

Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de GENIE CHIMIQUE

Projet de fin d'études

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Sujet:

**EXTRACTION DE LA CIRE  
A PARTIR DE LA  
DOUSSIERE D'ALFA**

proposé par :  
C.E.L.P.A.P  
BABA-ALI

Etudié par Melles:  
*N. Rabhi*  
*S. Rahbi*

Dirigé par :  
*Mme. R. Derriche*

*promotion : Juillet 1994*



## *Dédicaces*

*A mes parents*

*A mes soeurs Samia et Fella*

*A mon frère Nabil*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Nadia*



## *Dédicaces*

*A l'Algérie*

*Chaleureusement à mon père*

*A ma mère*

*A mes soeurs Fouzia Nabila Nassima Baya*

*A mes frères Zoubir Sid-Ahmed-Cherif*

*A mon beau-frère Madjid*

*Soraya*

## MEMBRES DU JURY

PRESIDENT : Mr.S. E CHITOUR  
Professeur à l'E.N.P

EXAMINATEURS: Mr.R. BELABBES  
Professeur à l'E.N.P

Mr.S. CHARCHARI  
Docteur à l'E.N.P

Mr.E.H BENYOUSSEF  
Maître assistant à l'E.N.P

PROMOTEUR: Mme. R. DERRICHE  
Chargée de cours à l'E.N.P

INVITES: Mr. BOUZIGHA  
Directeur de l'unité C.E.L.P.A.P de BABA-ALI

Mr.HADJ-YOUSSEF  
Ingénieur à l'E.N.C.G

Mr.HASSAK  
Ingénieur à l'E.N.C.G

# Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale polytechnique d'Alger, au département de Génie Chimique.

Nous tenons à exprimer nos très vifs et sincères remerciements à Madame R. DERROCHE pour nous avoir assidûment encadrées et suivies lors de notre travail.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le professeur S. E. CHAÏOUR, qui a bien voulu présider le jury de ce projet de fin d'étude.

Nous témoignons à Monsieur le professeur R. BELABBES, Madame S. CHAÏROU ainsi que Monsieur E. H. BÉNYOUSSEF toute notre reconnaissance pour leur participation à ce jury d'examen.

Nous tenons à associer à ce travail Monsieur HASSAK, Madame HADJ-YOUSSEF et Mademoiselle TCHIKO qui ont assuré la partie analyse à l'EN.C.G.

Nous remercions également Monsieur BONNIGHA, directeur de l'unité CELPAP de BABA-ALI de nous avoir confié cette étude.

Nous remercions tous nos amis qui nous ont apporté encouragements et soutien tout au long de ce travail.

Enfin, nous ne remercierons jamais assez nos familles qui nous ont toujours encouragées à aller vers l'avant.

Ministère de l'enseignement supérieur  
Ecole Nationale Polytechnique  
Département Génie Chimique  
Elèves ingénieurs : Melle N.RABHI  
Melle S.RAHBI



SUJET: EXTRACTION DE LA CIRE A PARTIR DE LA POUSSIERE D'ALFA

Résumé:

Notre travail consiste à extraire la cire à partir de l'alfa. Dans le but d'obtenir un rendement en extraits maximal, nous avons fait varier différents paramètres opératoires qui sont: la nature du solvant, la durée d'extraction et l'hydromodule. Dans une deuxième partie, différentes méthodes d'analyse ont été utilisées pour l'identification de la cire.

SUBJECT: EXTRACTION OF THE WAX FROM THE ESPARTO-GRASS DUST.

Abstract::

Our work is based on the wax extraction from the esparto- grass. With intent to obtain a maximal extract yield, we have changed different operative parameters: the nature of the solvent, the extraction time and the solvent quantity.

In a second time different analytical methods have been used for the identification of the esparto-grass wax.

الموضوع : استخراج مادة الشمع من خلال الحلفاء  
الملخص :

يستهدف هذا البحث استخراج مادة الشمع من  
خلال نبتة الحلفاء ودراسة تأثير بعض العوامل  
على الحدود الإجمالية للمخالي كما قمنا بتحليل بعض المخالي  
المستحصلة بواسطة محلول الهكسان بواسطة الكروماتوغرافيا

## **LISTE DES FIGURES**

**FIGURE 1 : ALLURE DE L'ALFA**

**FIGURE 2 : LES NAPPES ALFATIERES EN ALGERIE**

**FIGURE 3 : SPECTRE D'ABSORPTION UV/VISIBLE POUR QUELQUES  
CIRES.**

**FIGURE 4 : INSTALLATION D'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS**

**FIGURE 5 : UNITE D'EXTRACTION AU SOLVANT**

**FIGURE 6 : UNITE D'EXTRACTION DE RESINOÏDE**

**FIGURE 7 : UNITE DE TRANSFORMATION DE CONCRETE EN ABSOLUE**

**FIGURE 8 : EXTRACTEUR SOXHLET**

**FIGURE 9 : MONTAGE DE PURIFICATION DU SOLVANT**

**FIGURE 10: VARIATION DU RENDEMENT GLOBAL EN FONCTION DE LA  
DUREE D'EXTRACTION**

**FIGURE 11: APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR CIRCULATION  
CONTINUE DU SOLVANT**

**FIGURE 12: EXTRACTION AVEC AGITATION**

## **LISTE DES TABLEAUX**



**TABLEAU I : REPARTITION DE L'ALFA EN MEDITERRANEE**

**TABLEAU II : COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ALFA D'ESPAGNE ET D'AFRIQUE**

**TABLEAU III : CARACTERISTIQUES MOYENNES DE LA CIRE DE CARNAUBA**

**TABLEAU IV : COMPOSITION D'UNE CIRE RAFFINEE DE CARNAUBA**

**TABLEAU V : SPECIFICATIONS DES SOLVANTS UTILISES POUR L'EXTRACTION AU SOXHLET**

**TABLEAU VI : PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES ET RENDEMENTS OBTENUS PAR LES DIFFERENTS SOLVANTS D'EXTRACTION**

**TABLEAU VII : INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE LORS DE LA MACERATION D'UN ECHANTILLON BRUT**

**TABLEAU VIII : INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE LORS DE LA MACERATION D'UN ECHANTILLON TAMISE**

**TABLEAU IX : INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT GLOBAL EN EXTRAITS POUR UNE EXTRACTION AVEC AGITATION**



**TABLEAU X : VARIATION DU RENDEMENT EN FONCTION DE  
L'HYDROMODULE POUR UN TEMPS DE CONTACT DE  
1 HEURE**

**TABLEAU XI : VARIATION DU RENDEMENT EN FONCTION DE  
L'HYDROMODULE POUR UN TEMPS DE CONTACT DE  
2 HEURES**

**TABLEAU XII : VARIATION DU RENDEMENT EN CIRE EN FONCTION  
DE LA QUANTITE D'ALCOOL**

**TABLEAU XIII : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CIRE D'ALFA  
ET DE LA CIRE DE CARNAUBA qui a été utilisée lors de nos  
analyses.**

## LISTE DES ABREVIATIONS

DO: densité optique.

