6 O2
Acide gallique		C6 H6 O2
Acide salicylique		C7 H6 O5
Glycérol		C7 H6 O3
Phloroglucinol		C3 H8 O3
Friedéline		C6 H6 O3
Acide oxalique		C30 H50 O
Stérols		C2 H2 O4

V. Etude de la subérine

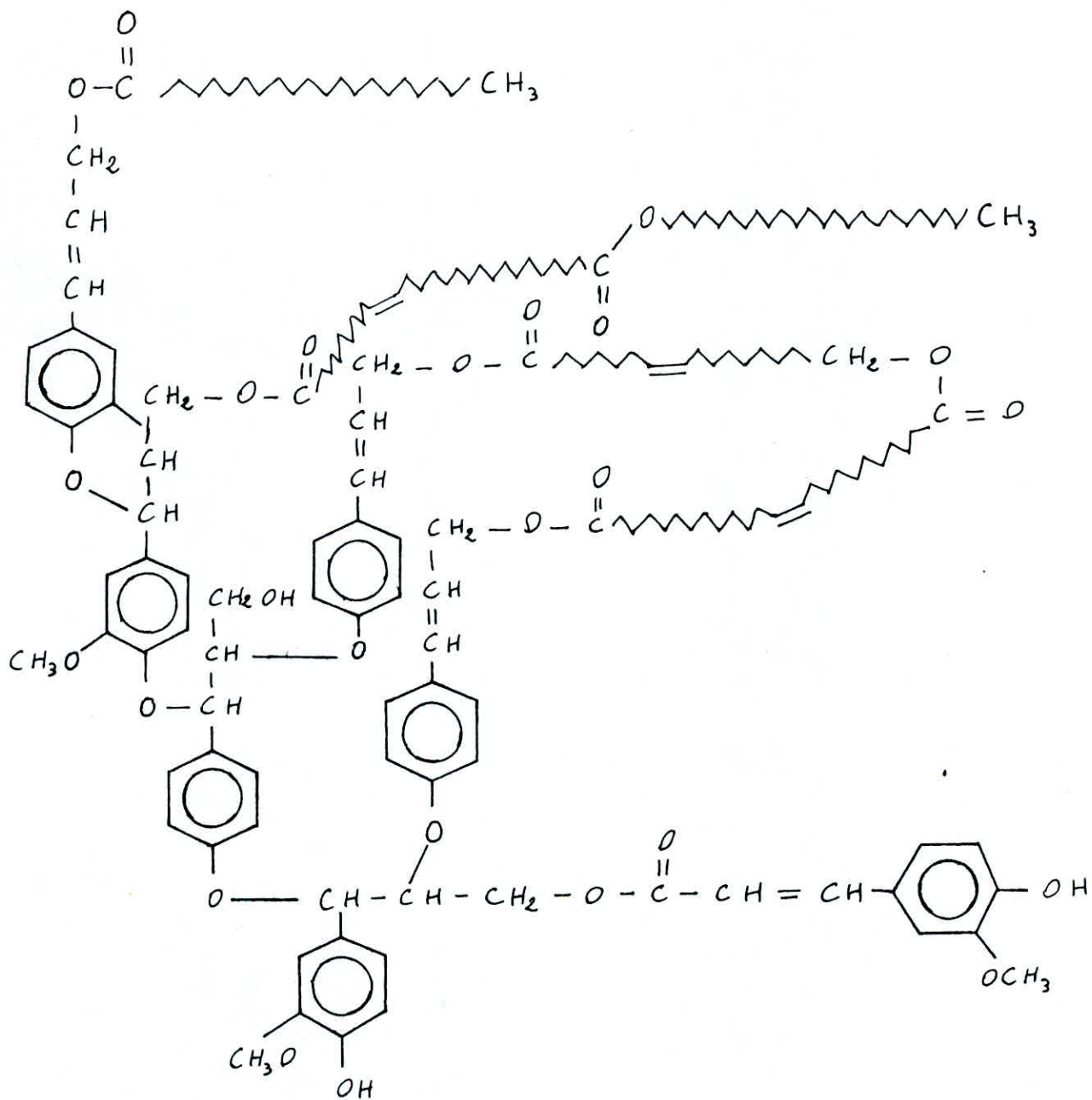
La subérine composé imperméable et particulièrement résistant appartient à la série des constituants lipidiques des parois squelettiques. C'est une étholide c'est à dire qu'elle résulte de l'intérestérification d'hydroxyacides. [17]

Les hydroxyacides seraient des produits d'oxydation de doubles liaisons d'acides gras insaturés.

La subérine caractérise les cellules du suber qui forment une ou plusieurs assises de protection notamment contre la dessiccation des tissus internes ou contre une élévation de température due à une exposition au soleil. [10]

V.1 Composition structurelle de la subérine

Selon Kolattukudy [22] la subérine est un biopolyester qui à la composition structurelle monomère suivante :



- Polymère de la subérine - V. 1. e [15]

V.1.1 Principaux monomères [19]

CH₃ (CH₂)_m COOH
CH₃ (CH₂)_m CH₂ OH
CH₂ (CH₂)_m COOH
OH
HOOC(CH₂)_m COOH
(m = 18 - 30 , m = 14 - 20)

Acide en C16

CH₃ (CH₂)₁₄ COOH
CH₂ (CH₂)₁₄ COOH
OH
CH₂ (CH₂)_x CH (CH₂)_y COOH
OH OH
(y = 8,7,6 ou 5 ; x + y = 13)

V.2. Propriétés physico-chimique :

La subérine est constituée de biopolyesters comprenant des hydroxyacides à chaîne linéaire monomères renfermant de 10 à 40 atomes de carbone, insoluble, pratiquement dans tous les solvants organiques usuels (l'eau, la liqueur de SCHWETTZER, peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc...) très résistant à l'attaque par les acides.

La subérine se colore par les colorants des matières grasses Soudan III en solution alcaline, orcanette acétique, bleu d'indophénol) en vert par le vert d'iode dans la technique de la double coloration. [11]

V.3. Procédés d'extraction de la subérine :

La séparation de la subérine des produits ligno-cellulosiques qui l'accompagnent ne peut se faire qu'après de polymérisation de ses polyesters.

Jusqu'en 1953, les procédés d'extraction utilisés consistaient en une saponification en milieu alcoolique ou aqueux.

Les acides gras de la subérine était alors séparés de la fraction ligno-cellulosique soit sous forme de sels, soit sous forme d'acides libres au moyen de solvants convenables.

Une telle saponification du liège présente deux inconvénients assez graves pour l'étude de la structure chimique des constituants du liège.

1°) L'action des lessives alcalines sur le liège provoque une oxydation assez brutale qui se traduit par la coloration brune foncée ou même noire, des produits obtenus, qu'il s'agisse de la subérine ou des autres fraction du liège.

2°) La fraction du liège qui, à la suite de la saponification devient soluble dans l'eau, est obtenue mélangée de sels de soude ou de potasse dont il est difficile de la séparer.

En 1953 André GUILLEMONAT et Alfred STRICH ont élaboré un procédé nouveau d'extraction de la subérine.

Il consistait en une alcoololyse alcaline utilisant de faibles quantités d'alcali.

Le succès de ce procédé fût une donnée supplémentaire en faveur de l'hypothèse de l'existence de polyesters dans la subérine du Quercus suber L. [20].

Jusqu'en 1986, les procédés de décomposition et de séparation de la subérine en ses constituants comprenaient l'hydrolyse alcaline, l'estérification d'échange catalysée par les acides ou les alcalis ou bien la réduction par l'hydrure de lithium aluminium.

Par l'hydrolyse, on retire des hydroxy-acides gras dont les plus importants paraissent être l'hydroxy-docosanoïque, l'acide d'hydroxy-hexadecanoïque, les acides mono et dihydroxy-octadecanoïque (Baker et Martin 1963) et l'acide 9, 10, 18 trihydroxyoctadecanoïque (Rolofsen 1959) à l'aide de la chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse.

On identifie aussi un triterpène : la friedeline (C₃₀ H₅₀ O). [16].

En général les procédés sus-mentionnés aboutissent à un mélange très complexe d'acides hydroxy carboxyliques monomères qu'il est difficile de séparer en ses constituants, ce qui constitue l'un des plus grands inconvénients

des produits chimiques provenant de la nature, au point de vue économique.

Un nouveau procédé de décomposition de la subérine a été mis en oeuvre en 1986, caractérisé en ce qu'on effectue une dépolymérisation au moyen d'un acide ou d'un alcali, et une oxydation avec un puissant oxydant ou un alcali fortement déshydratant à température élevée. [17].

Hydrolyse des esters

Comme toutes les fonctions dérivées des carboxyliques, les esters subissent la réaction d'hydrolyse c'est la réaction inverse d'esterification. Elle a lieu en catalyse acide ou basique.

Hydrolyse acide :

Un acide minéral fort (H_2SO_4) augmente l'électrophilie du carbone fonctionnel en protonant l'atome d'oxygène du carboxyle .

Milieu aqueux :

H^+



L'hydrolyse des esters dans un cas simple suit un mécanisme simple d'addition-élimination . [21]

b_ En milieu alcoolique :

H^+



Hydrolyse basique :

L'agent déshydratant le plus utilisé est la soude aqueuse ou alcoolique .



OXYDATION : [24]

En chimie organique on donne le nom d'oxydation à toute réaction par un l'action d'un agent oxydant ou desydratant .

Il existe plusieurs agents oxydants , nous en citerons les plus utilisés .

Les oxydes (l'oxyde de cuivre , la potasse fondante ..etc) et les peroxyde (le bioxyde de plomb , le bioxyde de manganèse ..etc) , les acides oxydants (l'acide chromique , l'acide arsenique , l'acide azotique), les sels oxydants (le bicromates, les hypochlorites, le permanganate de potassium ..etc) .

La potasse fondante agit comme oxydant sur les composés non saturés

en les scindant à l'endroit de la double liaison .

le permanganate de potassium , relativement coûteux n'est utilisé que dans les cas où il présente un avantage réel pour le rendement de l'opération . Il transforme les alcools primaires en acides carboxyliques .

VI - ETUDE PRELIMINAIRE : Recherche des différentes classes des composés du liège de quercus suber l.

VI-1 - INTRODUCTION :

La recherche est basée sur des tests phytochimiques c'est à dire sur des réactions colorées caractéristiques des groupements fonctionnels des molécules composés du liège.

Dans le règne végétal, les composés chimiques que l'on trouve sont subdivisés en divers classes :

- les tanins, les stéroïdes et terpènes, les flavonoïdes, les quinones libres, les saponosides, les alcanoides, les lactones, les quiterpéniques et les coumarinés.

VI-2 - DEFINITIONS :

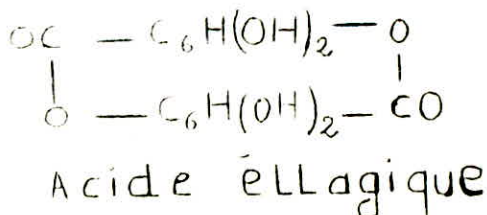
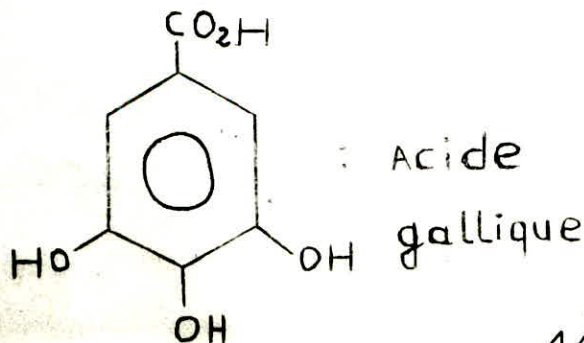
a: LES TANINS = [23]

Les tanins sont des substances phénoliques de structure variée, de saveur âpre.

ILS sont très répandus dans le règne végétal. Leur poids moléculaire est compris entre 500 et 3000. Ceux sont des glucosides complexes dont l'hydrolyse fournit à côté du glucose des acides polyphénols.

Frendenberg les classe en deux groupes :

1: les tanins hydrolysables qui sont des polyesters de glucosides et d'acides phénols, susceptibles d'être décomposés en leurs constituants par les diastases hydrolysantes. ils sont dits aussi tanins pyrogalliques, car soumis à la distillation sèche, ils donnent du pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, hydrolysés par les acides étendus, donnent du glucose et de l'acide gallique ou un mélange de cet acide et d'acide ellagique, on en distingue ainsi les tanins gallique et les tanins ellagique.



Les tannins condensés, non hydrolysables par les diastases; ILS sont dits aussi tannins catechiques car leur pyrolyse donne de la pyrocatechine $C_6H_4(OH)_2$; leur structure est voisine de celle des flavonoides (voir ci-apres). ils sont formes de deux ou plusieurs molecules de flavanne. [23]

les tanins sont utilises, pour le tannage des peaux (cuirs) c'est à dire les rend imputrescibles, comme astringent, hemostatique, antituberculeux (0,5-4g en comprimés). ce sont des contre poisons des alcaloides en usage externe le tanin est employé, comme antiseptique astringent, contre les brulures et divers dermatoses et comme antihemorroidaire. ils sert également à preparer divers derivés medecinaux. [24]

b: LES STEROLS ET LES TERPENES/ -----

1: les terpenes: [25]

CE sont des hydrocarbures constitués d'unité identiques en C_5 de meme squelette que l'isoprene.
nous distinguons:

LES monoterpenes:

CE sont des hydrocarbures en C_{10} presents dans les huiles essentielles.

LES sesquiterpenes:

CE sont des hydrocarbures en C_{15} presents dans les constituants ameres des vegetaux.

LES diterpenes:

CE sont des hydrocarbures en C_{30} qui constituent la partie insaponifiable des plantes: les saponins et les glucosides.

LES tetraterpenes:

CE sont des hydrocarbures en C_{40} presents dans les carotenoides (colorants des vegetaux).

LES POLYTERPENES:

CE sont des hydrocarbures en (C₅)_n presents dans le caoutchouc naturel.

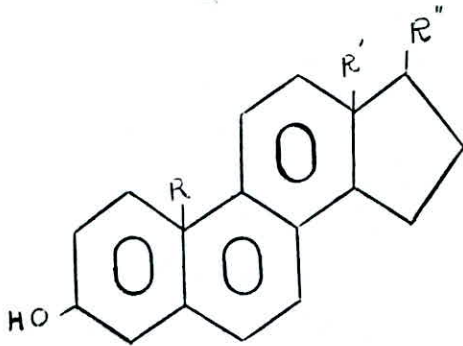
Etant constituants des huiles essentielles, les terpenes sont utilisés en parfumeries et dans l'industrie cosmetique.

beaucoup d'autres :glucosides, vitamines, saponins sont utilisés en medecine. certains sont utilisés comme détergents et resine.

2°/ LES sterols: [26]

LES sterols sont des composés renfermant un squelette cyclopentanophenantrenique, plus ou moins hydrogené.