$d_4$ : densité ou poids spécifique.

IS: indice de saponification.

I: indice d'iode.

IA: indice d'acide.

IE: indice d'ester.

$E_{1\text{cm}}^{1\%}$ : absorbance spécifique pour une solution à la concentration de 1% pour un parcours optique de 1cm à une longueur d'onde.

IR: infra-rouge.

UV: ultra-violet.

C.C.M: chromatographie sur couches minces.

$\mu\text{m}$ : micromètre.

nm: nanomètre.

E.N.P.: ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

E.N.C.G: ENTREPRISE NATIONALE DES CORPS GRAS.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
<b>PARTIE THEORIQUE:</b>	
<b>I- GENERALITES SUR L'ALFA:</b>	
1- Particularités botaniques: .....	2
2- Ecologie de l'alfa .....	5
3- Répartition géographique .....	5
4- Composition chimique .....	8
5- Usages de l'alfa .....	9
<b>II- GENERALITES SUR LES CORPS GRAS</b>	
1- Définition et composition chimique.....	10
2- Les glycérides .....	11
3- Les acides gras .....	11
4- Les éléments non glycéridiques et les insaponifiables .....	11
<b>III- LES CIRES</b>	
1- Généralités .....	12
2- Classification des cires .....	13
a- Cires naturelles d'origine minérale .....	13
b- Cires naturelles d'origine animale .....	13
c- Cires naturelles d'origine végétale ( ou cires essentielles) .....	14
3- La méthode d'extraction de la cire de CARNAUBA .....	15
4- Etudes réalisées sur les cires essentielles dans le domaine cosmétique .....	18
a- Spectre d'absorption UV/ visible.....	18
b- Tests d'objectivation .....	18
5- Les caractéristiques physico-chimiques des cires essentielles: .....	21
a- La densité .....	21
b- Le point de fusion .....	22
c- L'indice de saponification.....	22
d- L'indice d'iode .....	23
e- L'indice d'acide .....	24
f- La teneur en eau: l'humidité.....	25
g- L'indice d'ester .....	25
h- Les insaponifiables .....	26
i- L'absorbance spécifique en rayonnement ultra-violet.....	27
<b>IV- LES DIFFERENTS PROCEDES D'EXTRACTION</b>	
1- L'enfleurage et la macération .....	29
2- L'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation.....	30
3- L'extraction par solvants volatils .....	30
4- L'extraction par le dioxyde de carbone ou supercritique .....	31
5- L'extraction au forane 113 .....	32

## V- L'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS:

1- Le mécanisme de l'extraction par solvants des plantes.....	33
2- Les unités d'extraction utilisant les solvants volatils.....	34
a- production des concrètes et des résinoïdes .....	36
à l'échelle industrielle	
b- Transformation des concrètes et des résinoïdes en absolues	
à l'échelle industrielle .....	36
c- Récupération des cires à l'échelle laboratoire.....	40
3- Les paramètres intervenant lors de l'extraction par solvants volatils:.....	41
a- Nature de la matière végétale .....	41
b- Granulométrie de la matière végétale .....	41
c- Teneur en humidité de la matière végétale .....	41
d- Nature du solvant .....	42
e- La durée de l'extraction .....	42
f- L'hydromodule .....	43
g- La température .....	43
h- Les extractions successives.....	43

## PARTIE EXPERIMENTALE:

I- L'EXTRACTION .....	45
A- L'EXTRACTION AU SOXHLET .....	45
1- Caractéristiques des solvants utilisés .....	49
2- Conditions opératoires .....	49
3- Résultats expérimentaux .....	50
B- LES TECHNIQUES D'EXTRACTION DE LA CONCRETE A PARTIR DU	
N-HEXANE .....	51
1- La macération à froid .....	51
2- L'extraction avec agitation continue du solvant .....	56
3- L'extraction à froid .....	58
4- Conclusion .....	63
C- LA RECUPERATION DE LA CIRE .....	66
II ANALYSE .....	69
1- Propriétés physico-chimiques de la cire d'alfa.....	69
2- Analyse qualitative par spectroscopie infra-rouge.....	71
3- Analyse qualitative par spectroscopie UV/ visible.....	76
4- Chromatographie en phase gazeuse.....	76
a- Chromatographie à haute température: analyse de la cire.....	77
b- Chromatographie en phase gazeuse classique: analyse des acides gras.....	80
5- Chromatographie sur couches minces: analyse des insaponifiables.....	83
CONCLUSION .....	87



# INTRODUCTION

**INTRODUCTION:**

*Les cires naturelles sont utilisées depuis très longtemps et ont encore à l'heure actuelle de nombreuses applications industrielles et cosmétologiques. Elles sont recherchées pour leur brillance, lustre, odeur, pouvoir émulsionnant...*

*Les cires naturelles d'origine végétale sont extraites des plantes au moyen de solvants volatils. L'extraction est aujourd'hui, comme hier, et sera vraisemblablement demain la manière la plus fidèle de récupérer les extraits telles que les cires de la matière végétale.*

*L'alfa, qui est une plante typiquement méditerranéenne, est riche en cire. La steppe à alfa est de toutes les formations végétales de l'Algérie la plus vastement représentée et la plus mal connue. Cependant, en 1958, L.SAVIDAN a déterminé la composition chimique de la concrète d'alfa par chromatographie en phase gazeuse. Mais cette étude est demeurée confidentielle. Il n'existe donc pas de publication sur la composition chimique de la cire d'alfa. Néanmoins une étude sur l'extraction de la concrète d'alfa a été réalisée en 1991 au département Génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique. Dans ce travail, dirigé par le Professeur S.E.CHITOUR, la concrète d'alfa, extraite par différents solvants, a été analysée par spectroscopie infra-rouge et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse [42].*

*Notre travail consiste à valoriser un résidu d'alfa qui est rejeté au niveau de l'unité de BABA-ALI en procédant à l'extraction des cires. Afin d'obtenir un rendement en concrète maximal, nous avons fait varier la nature du solvant, la technique d'extraction, le temps de contact et l'hydromodule. Dans une deuxième partie, différentes méthodes analytiques ont été utilisées en vue d'identifier la cire obtenue : la spectroscopie infra-rouge et UV/visible, la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie sur plaque.*

*Partie  
Théorique*





**CHAPITRE I**  
**GENERALITES SUR L'ALFA**



*Le mot arabe halfa, en français alfa, désigne des graminées de steppes à feuilles résistantes, très répandues dans le sud-est de l'Espagne, du Maroc, de l'Algérie, de la Tunisie et de la Lybie [1].*

*Cette plante poussant dans les immensités désertiques du nord de l'Afrique, succite d'énormes intérêts car elle est devenue une matière première pour la papeterie [2].*

*Déjà en 1854, soit vingt-quatre ans après le débarquement de l'armée française en Algérie, le bulletin de la colonisation déclarait : " Le pistachier de l'Atlas acquiert dans ces contrées les proportions de nos gros chênes mais le roi de la végétation c'est la plante appelée l'halfa ( Stipa tenacissima). L'halfa croît par touffes qui recouvrent en se touchant littéralement le sol".*

*Durant la même année, il y a eu la création d'une troisième compagnie, la stipasienne, pour exploiter l'alfa. En 1884, l'Algérie en exporta 1020 000 tonnes destinées pour la fabrication du papier. En 1889, L. TRABUT publiait son "étude sur l'HALFA " dans laquelle il décrit les aspects anatomiques de la plante et traite les données économiques et techniques liées à son exploitation. De nos jours encore, cette étude reste le document de référence quant à l'approche botanique [3].*

### **1/ Particularités botaniques:**

*L'alfa appartient à la:*

- famille des graminées*
- tribu des Stipées*
- genre Stipa.*

*Ce genre comprend outre l'alfa ( Stipa tenacissima Linné ) 250 autres espèces dont 7 existent en Algérie .*

*Stipa tenacissima Linné possède deux synonymes.*

*- Stipa Jortilis BUCH.*

*- Macrochloa tenacissima KUNTH.*

*Cette plante ( figure n° 1 ) se présente sous l'aspect d'une touffe de 50 cm de diamètre en moyenne, composée de limbes atteignant parfois 1 m de long [4] . Le rhizome, portant des racines ramifiées, se forme de souches d'abord compactes et homogènes, mais qui deviennent circulaires par le dépérissement des rameaux anciens du centre. Les rameaux périphériques s'isolant au fur et à mesure que le cercle s'agrandit, donnent à leur tour naissance à de nouvelles touffes [ 1].*

*Les feuilles d'alfa sont persistantes: elles durent au moins deux ans, tout en prenant un aspect dur. Ces feuilles jonciformes possèdent 2 à 3 mm de diamètre et 25 à 60 mm de longueur [5]. Elles présentent des couches protectrices qui les rendent coriaces pendant la sécheresse [1]: la feuille s'enroule, devient jonciforme et les stomates réduisent leur ouverture, réduisant ainsi la surface évaporante [3].*

*Le limbe de la feuille est la partie la plus intéressante de point de vue pratique et ceci grâce à la quantité et à la qualité des fibres cellulosiques qu'il contient [6]. Les fibres étant fines, régulières et soyeuses, ont 1,5 mm de longueur et 0,12 à 0,13 mm de diamètre. Elles sont souples et résistantes, très riches en cellulose [7 ].*