Leur formule generale est:



beaucoup de ses composés sont des alcools. Ce sont des corps presentants les caracteres de solubilités des graisses. ils sont insaponifiables; certains phytosterols sont des stimulants cardiaques. Les sterols sont très repandus dans le regne vegetal.

c/ Les flavonoides: [27]

Les flavonoides sont des pigments jaunes generalement polyphenoliques. ils sont repandus dans le regne vegetal; ils se presentent sous forme d'heterosides ou flavonosides dont les constituants sont des dérivés du flavone:



certaines flavonoides presentent des propriétés antiseptiques. Des recherches entreprises par kostanetski et perkin ont permis de trouver des methodes de synthese de ces produits naturels.

d/ LES QUINONES LIBRES:

Les quinones sont des dicétones cycliques conjuguées. ce sont des agents d'oxydation doux.

Les paraquinones sont généralement jaunes ou orangées. les orthoquinones sont plus foncées, souvent rouge.

Les quinones constituent la catégorie la plus importante des dicétones dans la nature. [28]

e/ LES SAPONOSIDES:

Les saponosides sont très répandus dans le règne végétal. ce sont des glycosides ne contenant pas d'azote. selon l'aglycone, ils sont triterpénoïdes et stéroïdes.

TOUS les saponosides présentent un groupement hydroxyle lié à d-glucose, d-galactose, d-xylose et d-ramnose. les saponosides ont des propriétés tensioactives, ils ont une action hémolytique assez forte: ils détruisent les globules rouges. [26]

f/ LES ALCALOÏDES: [29]

les alcaloïdes sont des composés organiques azotés, d'origine végétale, de caractère basique et de composition chimique assez complexe. ils sont dotés d'une activité biologique intense.

Actuellement plus de 100 alcaloïdes sont connus. ils sont classés:

1-selon la structure de la partie de la molécule contenant l'azote.

2-selon leur action pharmacologique.

3-selon les espèces végétales qui les contiennent.

DES recherches récentes ont montré l'efficacité des alcaloïdes comme étant des agents anticancéreux.

g/ les lactones sesquiterpéniques: [30]

Les lactones sesquiterpéniques renferment des groupements liés à des cycles de structures germacranolide, endosmanolide, grananolide ou cardanolide.

h/ les coumarines:

Les coumarines sont des dérivés de la benzo-&-pyrone.

Elles se présentent dans diverses espèces végétales (leur fonction physiologique dans les plantes n'est pas bien connue). certaines coumarines synthétiques sont utilisées comme anticoagulants d'autres toxiques pour les poissons sont connues sous le nom de poisons végétaux comme le bergaptène et l'impérorène.

La benzo-&-pyrone ou encore la coumarine a l'odeur agréable du foin frais; elle est utilisée en parfumerie.

C. Partie
experimentale

I - RECHERCHES DES DIFFERENTES CLASSES DES COMPOSES DU LIEGE DE QUERCUS SUBER L:

tests phytochimiques.

I. 1: recherche des tanins: [23]

la recherche des tanins est faite sur le décocté aqueux (produit de macération, à reflux dans l'eau, de la drogue); par la réaction colorée au chlorure ferrique. A 2ml de décocté, nous ajoutons quelques gouttes de chlorure ferrique à 2%, la réaction est positive s'il ya apparition d'une coloration brun vert (tanins catéchiques) ou bleu noir (tanins galliques).

2: recherche des sterols et des terpènes: [25]

la recherche des terpenes et des sterols est faite sur le résidu d'évaporation d'un extrait éthere de la drogue. La réaction utilisée est celle de lieberman buchard. 1g de drogue pulvérisée est mis à macérer dans 20 ml d'ether éthylique pendant 24h. Apres filtration et évaporation du solvant le résidu est dissous dans l'anhydride acétique. L'addition d'1 ml d'acide sulfurique concentré provoque l'apparition d'une coloration mauve virant au vert.

3: recherche des flavonoides: [27]

la recherche des flavonoides est faite sur le décocté par la réaction de la pyanidine. 5 ml de décocté à 5% sont additionnés de 5 ml d'alcool chlorhydrique (alcool à 95°-eau permutée) -acide chlorhydrique concentré, à parties égales en volume; puis de quelques copeaux de magnesium et quelques gouttes d'alcool isoamylique. La réaction est positive lorsqu'il ya apparition d'une coloration rose orangé ou rose violacé dans la couche surnageante d'alcool isoamylique.

4: recherche des quinones libres: [28]

la recherche est faite sur un extrait chloroformique de la drogue par la réaction de boutrager. 2g de drogue pulvérisée sont humectés par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué au 1/10, puis mis à macérer quelques heures dans 20 ml de chloroforme. Apres filtration la solution chloroformique est mise en contact avec l'ammoniaque diluée au demi.

La réaction est positive lorsque par agitation la phase aqueuse alcaline se colore en rose plus ou moins vif.

- 5: recherche des saponosides: (26)

La recherche des saponosides est basée sur la propriété que possèdent les solutions aqueuses de saponosides de donner par agitation une mousse persistante.

Nous operons sur le décocté, si la recherche est positive nous effectuerons alors la mesure de l'indice de mousse selon la technique de la pharmacopée française.

5 ml de décocté sont placés dans un tube à essai de 160 mm de hauteur et de 6 mm de diamètre. La lecture est effectuée après agitation pendant 10 secondes et 10 minutes. La hauteur de mousse est mesurée en cm.
de repos

6: recherches des alcaloides: (29)

La recherche des alcaloides se fait à l'aide de la réaction de Dragendroff sur les extraits obtenus en milieu acide ou en milieu alcalin.

a-extraction en milieu acide:

5g de drogue pulvérisée sont mis à macérer pendant 24h dans 25ml d'une solution aqueuse à 5% d'acide chlorhydrique.

La phase aqueuse, après alcalinisation par l'ammoniaque concentré est extraite par un mélange éther éthylique-chloroforme (3:1 en volume)

La solution organique séchée sur le sulfate de sodium anhydre, est évaporée à sec sous pression réduite dans un évaporateur rotatif.
Le résidu est repris par quelques ml d'acide chlorhydrique diluée au 1/10.

b:extraction en milieu alcalin

5g de drogue pulvérisée sont imbibés d'ammoniaque dilué au demi, puis mis à macérer pendant 24h dans un mélange éther éthylique-chloroforme (3:1v/v). L'extrait organique est traité par une solution aqueuse à 5% d'acide chlorhydrique.

On ajoute à la solution acide provenant de l'extraction en milieu acide ou basique, quelques gouttes du reactif de Dragendroff.
En présence d'alcaloides nous observons la formation d'un précipité de couleur orange à rouge brique.

préparation du réactif de Dragendorff: (31)

-préparer une solution (a) en dissolvant 0,85g de sous-nitrate de bismuth dans un mélange composé:

de 40ml d'eau et 10ml d'acide acétique.

-préparer une solution (b) de 8g d'iode de potassium dans 20ml d'eau.

Au moment de l'emploi, mélanger 5ml de la solution (a), 5ml de la solution (b) et 20ml d'acide acétique pur, compléter à 100ml avec de l'eau. Les taches apparaissent en rouge orange sur fond, jaune pâle après parfois une assez longue attente.

7/RECHERCHES DES LACTONES SESQUITERPENIQUES: (30)

Elle est faite sur l'extrait chloroformique de la plante. Les parties aériennes de la plante, sont grossièrement concusées et couvertes d'ether, de pétrole pendant 24 heures. Le solvant est décanté et le résidu est mis en percolation dans le chloroforme pendant 72 heures, l'examen du spectre infrarouge d'un échantillon d'extrait chloroformique donne une bande à 1770cm^{-1} caractéristiques des α -lactones.

8/Recherche des coumarines:

la recherche des coumarines est effectuée sur le décocté. les coumarines sont extraits par l'ether éthylique puis mis en évidence par leur fluorescence bleu qui est modifiée en présence d'ammoniaque. 10ml de décocté sont extraits par 5ml d'ether éthylique. La phase étherée est séchée sur le sulfate de sodium anhydre, puis évaporé à sec. Le résidu est dissout dans quelques gouttes de chloroforme et déposé sur du papier chromatographique

La réaction est positive si nous observons une fluorescence bleu qui vire au bleu sous l'influence de vapeur d'ammoniaque par examen en U.V. à 366nm .

II - PROCÉDES D'EXTRACTION DES CONSTITUANTS DU LIEGE DE QUERCUS SUBER L:

II.1: procédés physiques

-principe :

a: distillation par entraînement à la vapeur d'eau:

un stock d'alimentation peut être distillé à la pression atmosphérique en utilisant la vapeur d'eau pour réduire la pression partielle des constituants de l'alimentation et permettant ainsi leur vaporisation à des températures inférieures à leur points d'ébullition normaux.
si le distillat est immiscible à l'eau, sa condensation donne deux couches distinctes séparables par décantation.
la vapeur est utilisée dans les opérations discontinues à petite échelle pour séparer les substances précieuses des substances non volatiles.

b: extraction par solvants organiques volatils:

l'extraction est effectuée par immersion de la matière végétale dans le solvant. Le plus souvent l'opération est réalisée à température ambiante pour éviter une éventuelle modification ou altération dans les structures moléculaires de l'extrait.
Le solvant chargé, appelé miscella est récupéré; le produit obtenu après évaporation du solvant est appelé concrète. Le traitement de ce dernier par l'alcool absolu permet de séparer les résinoides entraînés par le solvant et d'obtenir après évaporation de l'alcool, l'absolu contenant la majorité des composés odorants (1)

II.2. MODE OPERATOIRE

II.2.1. MODE OPERATOIRE POUR L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR: (28)

MATERIEL UTILISE:

- un ballon de 1 litre à trois cols.
- deux ballons de 2 litres à un col.
- deux chauffe-ballons.
- un réfrigérant.
- un ballon recette.
- une ampoule à décanter.

METHODE:

La méthode consiste à mettre la plante, grossièrement contusée dans un récipient traversé par un courant de vapeur d'eau. Les constituants volatils de la plante, peu solubles dans l'eau sont entraînés et condensés; l'huile est séparée du distillat par décantation.

L'appareillage utilisé est constitué d'un ballon de 1l à trois cols contenant la plante (Fig. 1.)

Ce ballon est d'une part relié à deux ballons chaudières par des conduites (tubulures en verre) coudées, lui fournissant la vapeur d'eau et d'autre part à un réfrigérant qui sert à condenser la vapeur d'eau contenant l'huile extraite de la plante.

DISTILLATION AVEC DEUX BALLONS DE PRODUCTION DE LA VAPEUR D'EAU

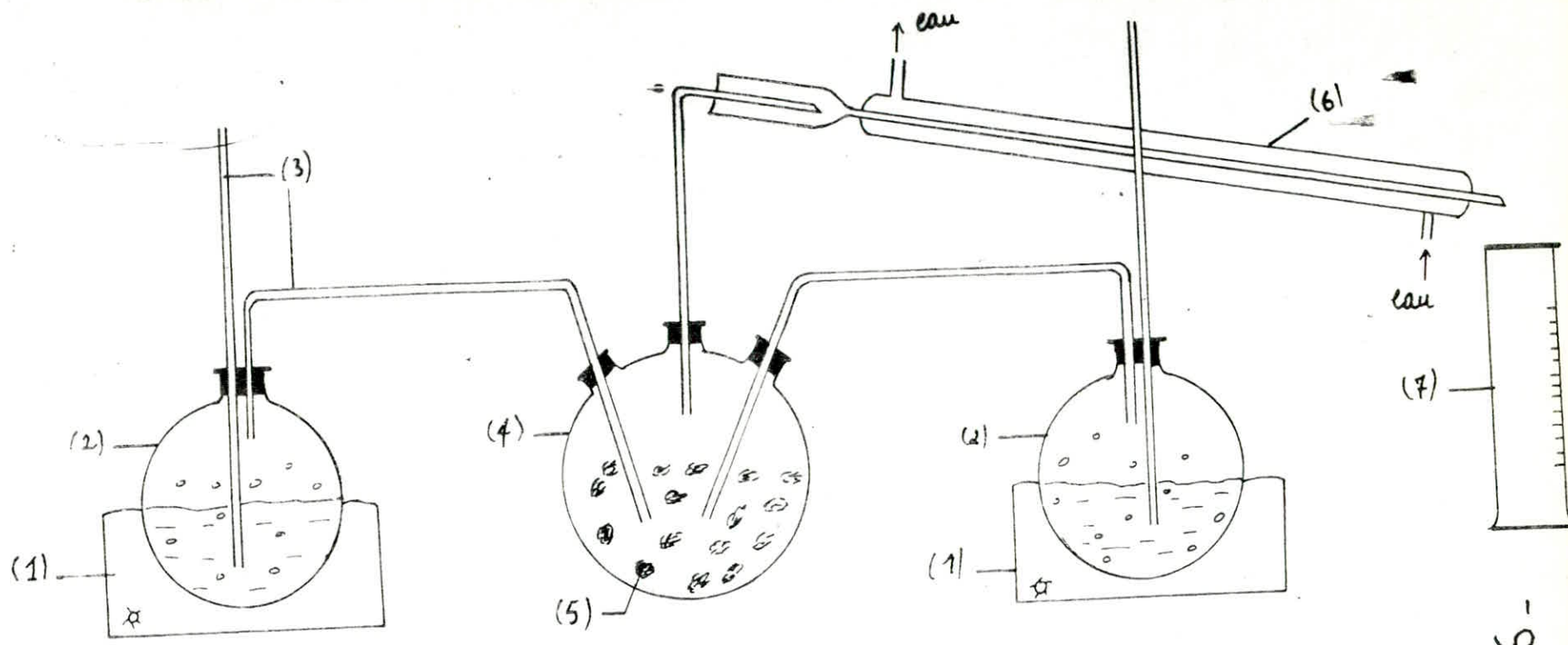


Fig.1 -

LEGENDE

- 1_ Chauffe-ballon
- 2_ Ballon de production de vapeur
- 3_ Tubulures en verre
- 4_ Ballon tricol
- 5_ Matière végétale
- 6_ Réfrigérant
- 7_ Collecteur de condensat

II . 2 - 2 - EXTRACTION PAR SOLVANT VOLATIL

II . 2.2.1 RECHERCHE DU SOLVANT APPROPRIÉ :

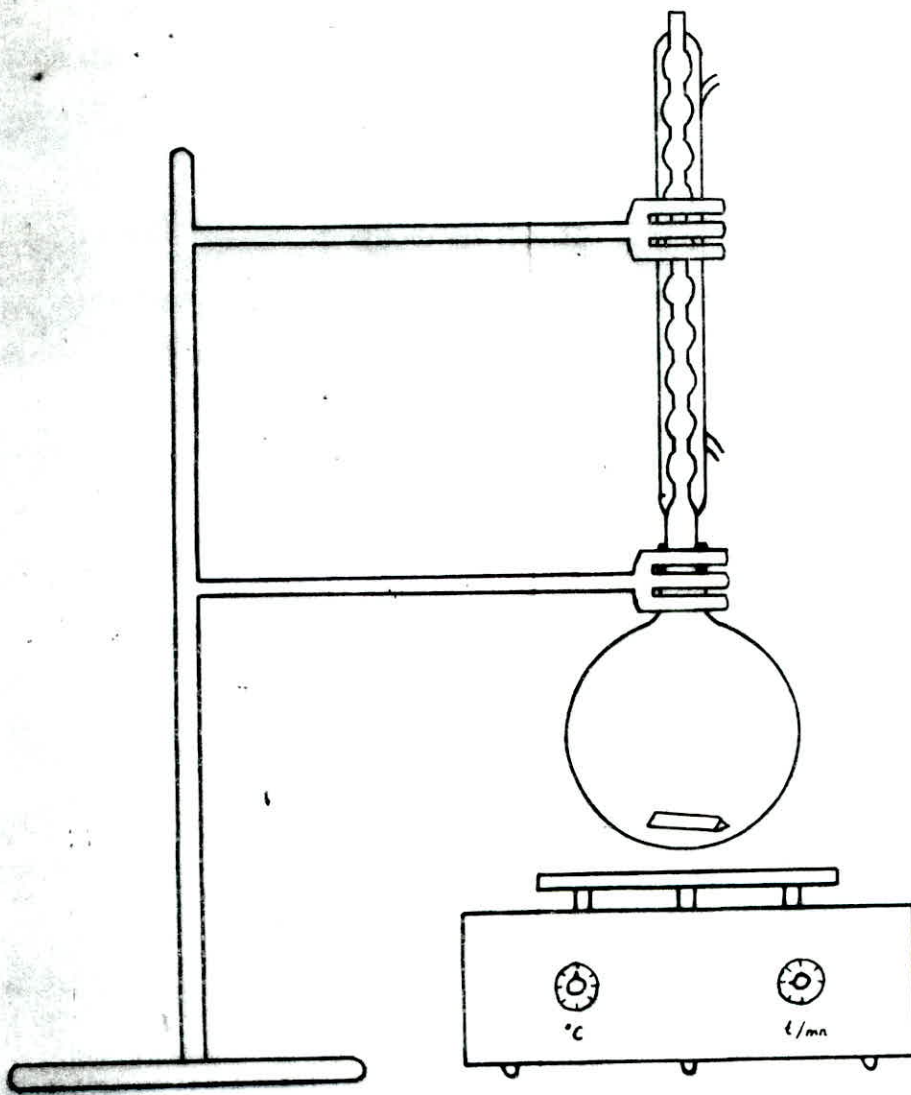
On effectue pour cela une série de macérations à froid du liège finement découpé pendant une semaine dans divers solvants usuels : ether de pétrole , benzène , chloroforme , toluène , ethanol , hexane . Le liège reste insoluble dans l'hexane , l'ethanol , le chloroforme et le toluène . Il est peu soluble dans l'ether de pétrole et le benzène qu'il colore en jaune clair .