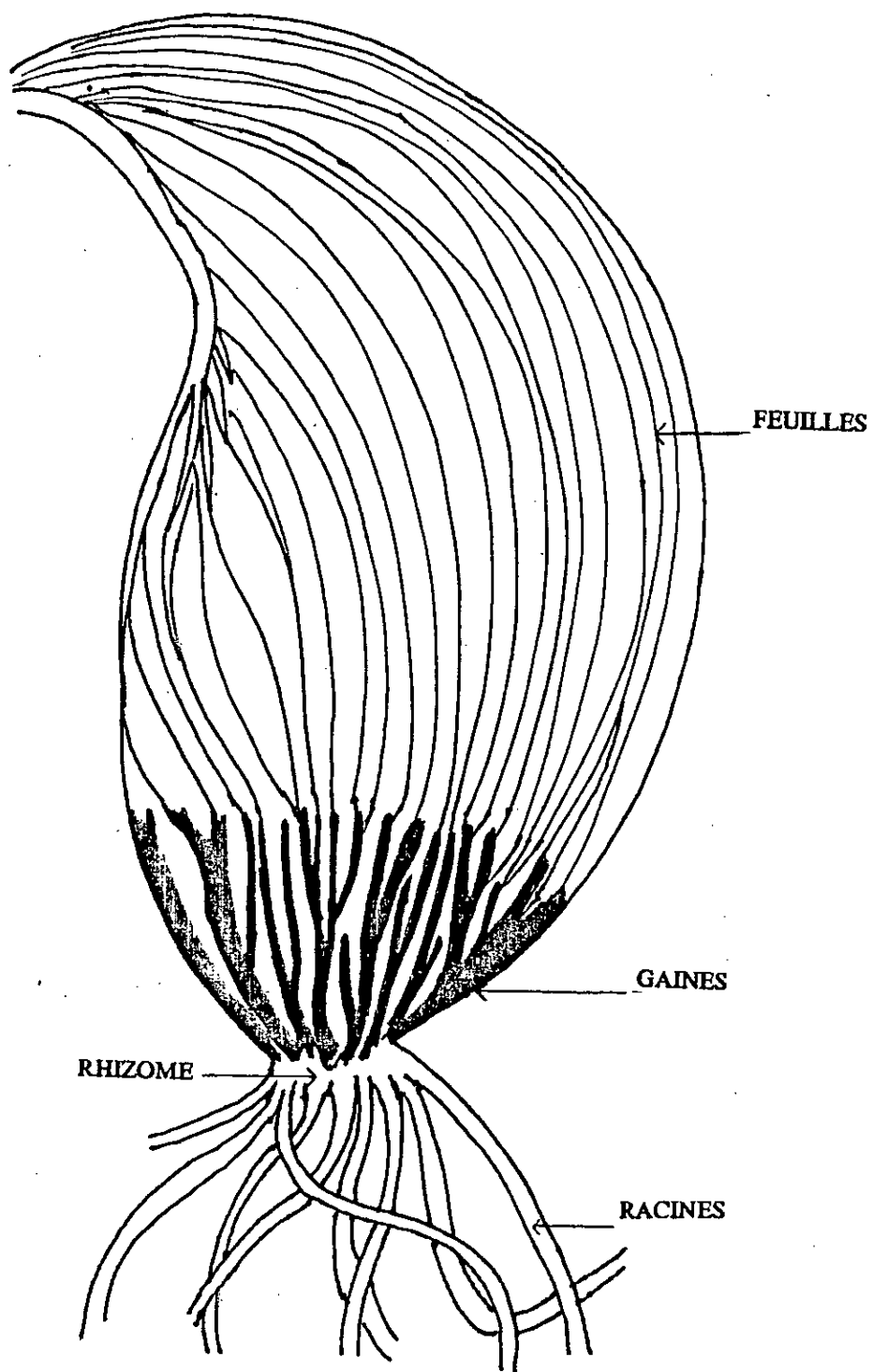


FIGURE 1 : ALLURE DE L'ALFA

## **2/ Ecologie de l'alfa:**

*L'alfa étant une graminée typiquement méditerranéenne est conditionné par le facteur principal qu'est le climat. La température optimale de son développement se situe entre 16 et 25°C. Elle ne résiste pas au gel [6]. Elle redoute l'humidité prolongée et l'action de la chaleur influe sur sa constitution anatomique. Les expositions sèches et chaudes favorisent le développement des tissus fibreux [8].*

*L'alfa exige un sol à bonne perméabilité et un bon drainage. Il pousse sur les sols sableux à cause de leur bonne aération [3].*

*L'alfa atteint des altitudes élevées jusqu'à 1800 m dans l'Atlas Saharien [8].*

*Sa floraison a lieu en mai-juin [1].*

## **3/ Géographie de l'alfa**

*L'alfa occupe une aire géographique bien délimitée, concentrée dans la partie occidentale du bassin méditerranéen. Il constitue au moins 90% de la végétation de la steppe nord-africaine. La superficie représentée par les peuplements d'alfa est la suivante ( en 1971) :*

Pays	Superficie ( Ha)	Production / an en t.
Algérie	5 000 000	100 000
Maroc	2 000 000	80 000
Tunisie	630 000	65 000
Lybie	500 000	25 000
Espagne	600 000	10 000

Tableau I: Répartition de l'alfa en Méditerranée  
En Algérie ( Voir figure n°2)

*L'Algérie se place en tête des pays dits "alfatiers" avec ses 5 millions d'hectares .*

*Les peuplements couvrant environ 17% des terres du nord de l'Algérie sont denses: 400 à 2000 kg/an. L'alfa peut être rencontré partout depuis les pentes sud de l'Atlas tellien jusqu'à la bordure nord du Sahara. Il se présente soit sous forme de vastes peuplements appelés " mer d'alfa" ( principalement sur les hauts plateaux ), soit en touffes dispersées. Donc la répartition n'est pas uniforme sur tout le territoire.*

*\* à l'ouest : les nappes alfatières couvrent de grandes superficies depuis le plateau de OUED SIDI-CHEIKH jusqu'aux monts des KSOURS. Les nappes exploitées se situent au sud: SAÏDA, SEBDOU, TIARET, FRENDA.*

*\* au centre : on trouve l'alfa sur les hauts plateaux: DJELFA, CHELLALA, sur les monts de OULED NAIL*