Nous avons opté pour l'ether de pétrole (plus disponible et moins dangereux) comme solvant d'extraction .

II 2.2.2 EXTRACTION :

On introduit 16 g de liège broyé dans un ballon de 250 ml , équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un mélangeur magnétique .

On introduit dans le ballon 200 ml d'ether de pétrole et l'on porte à reflux pendant 3 heures , après filtration et évaporation du solvant , on analyse le produit obtenu par spectroscopie I-R .



DISPOSITIF A REFLUX

FIG. 2.

LEGENDE

- 1_ Ballon a un col
- 2_ Barreau magnetique
- 3_ Plaque chauffante , agitateur
- 4_ Refrigerant
- 5_ Statif

II.3. PROCÉDES CHIMIQUES

-EXTRACTION DE LA SUBÉRINE:

II.3.1a: traitement antérieur du liège par procédé physique:

L'analyse chimique succéda aux méthodes adoptées sur la base des normes ASTM relative à l'analyse du bois.
L'analyse chimique est effectuée sur le liège broyé et extrait du solvant.

on effectue trois extractions successives de Soxhlet avec le dichlorométhane, l'éthanol et l'eau. (F163)

La cartouche du Soxhlet est chargée au demi. On utilise un ballon d'au moins de même capacité que le Soxhlet. (en volume)
Nous avons opéré avec deux Soxhlet fonctionnant en parallèle l'un de 50ml et l'autre de 1000ml.

le liège est traité pendant 8 heures au dichlorométhane, 2 heures à l'éthanol et 4 heures à l'eau.

le résidu de l'éthanol est séché à l'air et conservé pour analyses ultérieures. [18]

II.3.2: extraction de la subérine:

L'extraction de la subérine, comme nous l'avons expliqué en théorie se fait par procédés chimiques.

II.3.2.1 HYDROLYSE:

-expérience 1: éthanolyse alcaline: [15]

10g de liège broyé et extrait sont chargés dans un ballon de 500ml, équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un mélangeur magnétique. On introduit dans le ballon 250ml d'une solution (0,5 M) d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol à 90% et l'on porte ce mélange à reflux pendant 1 heure. (F162) -

Après quoi on filtre le précipité, on le lave tant qu'il est encore chaud avec de l'éthanol chaud. Les monomères de la solution, après avoir chassé le solvant (éthanol), sont analysés par spectroscopie I.R. après acidification à pH avec H₂SO₄ (2M), extraction liquide-liquide à l'éthanol diéthylique.

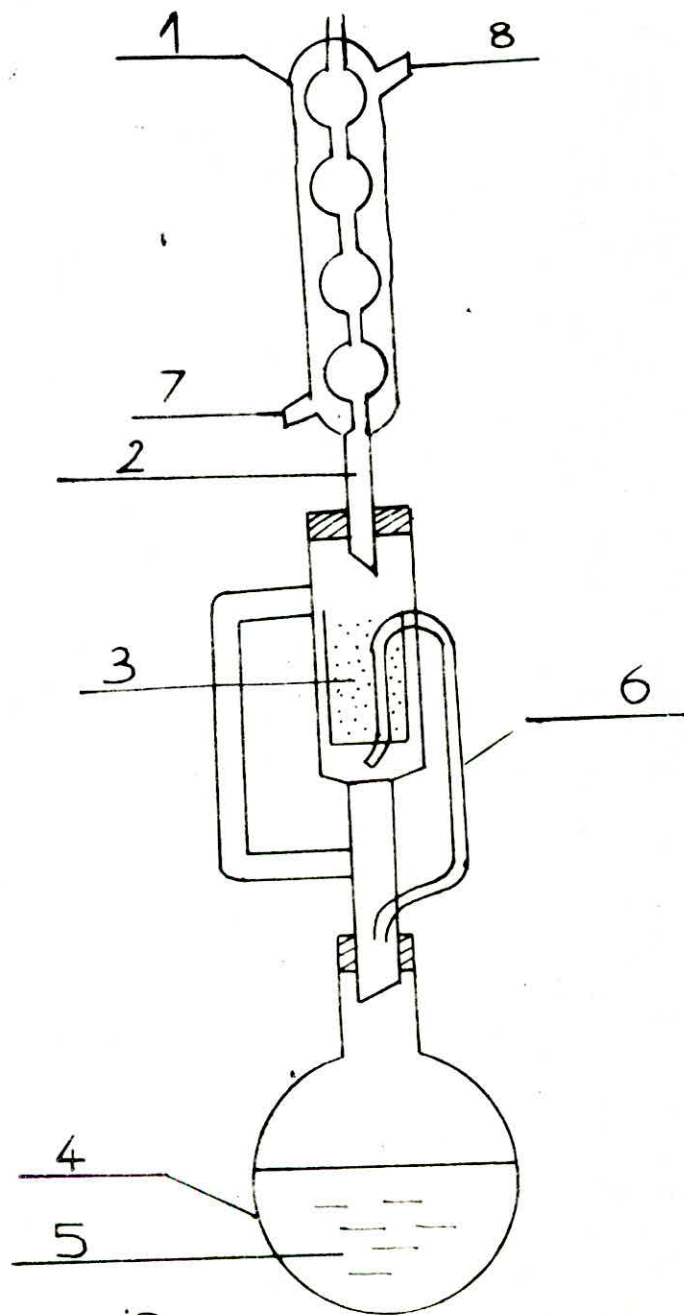


figure 3

EXTRACTEUR SOXHLET

LEGENDE

- 1_ Refrigerant
- 2_ Solvant
- 3_ Charge vegetale
- 4_ Ballon
- 5_ Solution riches en huile
- 6_ Extracteur
- 7_ Entree d'eau
- 8_ Sortie d'eau

-expérience 2:hydrolyse aqueuse en milieu alcalin:

On répète l'hydrolyse comme dans l'expérience 1 mais en remplaçant l'éthanol par de l'eau et avec une durée de réaction de 3 heures. [15]

-expérience 3:méthanolyse acide:

On charge 2g de liège broyé et extrait dans un ballon de 250ml équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un mélangeur magnétique. On introduit ensuite 90ml de méthanol et 10ml d' H_2SO_4 à 96% et l'on porte le mélange à reflux pendant 3 heures. [19]

Les monomères provenant de la solution sont analysés par spectroscopie Infra-rouge. e apres méthylation.

-expérience 4:méthanolyse alcaline

un échantillon de 1,5g du liège extrait à été mis sous reflux comme précédemment avec 250ml d'une solution de méthylate de sodium ($NaOCH_3$) à 3% dans le méthanol, pendant 3 heures. filtré, le résidu a été mis sous reflux nouveau avec 10ml de CH_3OH pendant 15 minutes. Après filtration, les filtrats combinés ont été acidifiés à pH6 avec H_2SO_4 (2M), puis évaporé jusqu'à déshydratation dans un évaporateur rotatif. Le résidu a été mis en suspension dans 100ml d' H_2O et extrait avec 20ml de chloroforme à trois reprises. [18]

Les extraits combinés ont été ^{sèches} à Na_2SO_4 , filtrés, évaporés puis analysés par Spectroscopie I-R. ...

II.3-2^e OXYDATION:

-expérience 5: oxydation par alcali fondu du liège brut

A 0,5g de poudre de liège finement broyée, on ajoute 3g d'hydroxyde de potassium dissous dans 2ml d'eau; Ce mélange est chauffé dans un "creuset" de nickel dans un four porté à 300°C , pendant 15 minutes. [19]

-expérience 6: oxydation par alcali de la subérine obtenue par éthanolyse alcaline

Oxydation à 0,5g du mélange obtenu dans l'expérience une 3g d'hydroxyde de potassium dans 2ml d'eau. On chauffe ce mélange sous agitation manuelle dans un creuset de porcelaine dans un bain d'étain à une température de 330°C pendant 15 minutes. [19]

-expérience 7: oxydation avec KMnO_4 de la subérine extraite par éthanolyse alcaline

On ajoute à 0,5g du mélange obtenu dans l'expérience une, 3ml de solution 1N de NaOH et l'on porte ce mélange à reflux pendant 16 heures. Après quoi on introduit dans le mélange 15ml de solution aqueuse (0,5M) de permanganate de potassium et l'on chauffe à 50°C pendant 30 minutes.

La solution est acidifiée avec de l'acide sulfurique 3N et extraite à 5 reprises avec l'éther. [19]

LEGENDE

- 1. Refrigérant
- 2. Moteur
- 3. Ballon de la charge
- 4. Bain d'huile
- 5. Ballon recepte
- 6. Vanne d'aspiration d'air

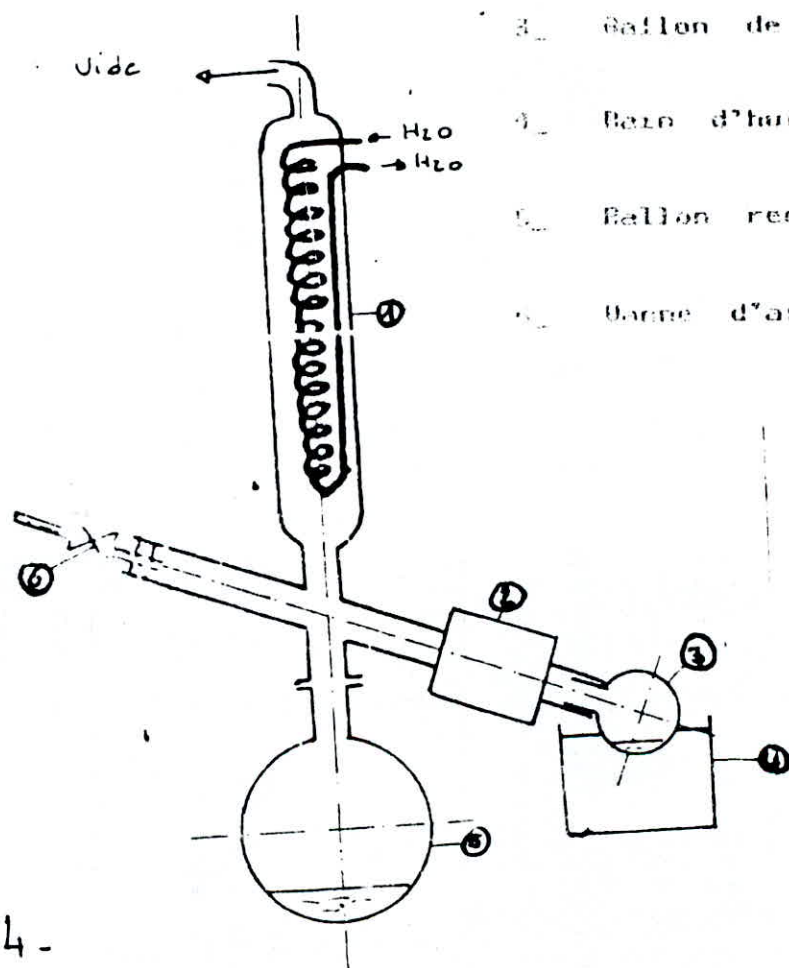


FIG - 4 -

Eva porateur rotatif

II.4 IDENTIFICATION DE LA SUBERINE

On utilise la propriété que possède la subérine de se colorer en vert par le vert-d'iode.

Préparation de la solution de vert-d'iode :

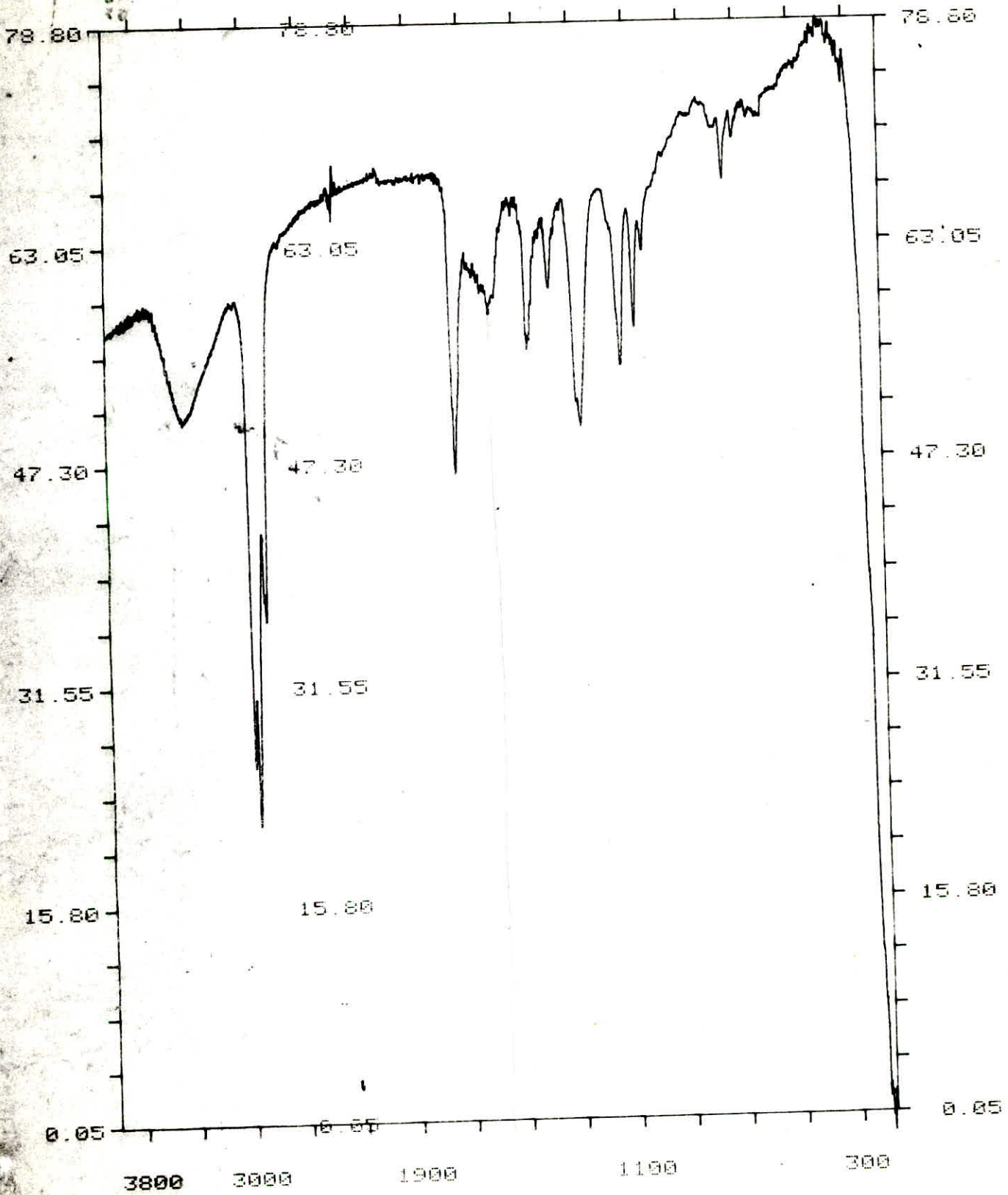
On pèse 0.5 g de vert-d'iode , on rajoute 2.5 ml d'acide acétique et 100 ml d'eau distillée.

III - RESULTATS

EXPERIMENTAUX

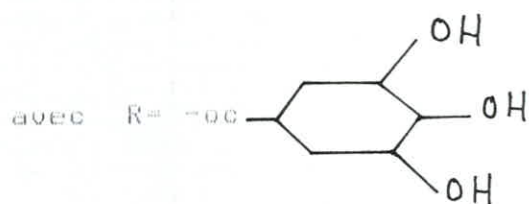
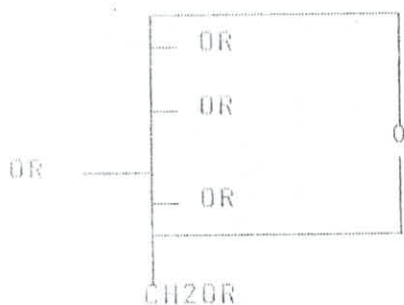
III. 1 RESULTAT DES TESTS PHYTOCHIMIQUES :

Classe recherchée	Résultat des tests	Observations
Tanins	+	Couleur noir
Stérols et Terpènes	+	Couleur mauve virant au vert foncé
Flavonoïdes	-	/
Quinones libres	-	/
Saponosides	+	Indice de mousse=0,6cm
Alcanoïdes	+	précipité de couleur rouge brique en milieu alcalin
Lactones sesquiterpéniques	-	/



REMARQUE :

1/ La couleur noir observée lors de la recherche des tanins est caractéristique des tanins galliques qui contiennent l'acide gallique (penta-O-galloyl glucose, selon Fischer).



2/ La recherche des coumarins n'a pu être faite à cause du manque de matériel (appareillage pour l'analyse en U.V).

III-2 RESULTAT DES EXTRACTION

III-2-1 EXTRACTION PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR:

Après maintes essais d'optimisation de la quantité de la charge de sa granulométrie et du débit d'alimentation en vapeur, en vue d'obtenir de l'huile dans le condensat, nous n'avons, hélas recueillie que des eaux contaminées d'une odeur agréable.

On en conclut que le liège ne contient pas de composés volatils pouvant être entraînés par la vapeur d'eau; sinon de faibles quantités qu'il serait peut être possible d'extraire, en opérant sur une charge plus importante à une plus grande échelle (échelle pilote ou industrielle).

III-2-2 EXTRACTION PAR SOLVANT VOLATIL:

Le produit de l'extraction à l'éther de pétrole du liège de quercus suber L, obtenu comme extrait, après filtration et évaporation du solvant est de couleur blanchâtre de nature cireuse.

L'analyse spectrale (I.R) montre un spectre typique des n-alcanes.

La bande d'absorption localisée dans la région des fréquences aux environs de 3000 cm^{-1} correspond au stretching des groupements CH_3 , CH_2 , et CH .

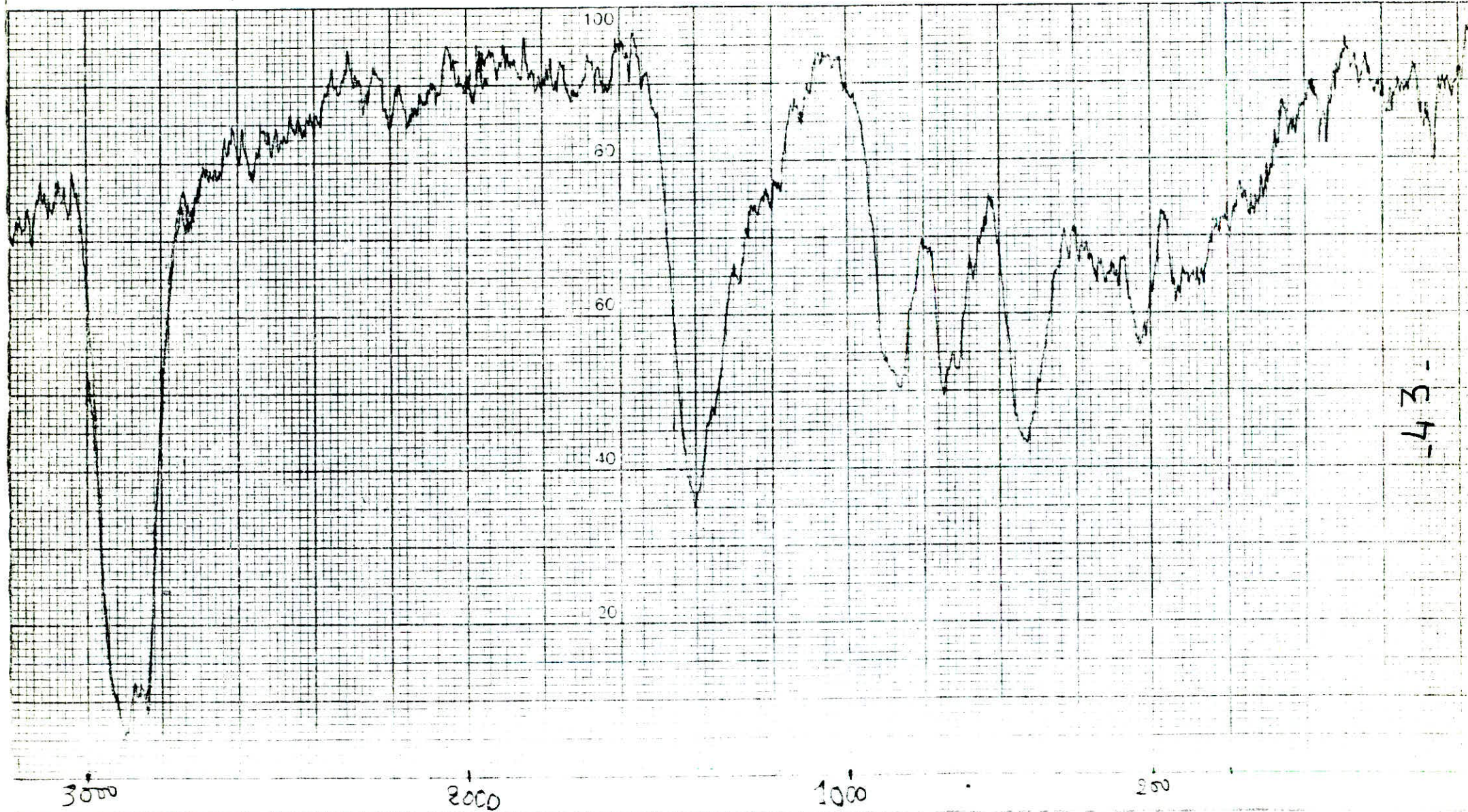
La bande d'absorption à la fréquence de 1400 cm^{-1} correspond au bending des groupements CH_3 et CH_2 .

La bande d'absorption à la fréquence 740 cm^{-1} correspond au rocking du groupements CH_2 .

La bande d'absorption de fréquence 860 cm^{-1} resulterait du stretching de la liaison C-C .

% T 195

SPECTRE DE L'EXTRAIT DU LIEGE [ETHER DE PETRO



-43-

EXTRACTIONS DE SOXLET :

Le rendement total des trois extractions de soxlet dépasse les 14% rapporté à la matière sèche.

Les cires et autres composés apolaires, solubles dans le dichlorométhane représente plus de 5,5% du liège.

Les composés polaires solubles dans l'éthanol représentent plus de 4,5% (en poids) du liège et ceux solubles dans l'eau représentent plus de 4% du liège.

TABLEAU RECAPITULATIF:

EXTRAIT	% (en poids) rapporté au liège
-par dichlorométhane	5,5
-par éthanol	4,5
-par eau	4,0
Total des extraits	14

III- 2.4- EXTRACTION DE LA SUBERINE:

a- Rendement:R

Le rendement des expériences 1,2,3,4, (extraction par Hydrolyse) et 5 (oxydation par alcali fondu du liège brut) est rapporté au liège traité (sec). [34]

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

AVEC

m_i : masse initiale du liège
m_f : masse finale du liège (résidu solide, obtenu à la fin de l'expérience et séché à l'étuve)

Le rendement de l'expérience 6 est rapporté aux monomères libres de la subérine

Le produit semi-fluide obtenu à la fin de l'expérience est évaporé à sec.

$$R = \frac{m_f'}{m_i} \quad \text{ou } m_f' : \text{ masse de l'extrait 6 évaporé à sec.}$$

Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau N° 2:

Expérience	1	2	3	4	5	6
Rendement % (poids)	34,0	47,0	45,7	40,0	90,0	90,0

IDENTIFICATION DE LA SUBERINE

Aux extraits du liège issus des expériences 1,2,4 (acidifiés à PH 6 ,afin de neutraliser l'alcali résiduel) et 3 , on ajoute quelques gouttes de la solution préparée de vert-d'iode (solution de couleur bleue) , les extraits se colorent en vert .

les procédés chimiques ainsi utilisés sont efficaces pour l'extraction de la suberine avec de bons rendements .

Par les procédés d'hydrolyse on obtient un rendement moyen de 40% en suberine et par les procédés d'oxydation on obtient un rendement moyen de 90% .

On remarque que rendements obtenus par les procédés d'oxydation sont nettement supérieurs à ceux obtenus par les procédés d'hydrolyse .

6- CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES EXTRAITS:

1- ASPECT

Les extraits obtenus à partir des différentes expériences sont gras et solubles dans l'eau;

La solution ainsi formée avec l'eau possède un bon effet détergent notamment le produit issu de l'expérience (2).

L'odeur des extraits évaporés à sec dans le rotavapeur rappelle celle des acides gras entrant dans la composition du savon de ménage (S.D.M).

L'extrait (3) a l'odeur et la couleur de l'huile de cade.

Le tableau suivant représente les couleurs et les états physiques des extraits:

Extrait	1	2	3	4	5	6
Couleur	jaunatre	brune foncée	brune foncée	blanchatre	brune foncée	blanchatre
Etat	solide	solide	liquide	solide	solide	semi-fluide

Commentaire:

On remarque que l'hydrolyse alcoolique conduit à des produits (extrait 1) beaucoup plus clairs que ceux d'hydrolyse en milieu aqueux (extrait 2), donc à des produits plus faciles à raffiner.

Il en est de même de la méthanolyse alcaline (extrait 4) comparée à la méthanolyse acide (extrait 3).

On évite la dégradation causée par l'oxydation (extrait 5) en traitant la source à oxydée (liège) par le procédé d'hydrolyse. (extrait 6).

2. DENSITE :

Les extraits obtenus sont évaporés à sec dans le rotavapeur sous pression réduite.

Une quantité m_i est dissoute dans un volume v_i du solvant de l'extraction .

Etant une propriété additive, la densité de la solution ainsi obtenue, peut s'écrire :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^2 x_i d_i}{\sum_{i=1}^2 x_i} = \frac{x_e d_e + x_{st} d_{st}}{x_e + x_{st}}$$

avec $x_e + x_{st} = 1$

d'où : $d_s = x_e d_e + x_{st} d_{st}$

x_e : fraction molaire de l'extrait dans la solution.

x_{st} : fraction molaire du solvant dans la solution.

d_e : densité de l'extrait (inconnu).

d_{st} : densité du solvant.

d_s : densité de la solution (mesurée).

On en déduit:

$$d_e = \frac{d_s - x_{st} d_{st}}{x_e}$$

$$\text{et } x_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^2 m_i}$$

Les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau:

3 - Indice de réfraction:

L'indice de réfraction est une propriété additive ^{en fraction molaire}, on procède alors de la même manière que pour la densité ;

pour la détermination des indices de réfraction des extraits:

$$n_d = \frac{\sum_{i=1}^2 x_i n_{di}}{\sum_{i=1}^2 x_i}$$

avec x_i : fraction molaire du constituant i .

$$n_{ds} = n_{de} \cdot x_e + n_{d,st} \cdot x_{st}$$

$$d'o\grave{u} : n_{de} = \frac{n_{d,s} - n_{d,st} \cdot x_{st}}{x_e}$$

avec : $n_{d,e}$: indice de réfraction de l'extrait.

$n_{d,s}$: indice de réfraction de la solution.

$n_{d,st}$: indice de réfraction du solvant.

4- Pouvoir rotatoire :

Une goutte de chaque extrait est mise en solution très diluée dans le solvant de son extraction avant la détermination de α angle de déviation en degré exprimant le pouvoir rotatoire de l'extrait analysé après une dilution infinie.

4- INDICE D'ACIDE : D'APRES LA NORME NF-t-75 -103 ; JUIN 1982.

définition :

L'indice d'acide (I.A) est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme d'huile essentielle.

Principe:

Neutralisation des acides libres par une solution éthanolique de KOH titrée.

Réactifs:

-Ethanol à 95% (v/v) à 20°C récemment neutralisé par la solution de KOH en présence de l'indicateur coloré utilisé pour la détermination :

KOH : solution éthanolique $C(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ préparé dans les 24 heures précédant la détermination.

Indicateur coloré :

Phénolphtaleine, solution à 2g dans l'éthanol, ou si l'huile à analyser renferme des constituants contenant des groupes phénoliques:

Rouge de phénol: solution 0,4g/l dans l'éthanol à 20% (v/v).

Appareillage :

- ballon ou fiole de 100 ml.
- Eprouvette de 5 ml.
- Burette de 25 ml, graduée en 0,1 ml.
- Balance

Mode opératoire:

- Peser à 0,5 mg près, la prise d'essai.
- introduire la prise d'essai dans le ballon ou la fiole.
- Ajouter 5 ml de l'éthanol et 5 gouttes de l'indicateur coloré (solution de phénolphthaleine dans notre cas)
- neutraliser le liquide avec la solution de KOH contenue dans la burette.