*\* à l'est :l'alfa est réparti sur les massifs des AURES [4,6]*

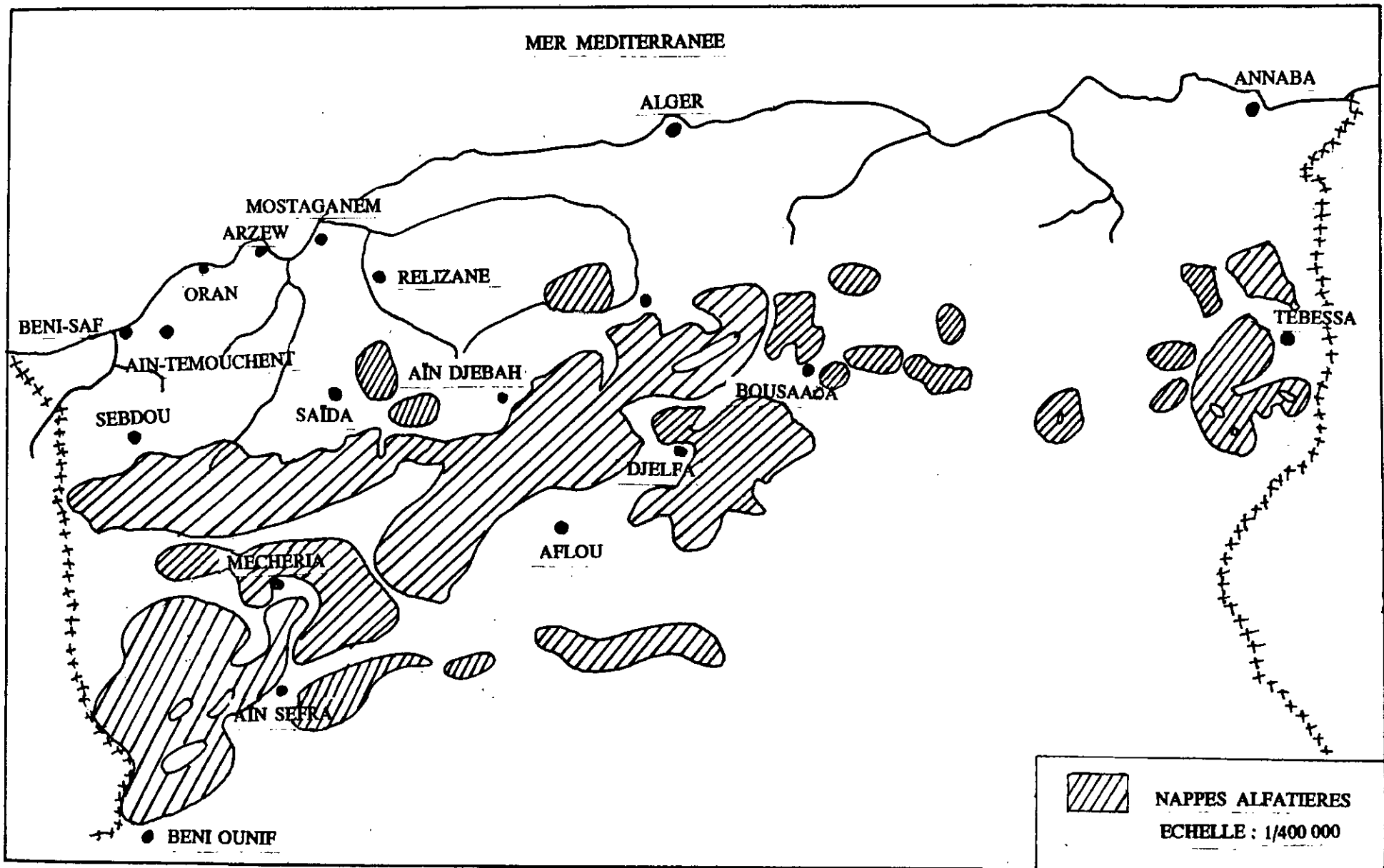


FIGURE 2: LES NAPPES ALFATIERES EN ALGERIE

#### 4/ Composition chimique :

*La composition chimique des feuilles d'alfa dépend des régions et de la nature du sol.*

*Le tableau suivant représente la teneur des différents constituants que renferment l'alfa [5]*

	alfa d'Espagne	alfa d'Afrique
cellulose	48,25%	46,80%
graisse et cire	2,07%	2,62%
extrait aqueux	10,19%	9,81%
matière pectique	26,39%	29,30%
eau	9,38%	8,80%
cendre	3,75%	3,67%

Tableau II: Composition chimique de l'alfa

*Ceux sont les particularités du tissu de l'alfa qui le font rechercher pour ses usages si variés. Le tissu fibreux de la feuille renferme 2 catégories de fibres: les fibres cellulosiques et les fibres lignifiées [1].*

#### *a/ La cellulose:*

*La cellulose est le constituant essentiel de la membrane cellulaire de la plante. C'est un polysaccharide de formule  $(C_6 H_{10} O_5)_n$ , appartenant à la classe des hauts polymères linéaires. L'alfa contient en moyenne 42-52 % de cellulose. Celle-ci confère à la plante sa résistance et son élasticité [6]*

***b/ La lignine:***

*La nature chimique de la lignine est extraordinairement complexe car il est difficile de la séparer des autres éléments sans l'altérer . La lignine est amorphe. Sa molécule n'est pas de structure linéaire et est très sensible à l'attaque des agents chimiques tels que les alcalis chauds et les oxydants [6].*

***c/ La cire [9]:***

*La cire d'alfa n'a fait l'objet que de peu de recherches de laboratoire. L.SAVIDAN a réalisé des études, en 1958, sur la constitution de la concrète d'alfa. Elle renferme des acides gras allant de 26 à 34 atomes de carbone. La teneur de la cire d'alfa en acide butyrique est de l'ordre de 0,5% .*

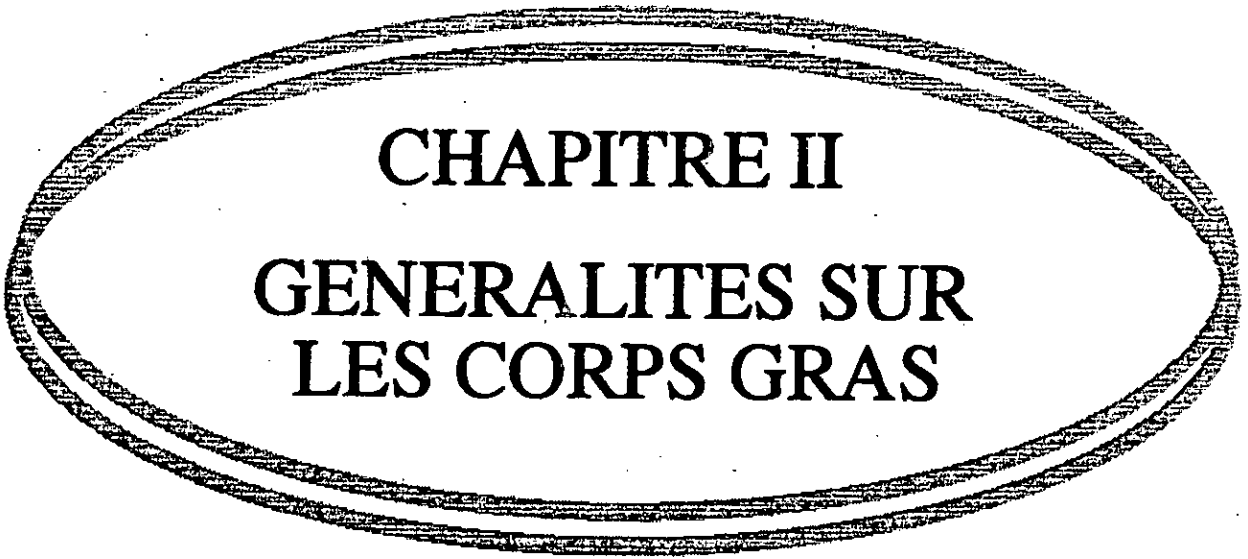
*Il est a été constaté que les poussières d'alfa provenant des moulins, contiennent 2 à 6% de cire: les plus riches sont les plus fines particules.*