Etant donné que nos extraits sont colorés, on les dissout dans un volume plus important (15 ml) d'alcool absolu d'indice d'acide I.A=0

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

$$\text{I.A} = 5,61 \frac{v}{m}$$

avec

v : volume en (ml) de la solution KOH.
m : masse en (g) de la prise d'essai.

LES RESULTATS DES CALCULS SONT REGROUPES DANS
LE TABLEAU SUIVANT:

Tableau 4

Extrait	Densité à (26°C)	Indice de réfraction à (26°C)	Pouvoir rotatoire (α)degré	Point de fusion Pf(°C)	I.N (mg/g)
Expérience 1	1,300	1,3750	40	50	23,61
2	1,400	1,6811	23	90	3,95
3	1,410	1,4141	5	liquide	0,00
4	1,184	1,7735	156	45	40,296

INTERPRETATION DES RESULTATS DU TABLEAU

Parmi les constantes physiques, ce sont le poids spécifique, les propriétés optiques et le comportement de l'extrait vis-à-vis du froid et de la chaleur qui permettent de tirer certaines des conclusions relatives à sa composition [2].

Les poids spécifiques de nos extraits sont supérieurs à 1 cela indique la présence de composés appartenant à la série aromatique ou encore présence de sulfures, de nitriles ou de sénévolés. La présence de composés aromatiques est plus probable. [2]

L'activité optique montre que l'on se trouve en présence de combinaisons contenant un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques.

Tandis que l'indice de réfraction élevé indique la présence de double liaisons dans la structure des molécules des constituants des extraits.

L'extrait 3 a un indice d'ester nul ceci prouve que nous sommes en présence d'un mélange dépourvu d'acide.

Les autres extraits présentent des indices d'acide assez élevés, ce qui indique qu'ils sont relativement riches en acides, cependant l'extrait 4 en contient une forte proportion comparé aux autres.

L'action du froid sur les extraits a provoqué un dépôt cristallin. Ces composés solides sont désignés sous le nom de "stéaroptènes" ou "camphres" qui sont généralement tous constitués par des paraffines, appartenant des membres élevés de la série des acides gras, tels que les acides laurique, myristique, palmitique, ou bien des combinaisons aromatiques ou alicycliques.

- IV. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

INTERPRÉTATION ET EXPLOITATION DES SPECTRES I-R DES EXTRAITS DU LIEGE.

Etant donné que les extraits du liège sont des produits d'hydrolyse et d'oxydation [10°, 20°, 22], on s'attend à avoir des esters, des alcools et acides carboxyliques.

Rappel sur les fréquences des groupements caractéristiques des alcools

$\nu(\text{OH})$ apparaît dans la région 3600 - 3000 cm^{-1}
 $\nu(\text{C-O})$ apparaît dans la région 1250 - 1000 cm^{-1}

Rappel sur les fréquences des groupements caractéristiques des esters:
 Nous avons en général:

$\nu(\text{C=O})$ = 1725 cm^{-1}
 $\nu(\text{C-O})$ = 1250 cm^{-1}
 $\nu(\text{C-O})$; $\nu(\text{CH}_2\text{O})$; $\nu(\text{CH}_3\text{O})$
 1100 cm^{-1} 1050 cm^{-1} 1050 cm^{-1}

Rappel sur les fréquences des groupements caractéristiques des acides carboxyliques:

RCOOH / Groupement	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\beta(\text{OH})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{OH})$
à l'état associé	3300-2500 S.B	1720-1680 S	1440-1395 M	1315-1280 M	960-875 M
à l'état monomérique	3580-3500 MWS	1800-1740 S	1380-1280 M	1190-1075 M	800-600 M

Les indices S, M, W expriment l'intensité des bandes d'absorption

S : strong \rightarrow fort

M : Medium \rightarrow moyen

W : weak \rightarrow faible

et l'indice B : Broad \rightarrow large

En étudiant les spectres I-R des extraits du liège, on établit le tableau suivant, resumant les fréquences des bandes observées avec les groupements qui leur correspondraient selon les rappels sus-mentionnés :

Groupement	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\beta(\text{OH})$	$\nu(\text{C-O})$	$\delta(\text{OH})$
Experience					
1	3541-3500 S	1583-1552 S	1415 S	1286 W	652 W
2	3442 S	1567 S	1445 S	1128 W	
3	3442- S	1729 M	1294 S	1172-1071 S	613 M
4	3546-3438 S	1600 S	1359 S	1110 S	621 M

CONCLUSION:

D'après ces résultats, on peut seulement confirmer que nos extraits ne contiennent pas uniquement des alcools, mais qu'ils seraient des mélanges d'alcools d'acides carboxyliques et d'esters.

La forte intensité des bandes résultant de $\nu(\text{OH})$ pourrait être due à la présence de l'alcool utilisé comme solvant lors des réactions d'hydrolyse.

L'analyse I-R des extraits ne peut nous renseigner avec certitude sur la composition chimique des extraits du liège.

V. Analyse Chromatographique en phase gazeuse C.P.G

Réalisée expérimentalement en 1952 par JAMES et MARTIN, la C.P.G. s'est montrée l'une des méthodes les plus appropriées à la séparation et à l'identification des divers constituants d'une espèce végétale, même à l'état de traces.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet l'analyse de mélanges très complexes dont les constituants peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité.

La C.P.G est basée sur le principe suivant:

Un gaz appelé phase mobile parcourt un tube appelé colonne renfermant un granulé poreux éventuellement imprégnée d'un liquide appelé solvant ou phase liquide stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qu'il entraîne à travers celle-ci. Si la phase stationnaire a été choisie les constituants du mélange appelés généralement les "solutés" sont ^{bien} inégalement retenus par celle-ci dans la traversée de la colonne.

De ce phénomène appelé "retention" il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont en outre inégales. Ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres au sein de la phase mobile et arrivent dans le détecteur.

Ce dernier envoie vers l'enregistreur un signal amplifié au préalable constant, appelé ligne de base.

Le passage de chaque soluté séparé conduit à l'enregistrement d'un pic. L'ensemble des pics obtenu est appelé chromatogramme. Le temps de sortie de chaque pic, le "temps de rétention", caractérise qualitativement la substance concernée. Pour de même conditions opératoires, le temps de rétention d'un composé analysé est constant.

L'amplitude des pics, ou encore l'aire limitée par les pics et la prolongée de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté, objectif fondamental de la chromatographie moderne.[33]

Analyse par C.P.G des composés monomères très peu volatils: la dérivatisation.

L'analyse des composés très peu volatils est souvent possible par C.P.G si on peut les transformer en dérivés volatils par l'opération de dérivatisation. L'exemple-type de cette pratique est, comme dans notre cas, l'analyse des acides gras supérieurs à l'état d'esters méthyliques.[33]

- Derivatisation:

Ce terme recouvre une méthode très utilisée, par laquelle on fait réagir quantitativement les constituants du mélange à analyser avec un réactif choisi qui permet d'obtenir des composés plus volatils.

L'abaissement du point d'ébullition s'obtient généralement par méthylation, silylation, trifluoroacétylation etc.... Ce qui est indispensable c'est que la réaction se produise très rapidement à température voisine de l'ambiance, au besoin aidé par un catalyseur qui ne devra pas intervenir ensuite dans l'analyse chromatographique pas plus que le solvant qui sert généralement de support à la réaction. [31]

Mode opératoire de la méthylation: [31]

Dans la bibliographie, on trouve une diversité de mode opératoire [33] pour transformer les acides gras en esters méthyliques, on choisit le mode opératoire suivant pour la disponibilité des réactifs utilisés et la simplicité du dispositif expérimental.

On charge dans un ballon de 250 ml, 5 ml d'alcool méthylique et 5 ml d'H₂SO₄ à 96%, le mélange est porté à 140°C dans un bain thermostatique, on introduit alors goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter le mélange constitué de 40 ml de la solution à méthyler et 40 ml d'éthanol.

Le mélange obtenu est porté à 140°C. On obtient les esters méthyliques à partir du condensat après évaporation du méthanol à l'aide de l'évaporateur rotatif.

Mode opératoire de la silylation: Préparation de triméthylsilyléthers (TMS)

Préparation du réactif:

1- Dans un tube de verre, introduire:

0,5 ml de pyridine

0,45 ml d'hexaméthylidisilane HMDS

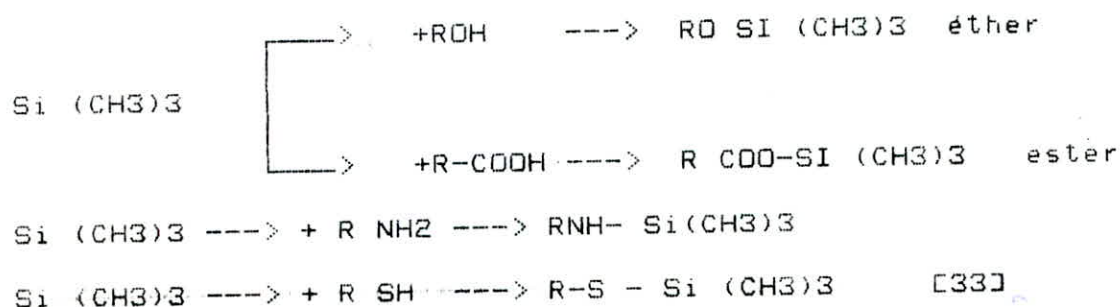
0,3 ml de triméthylchlorosilane TMCS

2- Dans un tube de verre peser quelques milligrammes du mélange à analyser,

3- Ajouter 100 µl de réactif, attendre quelques minutes,

4- A l'aide d'éther éthylique étendre jusqu'à ce que la solution soit à la concentration approximative de 1/1000.

Réaction:



Analyse par C.P.G des extraits du liège obtenus par hydrolyse et oxydation:
Selon la bibliographie [19] les produits d'oxydation du liège demandent une méthylation avant d'être analysés par C.P.G, alors que les produits d'hydrolyse du liège exige une silylation après méthylation avant l'analyse par C.P.G, cette dernière opération n'a pu être réalisée lors de notre projet, vu l'indisponibilité des réactifs de silylation.

Appareillage utilisé:

- Chromatographe: PYE UNICAM 4500
- * Colonne *classique*: DEGS (diéthylène glycol succinate) 10% diamètre intérieur 4 mm
tube en plexiglas
- . Détecteur à ionisation de flamme
Conditions opératoires
Temperature
Injecteur : 260°C
Colonne : 190°C
Détecteur : 280°C
Gaz vecteur: Azote
P(N₂) = 1,5 KP/cm²
Débit = 40 ml/mn

Étalons: esters méthyliques d'acides gras à nombre de carbones pair: du C₆ à C₂₂

- Volume injecté = 0,01 ml
- Atténuation = 16
- Vitesse du papier = 0,25 mm/mm.

Résultats des analyses par C.P.G des extraits du liège:

- Extraits par Hydrolyse:

Le résultat d'analyse de l'extrait du liège issu de l'éthanololyse alcaline est négatif: nous n'avons pas obtenu de pics, malgré une assez longue attente.

Cause de non disponibilité du chromatographe et vu que la zone des pics pouvant apparaître à des temps de rétention loin de 30,41 (temps de rétention de l'ester méthylique en C₂₂: ester méthylique le plus lourd qui soit à notre disposition) ne peut être exploitée les analyses ultérieures des extraits du liège par hydrolyse ont été de temps limité.

L'extrait 3 de la méthanolyse acide analysé après méthylation révèle contenir à l'état de traces les composés suivants:

- l'acide caprique
- l'acide laurique
- l'acide myristique
- l'acide palmitique
- l'acide margarique
- l'acide stéarique

L'analyse de l'extrait 2 obtenu par hydrolyse aqueuse a donné un résultat négatif: pas de pics.

On remarque que les extraits d'analyse des produits d'hydrolyse ont été négatifs, ceci pourrait s'expliquer par le fait que les extraits n'ont pas été silylés comme indiqué dans la bibliographie.

Les résultats d'analyse par C.P.G après silylation des la monomères de la subérine issu d'écorce de bouleau par les mêmes réactions d'hydrolyse (1.2.3) sus-mentionnées dans la partie expérimentale sont donnés par la bibliographie [19] comme suit:

Composition	Pourcentage	
	Expérience 1	Expérience 2
	Ethanolysé alcaline	Hydrolyse aqueuse
-Acide des carboxyliques		
-Acide octadécène -9- dioïque	4,7	4,2
-Acide hydroxy -18 octadécène -9- oïque	12,2	11,7
-Acide époxy -9,10 hydroxy -18 octadécanoïque	39,2	19,8
-Acide trihydroxy -9,10,18 octadécanoïque	8,4	28,8
-Acide docosane dioïque	8,2	8,1
-Acide hydroxy -22 docosanoïque	13,9	13,3
-Autres acides en C16 à C24	13,4	14,1
	-----	-----
	100,0	100,0

Composition des produits obtenus par méthanolyse acide de la subérine d'écorce de bouleau: [19]

Ester d'acide carboxylique	Pourcentage du mélange
Octadécène -9- dioate de méthyle	4,6
Hydroxy -18 octadécène -9 oate de méthyle	11,2
Methoxy -9(10) dihydroxy -10(9),18 octadécanoate de méthyle	29,8
Trihydroxy -9, 10, 18 octadécanoate de méthyle	13,8
Docosanedioate de méthyle	8,0
Hydroxy -22- docosanoate de méthyle	11,9
Autres esters méthyliques en C16 à C24	20,7

Commentaires

Ainsi qu'on peut le constater, dans le mélange issu de l'hydrolyse alcoolique alcaline, les constituants en quantités les plus importantes sont l'acide époxy -9,10 hydroxy -18 octadécanoïque et l'acide hydroxy -22 docosanoïque.

Un résultat similaire est obtenu par hydrolyse acide dans une solution d'un alcool inférieur (expérience 3), avec la différence que les produits sont des esters de cet alcool et que le groupe époxy -9,10 a réagi en donnant des dérivés 9(10) - méthoxy 10(9) - hydroxy et dihydroxy - 9,10.

On pourrait remarquer que les résultats du tableau 4 sont en bon accord avec les résultats bibliographique. L'extrait 3 est un mélange d'esters (d'où $I_A = 0$).

Les produits d'hydrolyse en milieu aqueux les plus importants en quantité * nettement supérieure par hydrolyse alcoolique. Ce qui est le contraire pour le premier, il s'extrait en plus forte quantité par hydrolyse aqueuse.

* Sont l'acide trihydroxy -9,10,18 octadécanoïque et l'acide époxy -9,10 hydroxy -18 octadécanoïque qui est extrait en quantité.

Résultat d'analyse des produits d'oxydation:

Pour des raisons de disponibilité du chromatographe nous n'avons analysé qu'un seul produit d'oxydation: produit d'oxydation par alcali fondu du liège brut (expérience 5).

Le chromatogramme obtenu, montre que le mélange est formé de composés essentiellement lourds. Il nous ait pas possible de l'exploiter avec les données que nous possédons.

En effet comme nous le remarquerons dans les résultats bibliographiques le mélange analysé est composé essentiellement d'acides dicarboxyliques alors que nos étalons sont des esters d'acides mono-carboxyliques.