***5/ Les usages de l'alfa:***

*Les applications de l'alfa sont très variées. Il constitue :*

- Une matière première pour la fabrication du papier grâce à la qualité de ses fibres .*
- Un adjuvant précieux dans la lutte contre la dégradation et la stérilisation des sols .*
- Son rôle est capital contre l'avancée du désert .*
- Une ressource non négligeable par sa récolte, son utilisation fourragère et ces multiples utilisations artisanales: vannerie, corderie, sparterie, tissage [4 ].*
- Il sert aussi pour l'alimentation du bétail.*





**CHAPITRE II**  
**GENERALITES SUR**  
**LES CORPS GRAS**

**1/ définition et composition chimique [10, 11]:**

*Dans tout le monde vivant on trouve des corps gras. Toutes les graines et bien des fruits contiennent en proportions variables des lipides (de quelques centièmes à plus de 60%). Un certain nombre de plantes annuelles et d'arbres sont cultivés à la seule fin d'extraire les corps gras que contiennent leurs graines ou leurs fruits. Les plus exploitées sont les arachides, le soja, le tournesol, le coton, le colza, les olives ... Leur composition chimique est souvent différente .*

*C'est grâce aux méthodes nouvelles de la chimie moderne, notamment la chromatographie, que la composition chimique des corps gras a pu être connue. Les corps gras végétaux et animaux, regroupent les constituants suivants:*

*acides gras libres < 5%*  
*glycérides > 95%.*

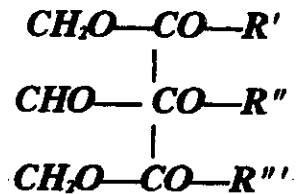
*élément non glycéridiques  
et insaponifiables } < 5%*

*Hormis la présence d'acides gras libres, cette composition comporte également la présence d'autres produits d'altération ( peroxydes, cétones, triènes conjugués...).*

*Les corps gras ont de façon évidente une très large vocation cosmétologique.*

**2/ Les glycérides [11]:**

Ceux sont des éléments de base constitués par une molécule de glycérol dont les trois fonctions sont estérifiées chacune par une molécule d'acide gras. Leur formule est:



Il existe un nombre élevé de glycérides différents dans les corps gras dû à la variété du nombre et de la nature des acides gras et des trois radicaux ( R, R'' et R''').

**3/ Les acides gras [10]:**

Ceux sont des molécules d'acides gras non combinés qui au-dessus d'un certain taux ( très faible ) doivent être considérés comme indésirables.

**4/ Les éléments non glycéridiques et les insaponifiables**

Les éléments non glycéridiques sont:

les pigments ( carotène, caroténoïdes ...), les stérols, les tocophérols ( vitamine E), les carbures...

Le mot "insaponifiable" désigne ce que l'on obtient par traitement par une base forte puis extraction par un solvant volatil de ce qui n'a pas été transformé en savon .

Les cires font partie de la catégorie des corps gras.



**CHAPITRE III**

**LES CIRES**

### *1/ Généralités [12]*

*Le mot "cire" désigne d'une façon générale les produits naturels constitués par des esters d'acides gras et d'alcools supérieurs.*

**PHYSIQUEMENT**, ceux sont des solides amorphes, opaques, fermes, onctueux, caractérisés par un point de fusion élevé situé entre 34 et 90°C, une brillance, une pénétrabilité, un glissant et une consistance propre à chaque origine ( d'une consistance molle et onctueuse pour la cire d'abeille à une consistance sèche et friable pour la cire de CARNAUBA ).

*Elles sont en général solubles dans les solvants aromatiques et chlorés, les éthers, les esters et les cétones; et partiellement solubles dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools.*

**FONCTIONNELLEMENT**, le terme "cire" désigne de nombreuses substances synthétiques utilisées à la place des cires naturelles en tant qu'ingrédients dans certaines préparations ainsi qu'également dans des produits formulés: cires pour meubles, cires à chaussures.

**CHIMIQUEMENT**, les cires sont des substances renfermant des acides gras de poids moléculaire élevé et des alcools mono et difonctionnels supérieurs, libres mais surtout combinés entre eux par estérification ( définition donnée en 1925 par Roger ROUSSEAU.).

## *2/ Classification des cires [12,13]:*

*Les cires sont largement représentées dans la nature et ont des origines dans chacune des 3 classifications suivantes: minérale, animale et végétale.*

### *a/ Cires naturelles d'origine minérale :*

*Les cires d'origine minérale sont constituées principalement par des esters gras. Ceux sont les cires de MONTAN, les cires de LIGNITE et les cires de TOURBE. Ces cires fossiles représentent un stade évolutif dans la lente transformation qui décompose les corps végétaux en hydrocarbures.*

#### *La cire de MONTAN:*

*Elle est obtenue par extraction au solvant de certaines variations de lignite. La composition chimique et les caractéristiques de la cire de MONTAN varient fortement selon son origine et aussi selon la nature du solvant d'extraction. Elle est constituée principalement d'un mélange d'acides gras libres et d'esters gras à base d'alcools gras (allant de  $C_{22}$  à  $C_{33}$ ) et d'acides gras ( allant de  $C_{22}$  et  $C_{32}$  ). Elle comporte en outre des dérivées résiniques des asphaltènes et des cétones.*

*Elle est utilisée en quantités importantes comme substitut, à faible coût dans les "polish". Elle est également utilisée pour les fluides hydrauliques et dans les matériaux d'isolation électrique.*

### *b/ Cires naturelles d'origine animale:*

*De nombreuses cires sont produites par les animaux: allant du plus petit insecte au plus gros mamifère qui est le grand de baleine ( le spermaceti).*

*La cire d'abeille ou la cire blanche:*

*La cire d'abeille est certainement la plus réputée et la plus ancienne de toutes les cires naturelles. Elle est préparée à partir de la cire jaune qui est la matière constitutive des parois des alvéoles construites par les abeilles. C'est un solide de couleur blanc, mat à surfaces lisses, insoluble dans l'eau, partiellement soluble dans l'alcool à 90°, soluble dans les huiles. Elle renferme*

- des hydrocarbures aliphatiques*
- des esters d'acides et d'alcools à hauts poids moléculaires*
- des acides libres.*

*La consommation mondiale annuelle est de l'ordre de 6700 tonnes dont 60% trouvent des applications en cosmétique et en pharmacie .*