Résultat bibliographique [19]: composition des produits obtenus avec de l'alcali fondu à partir d'écorce de bouleau et de liège:

Acide carboxylique	Source Ecorce de bouleau (expérience 6)	liège (expérience)
Acide octanoïque	13,5	5,5
Acide nonanedioïque	24,4	16,9
Acide décanedioïque	2,3	2,0
Acide hexadécanedioïque	15,0	17,0
Acide octadécanedioïque	3,2	2,1
Acide eicosanedioïque	3,6	2,6
Acide docosanedioïque	20,8	24,1
Autres acides	17,2	29,8
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Composition du produit obtenu par oxydation avec le permanganate de potassium à partir de la subérine d'écorce de bouleau: travaux antérieurs [19]

Acide carboxylique	Pourcentage du mélange
Acide heptanedioïque	9,3
Acide octanedioïque	46,2
Acide nonanedioïque	15,7
Autres acides *	24,9
	<u>100,0</u>

* Les autres acides comprennent comme constituants principaux les acides eicosanedioïque et docosanedioïque.

Nous constatons que l'acide octonoïque entre dans la composition du produit analysé (extrait 5), donnée par la bibliographie. On s'étonne de l'absence sur le chromatogramme de l'extrait 5, d'un pic de temps de rétention correspondant à celui de l'étalon méthyl octanoate ($t_R = 1$).

Ceci pourrait être dû au fait que l'échantillon analysé soit fortement dilué dans l'hexane, solvant utilisé lors de cette analyse chromatographique et que la quantité injectée ne contienne pas une proportion détectable d'ester méthyl octanoate.

D'après les résultats bibliographique [19], on remarque que l'oxydation permet de réduire le mélange compliqué d'acides mono et dicarboxyliques obtenu par les procédés d'hydrolyse décrits auparavant, en un mélange nettement plus simple d'acides carboxyliques.

En effet par oxydation les groupements hydroxyle terminaux que renferment les monomères des produits d'hydrolyse sont convertis en groupements acides carboxyliques. Les acides dicarboxyliques eux, se forment du fait de l'oxydation des groupements fonctionnels sus-nommés dans la chaîne carbonnée et de la rupture de cette dernière.

Il se produit en fait au cours de ce procédé de traitement une oxydation des alcools en acides carboxyliques.

Conclusion de l'étude chromatographique des extraits du liège:

on remarque que l'analyse chromatographique des extraits de liège est très délicate. Il faudrait déterminer les conditions opératoires convenables en établissant l'équation de VAN DEEMPTER, mais aussi effectuer une dérivatisation efficace (méthylation, silylation) [33] des extraits du liège. En effet le mode opératoire utilisé pour la méthylation n'est peut être pas assez efficace pour diminuer les points d'ébullition des constituants des extraits du liège.

Toute seule l'analyse chromatographique des extraits du liège peut faire l'objet d'un autre projet de fin d'étude.

D CONCLUSION

Cette présente étude nous a permis d'aboutir à un certain nombre de deductions:

Le liège ne contient pas de produits volatils, cependant il contient des composés intéressant l'industrie notamment TANNINS (industrie du cuir), les saponosides (industrie des détergents), les stéroles et les alcooloides .

En outre les méthodes d'extraction usuelles ne s'appliquent pas à l'extraction de la subérine .

En effet la subérine s'extrait par Hydrolyse au moyen d'un acide ou d'un alcali et par oxydation au moyen d'un oxydant puissant avec de bons rendements .

Les constituants de la subérine [19] sont des acides gras utilisés dans l'industrie des corps gras à titre d'exemple comme additifs pour la préparation du savon S.D.M qui jusqu'ici ^{est} importé par l'Algérie .
À la suite de ce travail , peut-être pourrions-nous envisager la possibilité de fabriquer ces acides gras à partir du liège par les méthodes décrites dans la partie expérimentale , en mettant en oeuvre une chaîne industrielle de dispositifs adéquate pour cette opération .

Les propriétés physiques de la subérine montrent qu'elle comporte des constituants lourds ce qui pose des difficultés pour l'analyse chromatographique en phase gazeuse .

PERSPECTIVE

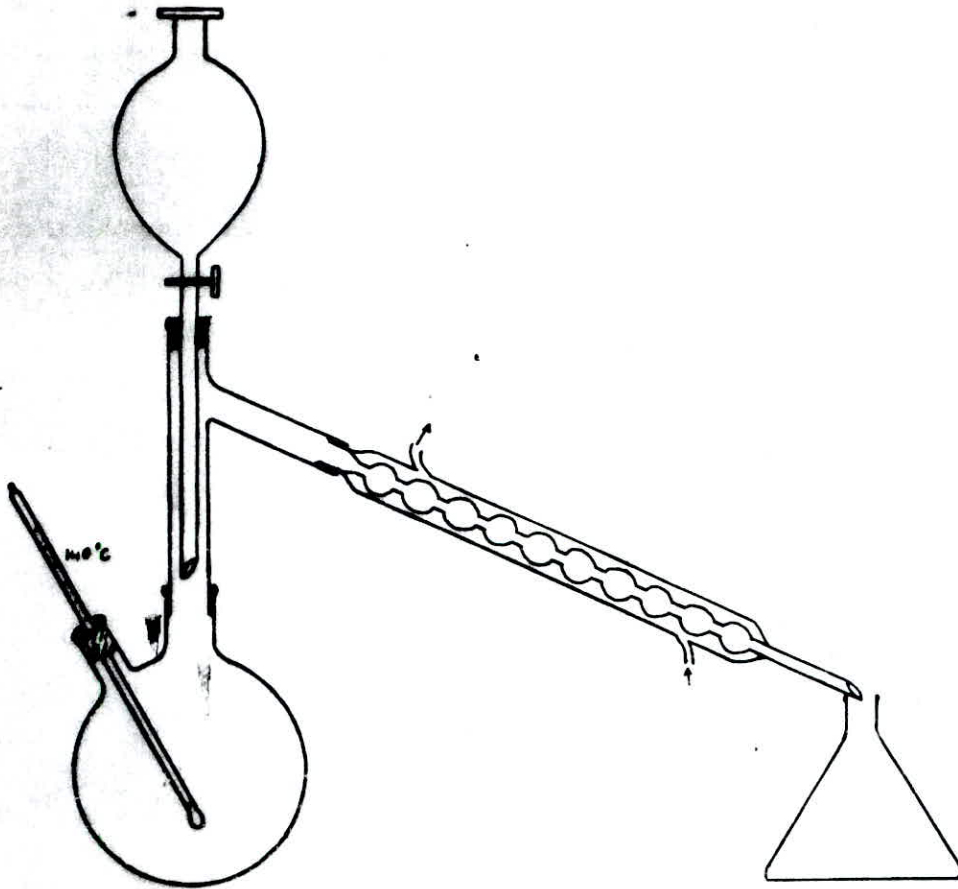
Je proposerai pour faciliter l'étude de la composition de la subérine de la fractionner par cristallisation au moyen d'un solvant organique (hexane) [34] ou par fractionnement sur colonne sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange d'hexane et d'éther éthylique ou éther éthylique méthanol [35] .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y-R.Naves , Technologie et chimie des parfums naturels , ed.Masson et Cie ed.Paris , (1974).
- [2] Gildemeister et Hoffmann , Les huiles essentielles ,vol.I 4 ed.shimmel et Scie,1912 .
- [4] H.Tatu , Industrie moderne des parfums , ed.Bailliere,J.B. et fils ,1932 .
- [4] Natividate , J.U , Subericulture , Ecole nationale des eaux et forets , Nancy (1956), p 387.
- [5] Anonyme , Les forets de chenes-liege d'Algerie, situation actuelle et objectifs de l'amenagement , Office Nationale des Travaux Forestiers, p 10, (1971 a).
- [6] Anonyme , Monographies forestieres , Cours polycopiers de l'institut technologique forestier , Batna,(1978 b), p 100.
- [7] Saechardy.L, Notes sur le chene-liege et le liege en Algerie, (1937), p372.
- [8] Anonyme, Annaires pluviometrique, station d'El-Milia, direction des etudes minièrs et de la recherche hydraulique,1969-1979 .
- [9] Encyclopedie Larousse ,vol.6 ,1984 .
- [10] Nougarede ,Biologie vegetale , vol.I , ed.Masson et Cie editeurs , Paris 1969 .
- [11] K.Othemer , Encyclopedia of chemical Thechnology , vol.7 , Third ed. John Wily & sons , New York 1979 .
- [12] Zeraia, Le chaine-liege d'Alger, These d'ingeniorat, INA,1977.
- [13] Natividale J.U,Subericulture Lisboa,Direcao gerol dos servicos florestais e aquicolas, (1950).
- [14] Ferreira C, Tonne, M.Oliviera, A.C, Alves, A.M, Modeles de prevision du poids du liege. Foret mediteraneenne, (1987).
- [15] Gibson L.J, Easterling K.E, Ashdy M.F, The Structure and Mechanics of Cork, Proc. R.soc.London (1981), A.377:99-117.
- [16] F.Michotte, Manuel de l'industrie du liege, ed.J.B Bailliere et fils Paris 1923.
- [17] Pereira H, Ferreira M.U, Faria M.G.P, Puimira da cortica I. Estudos de extraccão comegua. cortica, 1979, 485:

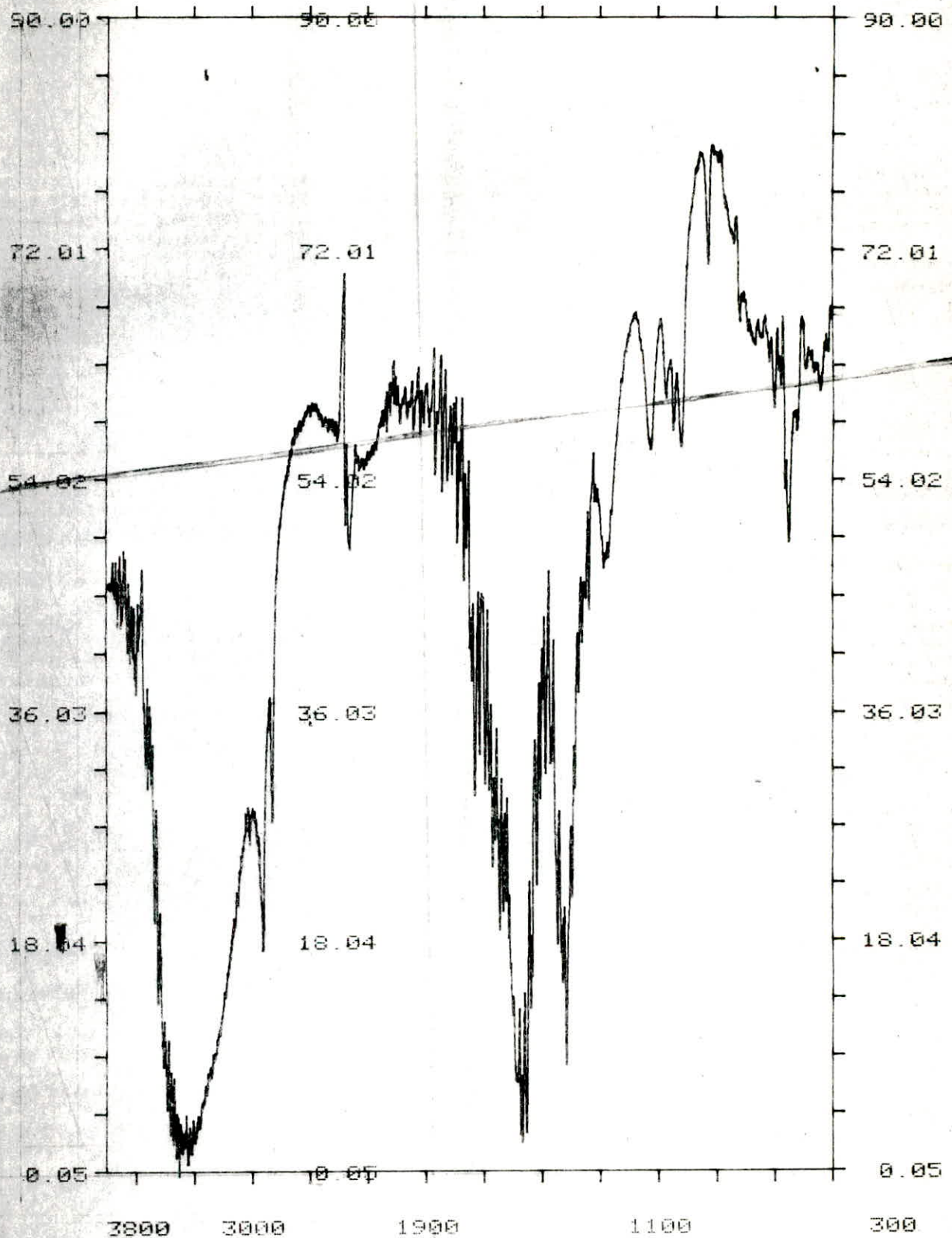
- [17] G. Deyson, La cellule vegetale, vol I, 3 ed. Ste d'ed. d'E.S, Paris 1979.
- [18] Pereira, chemical Composition and Variability from Quercus Suber L Wood Sci. Technol. Lisbon 1988, 22(3), 211-218.
- [19] R. Eckman, C. Eckerman, T. Mattila, E. Suokas, Procédé de conversion de bipolyesters, Brevet 1986.
- x [20] A. Guillemonat, A. Strich, Constitution chimique du liege, III memoire Bull. soc. chim. 1953, NO 3, p 378.
- [21] G. Ouahes, Chimie organique, 4 ed. OPU d'ALGER 1986.
- [22] Allinger, C., J., S., Chimie organique, vol. II, ed. Mc Graw_Hill 1986.
- [23] M. Paris, M. Hurabielle, Abrege de matiere medicale pharmacognosie Vol 1, ed. Mason, 1961.
- [24] P. Carre, Precis de technologie et de chimie industrielle, Vol III 5 ed., Paris 1953.
- [25] L. Iankou et coll., Chimie organique, vol II, Technica Sofia 1982 911-912.
- [26] M. Guentchev et coll., Petite encyclopedie chimique, vol I, Technica Sofia 1981.
- [27] D. Ivanov, Chimie organique, Nauka et Iskoustvo, Sofia 1967, 740.
- [28] Hart, Schuetz, Chimie organiques, 5 ed. Guerrir 1980.
- [29] M. Guentchev et Coll, Petite encyclopedie chimique, vol II, Technica Sofia 1981.
- [30] C. Boutekdjiret, Contribution a l'etude chimique de l'Artemesia Herba Helba Asso. These d'ingeniorat, ENP 1987.
- [31] R. Boeva, Travaux pratique de chimie organique, ed. de UHTI, Bourgas 1980.
- [32] R. J. Hengstebeck, Distillation, ed. R. E. Krieger, Florida 1986.
- [33] J. Tranchant, Manuel Pratique de la chromatographie en phase gazeuse, ed. Masson, Paris 1982.
- x [34] A. Guillemonat et J. C. Traynard, Constitution chimique du liege, IVe Memoire: Structure de la phellochryseine, Bull. soc. chim., 1963, p. 142.
- [35] C. Agullo, C. Collar, E. Seoane, Estudio Comparativo de la cutina de las hojas y de la suberina de la cortiza del quercus suber L, An. Quim., Ser. C 1984 80(1), 20_4.