*- Application de la cire d'abeille à l'E.N.A.D:*

*La cire d'abeille est utilisée comme émulsifiant. Les émulsifiants ont pour but de réduire la tension de surface entre la phase aqueuse et la phase grasse. Ils stabilisent l'émulsion liquide et produisent une dispersion fine et stable qui assure une bonne conservation microbiologique dans les crèmes cosmétiques.*

*c/ cires naturelles d'origine végétale ( ou cires essentielles):*

*De nombreuses plantes, surtout dans les pays tropicaux ou désertiques, sécrètent à la surface de leurs tiges, de leurs feuilles ou de leurs baies, des cires pour réduire l'évaporation de leur humidité. La cire végétale la plus connue est la cire de CARNAUBA.*

### *La cire de CARNAUBA:*

*Elle est sécrétée par les feuilles du palmier COPENICIA-PRUNIFERA-CERIFERA (surnommé par les brésiliens " l'arbre de vie"), durant les mois secs de l'année ( juin à décembre). Ce palmier ne produit de la cire que dans les régions semi-arides du nord et du nord-est du Brésil, à raison d'environ 100 grammes par arbre et par an. La particularité de la cire de CARNAUBA tient à sa dureté et à son haut point de fusion (82 à 88 °c). Elle est utilisée pour le lustrage des comprimés dragéfiés, pour le revêtement des fruits, dans les encres d'imprimerie, comme agents hydrophobes ainsi que très souvent comme adjuvants d'autres cires en vue d'augmenter leurs points de fusion.*

### *3/ La méthode d'extraction de la cire de CARNAUBA [13]:*

*La cire de CARNAUBA est la cire extraite des feuilles de palmier de l'Amérique du Sud tropicale.*

*Elle se récolte de septembre à mars en cueillant les feuilles avant qu'elles ne soient complètement ouvertes. On les sèche pendant 2 ou 3 jours au soleil et ce pendant six mois. Les feuilles peuvent être coupées 2 fois par mois. La couche poudreuse blanche recouvrant la surface des feuilles sèches est d'abord brossée, puis raclée et jetée dans l'eau bouillante. Après quinze à vingt minutes, la cire se concentre sur la partie supérieure en une masse pâteuse qu'on sépare par refroidissement. La cire brute ainsi extraite des feuilles est de couleur gris sale ou jaunâtre. Elle est très dure et si friable qu'elle peut être pulvérisée aisément. Les caractéristiques moyennes et la composition de la cire de CARNAUBA sont données par les tableaux III et IV :*



Caractéristiques	Cire de CARNAUBA
Densité à 20 °C	0.99 - 1.00
Point de fusion (°C)	80 - 91
Indice d'acide	2 - 10
Indice d'ester	78 - 85
Indice de saponification	78 - 95
Indice d'iode	7 - 20
Insaponifiable %	50 - 55
Hydrocarbures %	1 - 3
Résines	4 - 6

TABLEAU N°III Caractéristiques moyennes de la cire de CARNAUBA

Constituant (sur brut )	Teneur	Constituant (après saponification)	Teneur approximative	Nature
Acides gras libres	3 - 6	Acides gras	24	C24 -C28
Alcools gras libres	10 - 15	$\omega$ hydroxyacides	6	C22 -C28
Esters totaux	80 - 85	Alcools gras $\alpha$ $\omega$ Diols	39	C24 -C34
Dont:			21	C24 -C34
- monoesters	36 - 40	Acide		
- diesters d'acides		Hydroxycinnamique	7	
Cinnamiques	26 - 34	Acide P méthoxy- cinnamique	2	
- $\omega$ hydroxyesters	10 - 14			
Hydrocarbures	1 - 3	Hydrocarbures	1	C27 -C31
Humidité et impuretés	0 - 1	Humidité et impuretés	0	

TABLEAU N° IV Composition d'une cire raffinée de CARNAUBA ( en % de la cire )

#### *4/ Etudes réalisées sur les cires essentielles dans le domaine cosmétique [14]:*

*Il est à noter que toutes les cires essentielles ont subi avec succès les tests d'innocuité et d'irritation cutanée.*

##### *a/ Spectre d'absorption UV/visible:*

*En analysant les spectres d'absorption UV/visible de quelques cires susceptibles d'avoir un intérêt particulier, il a été trouvé que la cire essentielle de fleurs de narcisse est la plus absorbante ( entre 250 et 320 nm), suivie de la cire essentielle de fleurs d'oranger. Ces deux cires ainsi que celle des fleurs de cassie présentent des spectres d'absorption caractéristiques de la présence de caroténoïdes (figure n°3).*

##### *b/ Tests d'objectivation:*

*Dés les premières utilisations des produits contenant des cires essentielles, il a été constaté que ces cires permettaient l'obtention des propriétés suivantes:*

- Un rôle protecteur: cette action a été mise en évidence par évaluation de la résistance à l'eau pendant 30 minutes.*
- Une amélioration du pouvoir filtrant d'une crème solaire par addition de la cire essentielle de fleurs de narcisse.*

##### *\*Amélioration de la tenue d'une crème cosmétique contenant une cire essentielle:*

*Il a été réalisé des tests in-vitro sur le stratum cornéum humain d'une crème contenant 10% de cire essentielle de fleurs de narcisse en comparaison avec une crème témoin n'en contenant pas.*

*La mesure d'absorption à 300 nm a été effectuée avant et après l'usage de 30 minutes dans un bain d'eau.*