Annexe



DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE
LA METHYLATION

EXTRAIT - 1



ANALYSE PAR C.P.G DE L'EXTRAIT, METHYLE, DU LIEGE
PAR ETHANOLYSE ALCALINE -

PERKIN-ELMER 983

PEAK THRESHOLD 5 %T

DATE

SAMPLE 1

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 3
 NOISE FILTER 1
 RESOLUTION 5.0
 ORDINATE MODE %T
 ORD HIGH 50.00
 ORD LOW 0.05
 RANGE 4000.0-500.0
 ABSC. SCALE 0.25

CM-1	%T	CM-1	%T
3898.0	42.50	1485.0	30.93
3850.0	40.53	1469.0	31.95
3792.0	37.36	1445.0	17.65
3725.0	31.64	1428.0	14.80
3710.0	29.97	1415.0	8.21
3665.0	19.27	1394.0	21.37
3641.0	13.04	1336.0	43.81
3581.0	4.69	1286.0	46.92
3541.0	2.16	1124.0	56.23
3502.0	0.35	1020.0	56.48
2922.0	17.24	927.0	70.87
2854.0	27.29	701.0	59.52
2348.0	50.39	652.0	48.98
2317.0	40.48	544.0	60.94
1940.0	57.40	416.0	98.44
1916.0	57.55		
1866.0	54.50		
1842.0	53.00		
1824.0	53.76		
1808.0	54.31		
1790.0	49.02		
1766.0	45.93		
1758.0	48.68		
1739.0	38.07		
1728.0	29.44		
1711.0	32.00		
1693.0	30.25		
1679.0	29.74		
1667.0	23.68		
1659.0	25.72		
1643.0	18.64		
1631.0	20.01		
1622.0	21.03		
1583.0	6.89		
1567.0	2.35		
1552.0	2.87		
1537.0	12.90		
1516.0	22.35		

EXTRACTION DE LA SUBERINE
EXTRAIT. e



Analyse par I.R. de l'extrait du Liege par hydrolyse
alcaline en milieu aqueux.

PERKIN-ELMER 983

DATE

SAMPLE *e*

OPERATOR

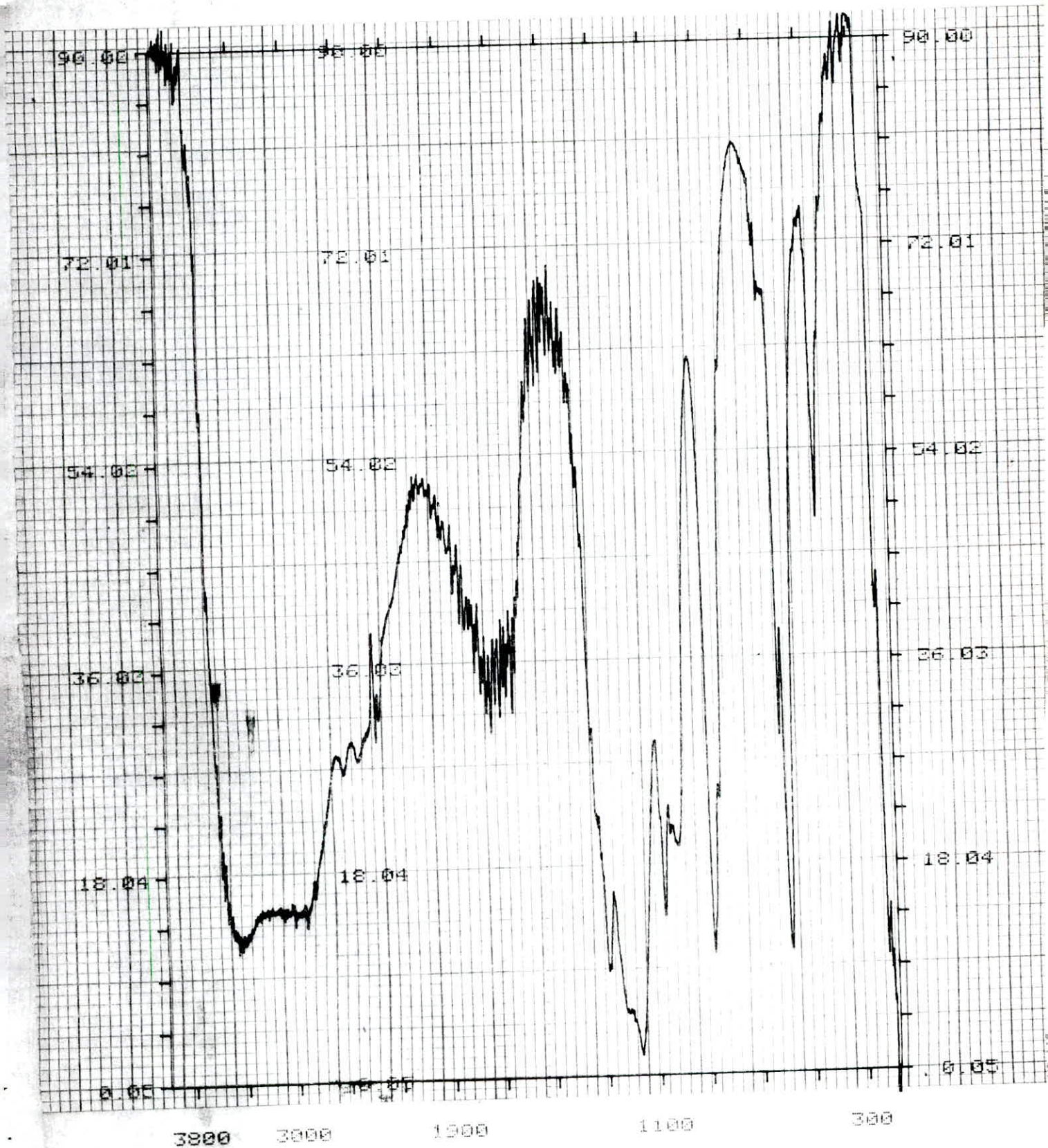
REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE	3
NOISE FILTER	1
RESOLUTION	5.0
ORDINATE MODE	NT
ORD HIGH	50.00
ORD LOW	0.00
RANGE	4000.0-1000.0
ABSC. SCALE	3.25

PEAK THRESHOLD 10 %T

DM-1	NT
3442.0	16.91
2922.0	25.22
2352.0	50.22
1567.0	23.71
1445.0	14.87
1120.0	74.38

EXTRACTION DE LA SUBERINE EXTRAIT - 3



Analyse de l'extrait du liège par
méthanolysé acide.

PERKIN-ELMER 983

PEAK THRESHOLD 5 XT

CM-1 DT

DATE

3442.0 11.26

SAMPLE 3

2348.0 29.57

OPERATOR

1842.0 35.73

REPLOTTED SPECTRUM

1788.0 35.51

SCAN MODE 3

1766.0 33.56

NOISE FILTER 1

1744.0 31.58

RESOLUTION 5.0

1729.0 30.17

ORDINATE MODE XT

1711.0 32.62

ORD HIGH 90.00

1693.0 31.50

ORD LOW 0.05

1679.0 34.07

RANGE 4000.0-100.0

1667.0 33.25

ABSC. SCALE 0.25

1643.0 31.66

1552.0 59.82

1532.0 60.29

1516.0 61.51

1503.0 63.92

1485.0 62.86

1445.0 61.30

1294.0 9.00

1172.0 1.74

1071.0 13.53

883.0 10.16

613.0 29.20

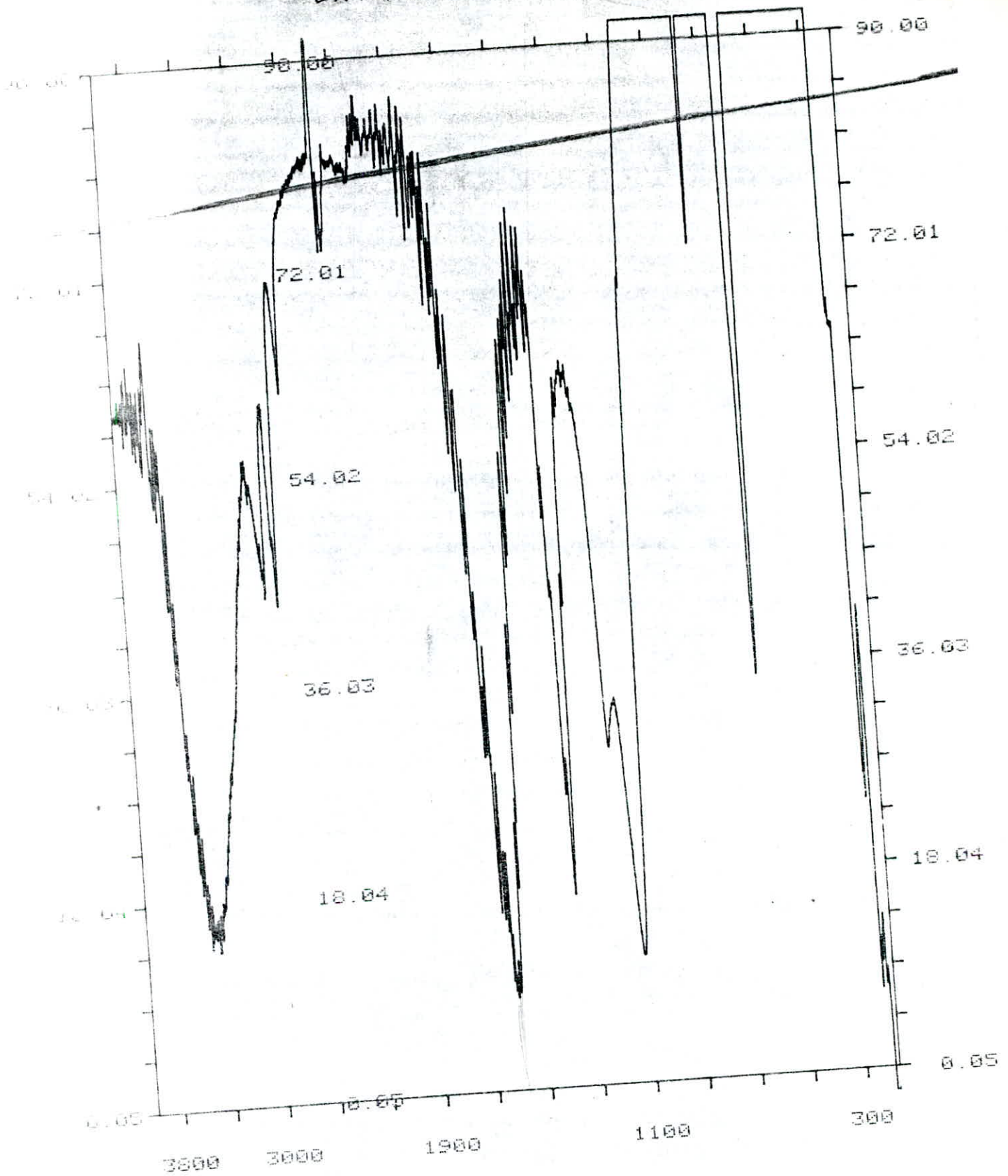
581.0 10.38

454.0 40.23

347.0 85.95

133.0 7.01

EXTRACTION DE LA SUBERINE
EXTRAIT - 4



- Analyse par I.R. de l'extrait du
Liege par méthanolyse alcaline -

PERKIN-ELMER 983

PEAK THRESHOLD

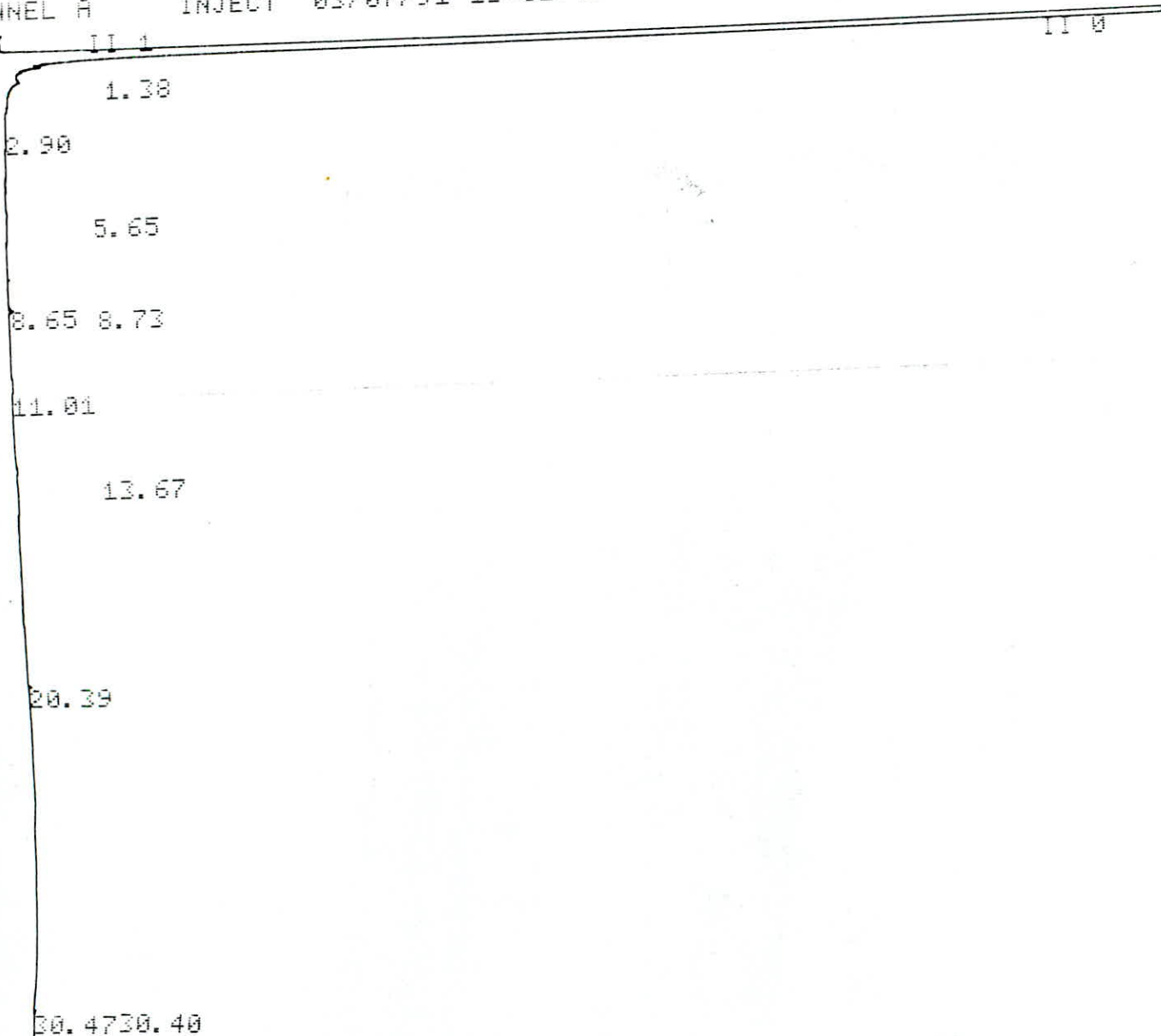
CM-1

	3889.0	53.27	1500.0
DATE	3855.0	57.00	1400.0
SAMPLE 4	3834.0	56.00	1400.0
	3792.0	50.00	1400.0
	3725.0	52.00	1400.0
OPERATOR	3710.0	51.00	1400.0
	3665.0	43.00	1300.0
	3641.0	36.00	1100.0
REPLOTTED SPECTRUM			
	3581.0	33.00	700.0
	3546.0	19.78	800.0
SCAN MODE	3438.0	17.63	600.0
NOISE FILTER	2922.0	47.92	200.0
RESOLUTION	2832.0	43.17	200.0
ORDINATE MODE	2719.0	61.00	200.0
ORD HIGH	2348.0	73.00	200.0
ORD LOW	2322.0	7.00	200.0
RANGE 4000.0-150.0	1940.0	30.00	200.0
ABSC. SCALE	1916.0	24.00	200.0
	1866.0	26.00	200.0
	1842.0	22.00	200.0
	1824.0	23.00	200.0
	1808.0	20.00	200.0
	1790.0	21.00	200.0
	1779.0	23.00	200.0
	1766.0	27.00	200.0
	1746.0	20.00	200.0
	1727.0	22.00	200.0
	1711.0	21.00	200.0
	1692.0	24.00	200.0
	1667.0	20.00	200.0
	1659.0	22.00	200.0
	1643.0	15.00	200.0
	1631.0	14.00	200.0
	1621.0	13.00	200.0
	1600.0	7.00	200.0
	1573.0	17.00	200.0
	1553.0	32.00	200.0
	1537.0	45.00	200.0

BERINE ECHANTILLON 1M chromatogramme de l'extrait méthylé du liège issu
 de l'expérience N°1 :
 Ethanolysé alcaline du piège

BERINE ECHANTILLON 1M

CHANNEL A INJECT 03/07/91 13:51:49

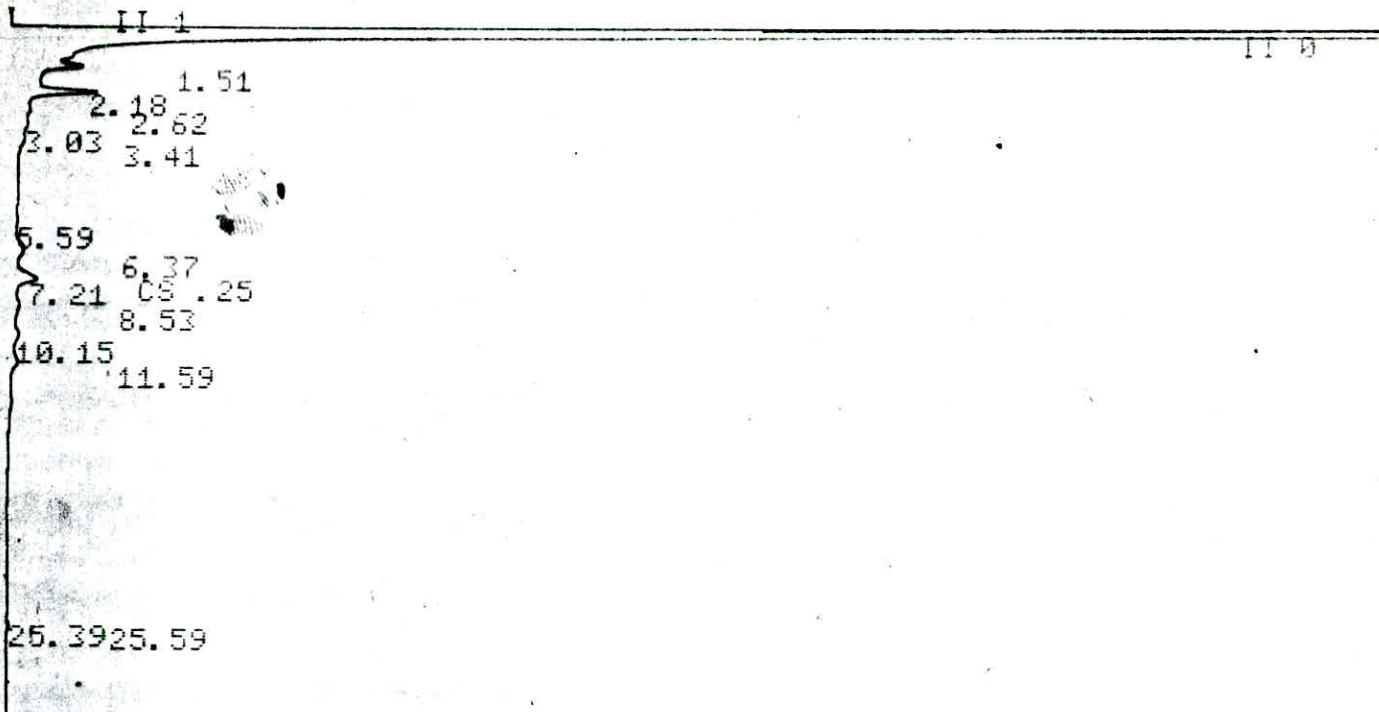


03/07/91 13:51:49

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	4	INDEX	1
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	26.272	1.38	1327	01			
2	3.821	2.9	193	01			
3	9.978	5.65	504	01			
4	0.851	8.65	43	02			
5	8.196	8.73	414	03			
6	21.461	11.01	1084	01			
7	24.668	13.67	1246	01			
8	2.396	20.39	121	01			
9	1.148	30.4	58	02			
10	1.208	30.47	61	03			
TOTAL	100.		5051				

58.04

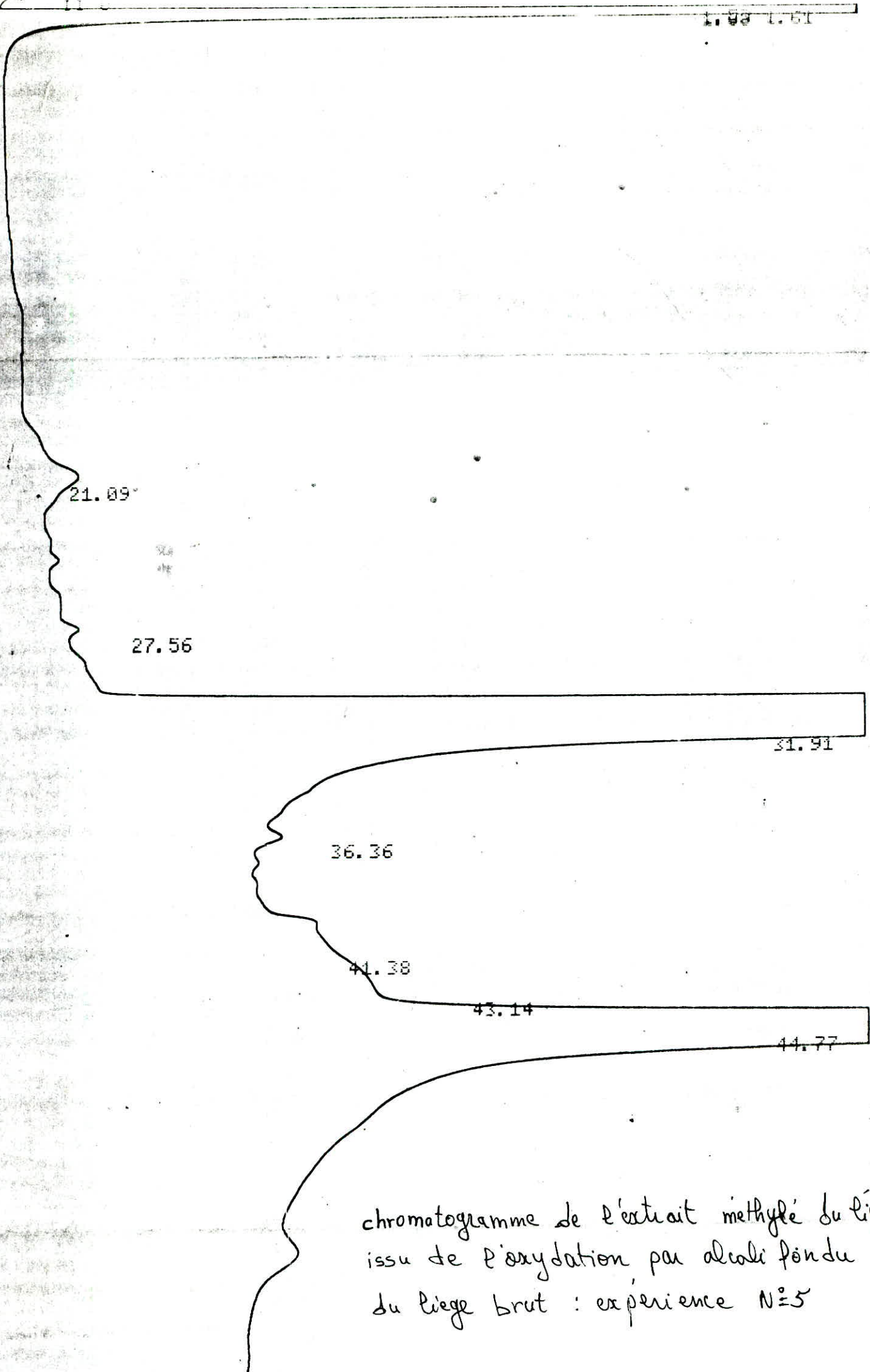
CHANNEL A INJECT 06/07/91 10:15:14



06/07/91 10:15:14 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	11.715	1.51	5333	01	C10
2	27.566	2.18	12549	01	C12
3	1.112	2.62	506	01	C12:1
4	1.21	3.03	551	01	
5	1.568	3.41	714	01	C14
6	0.991	5.59	451	02	
7	3.65	6.37	4393	02	C16
8	26.03	7.21	11850	03	C17
9	4.743	8.53	2159	01	
10	7.299	10.15	3323	01	C18
11	7.183	11.59	3270	01	C18:1
12	0.507	25.39	231	02	
13	0.426	25.59	194	03	
TOTAL	100.		45524		



chromatogramme de l'extrait méthylé du liège
issu de l'oxydation par alcali fondu
du liège brut : expérience N°5

Résultats quantitatifs de l'analyse de l'extrait 5

25/06/91 14:54:57

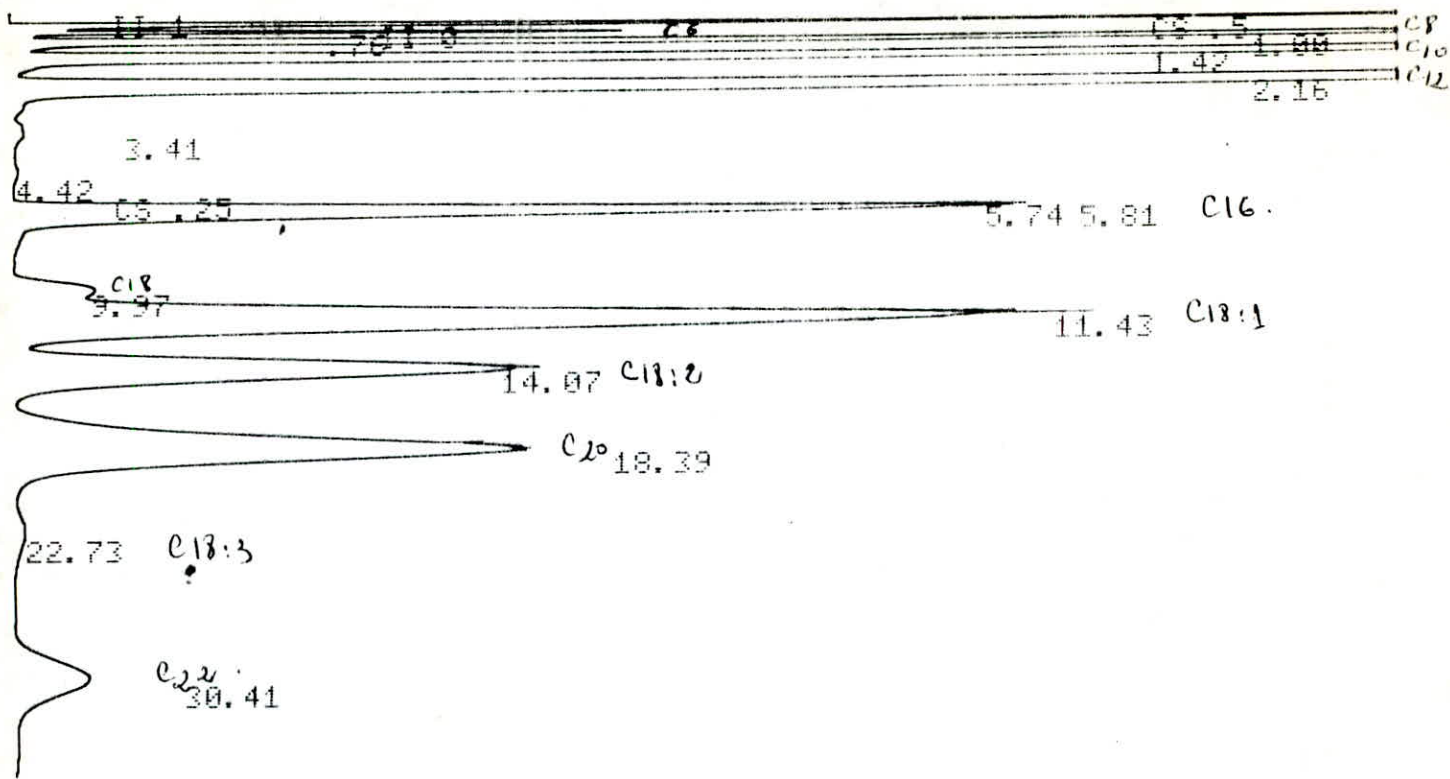
CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	7.88	1.53	2558110	02
2	4.588	1.61	1489513	02
3	4.334	1.68	1406792	03
4	0.238	21.09	77126	01
5	0.291	27.56	94612	02
6	60.709	31.91	19707549	08
7	0.065	36.36	20966	05
8	6.554	41.38	179913	02
9	0.995	43.14	322860	02
10	20.346	44.77	6604821	03
TOTAL	100.		32462262	

ETALON ESTERS A 190C SUR DEGS

CHANNEL A INJECT 06/07/91 10:47:53



06/07/91 10:47:53 CH= "A" PS= 1.

FILE 1:	METHOD	Q.	RUN 2	INDEX 2	ESTER	D'ACIDE
1	0.574	0.76	40739	01	C6	caproïque
2	7.676	1.	545190	02	C8	caprylique
3	14.127	1.42	1003406	03	C10	caprique
4	15.536	2.16	1103505	01	C12	Laurique
5	0.069	3.41	4928	01	C14	Myristique
6	0.025	4.42	1808	01	C14:2	
7	3.947	5.74	280347	02	C16	Palmitique
8	7.319	5.81	519879	03	C16:2	Palmitoleique
9	1.256	9.97	89201	02	C18	stearique
10	20.692	11.43	1469673	02	C18:1	oléardique
11	10.908	14.07	774766	02	C18:2	oléique
12	14.69	18.39	1043422	02	C20	
13	0.385	22.73	27340	03	C18:3	
14	2.796	30.41	198579	01	C22	Behénique
TOTAL	100.		7102783			