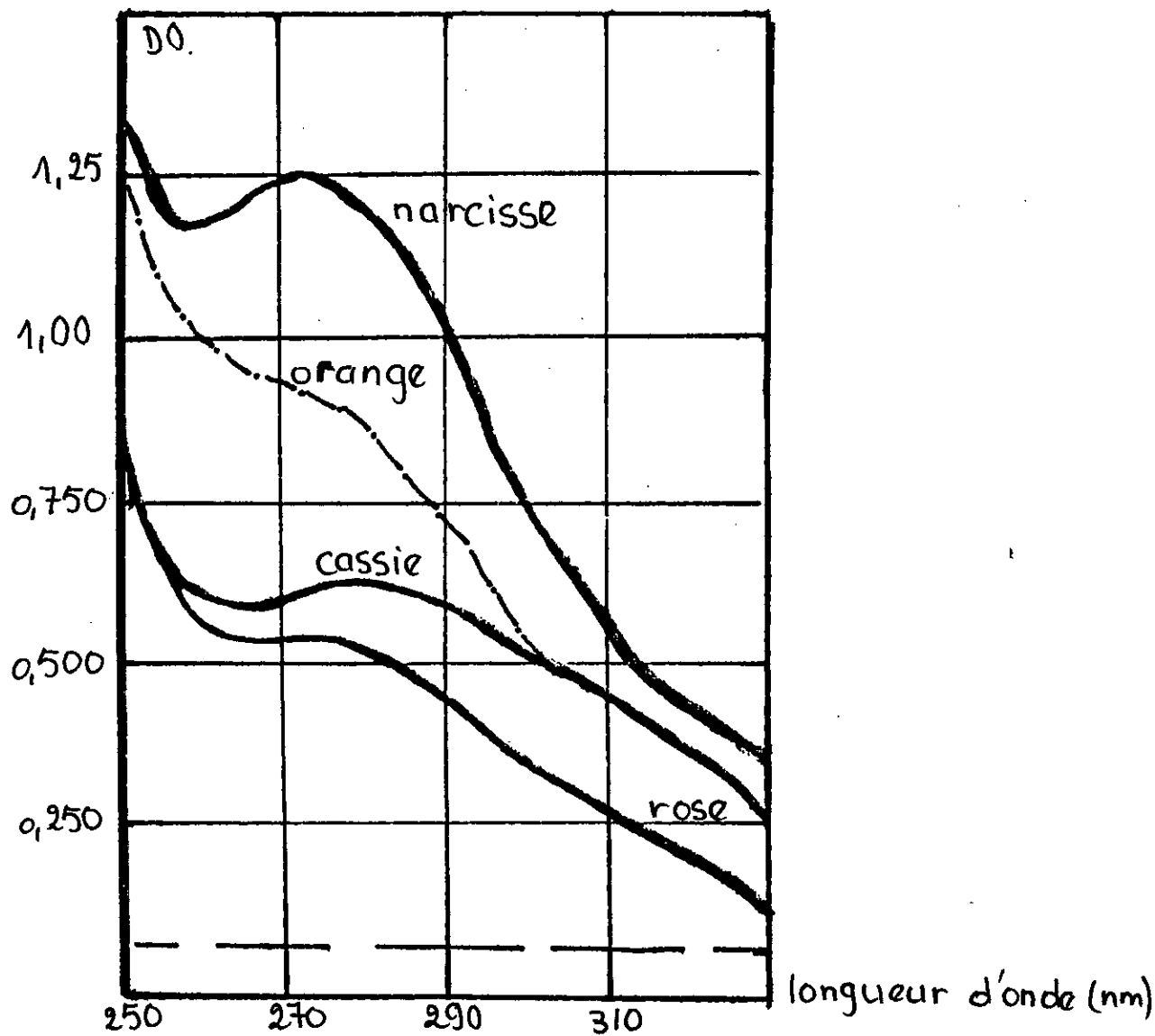


FIGURE 3 : SPECTRE D'ABSORPTION UV/ VISIBLE POUR QUELQUES CIRES

*Les valeurs moyennes ainsi mesurées sur des lots de 10 éprouvettes montrent une amélioration de 30% de la tenue de la crème de la cire essentielle par rapport à la crème témoin. En extrapolant ces résultats à la tenue normale d'une crème cosmétique sur la peau, on peut en déduire qu'une crème (de jour par exemple) contenant de la cire essentielle gardera son rôle protecteur plus longtemps qu'une crème n'en contenant pas.*

*\*Amélioration des qualités filtrantes d'un produit solaire contenant de la cire essentielle de fleurs de narcisse:*

*Afin de mettre en évidence les qualités de la cire essentielle de fleurs de narcisse, il a été réalisé deux crèmes contenant la même quantité de filtre solaire ( PARSOL MCX ). Dans l'une des crèmes, il a été ajouté 10% de cire essentielle de fleurs de narcisse . Les tests ont été réalisés in-vitro sur des lambeaux de stratum corneum humain et les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible à sphères d'intégration.*

*La crème contenant de la cire essentielle de fleurs de narcisse présente une augmentation de la densité optique très significative: plus de 0,315 DO au temps zéro entre les deux crèmes testées. Ces résultats vérifiés après 30 minutes d'exposition à l'air se sont améliorés par rapport à la mesure initiale plus de 0,345 DO après 30 minutes . Cette étude montre l'intérêt de l'utilisation de la cire essentielle de fleurs de narcisse dans un produit solaire et comme protecteur dans une crème de jour. Ce pouvoir protecteur est partiellement dû à la présence de caroténoïdes liés aux cérates qui sont des constituants importants des cires essentielles'.*

*\* Etude de la variation chromatique des tâches de sénescence traitées par la cire essentielle de fleurs de cassie:*

*Après plusieurs tests d'application de crèmes contenant de la cire essentielle de fleurs de cassie, il a été observé que cette cire atténuait la tonalité des tâches de sénescence lorsqu'elle est appliquée régulièrement. Afin de mettre en évidence cette propriété, il a été réalisé 2 séries de tests:*

*- le premier sur le produit pur*

*- le second avec une crème contenant 7,5% de cire essentielle de fleurs de cassie.*

*Le produit pur a été testé sur trois volontaires. La crème a été testée sur un ensemble de 10 volontaires. Les résultats obtenus ont été rassemblés sur un graphique afin de mettre en évidence la variance de la teinte mesurée sur les tâches traitées, par rapport à la couleur de la peau normale, mesurée au même moment à l'aide d'un colorimètre bidimensionnel. Ces essais effectués sur des volontaires ont confirmé les résultats déjà constatés lors de l'utilisation d'une crème contenant une plus ou moins forte proportion de cire essentielle de fleurs de cassie, quant à son pouvoir éclaircissant sur les tâches brunes de la peau. Cette propriété n'interfère cependant en aucun cas sur un bronzage normal.*

*5/ Les caractéristiques physicochimiques des cires essentielles :*

*a/ La densité: [15]:*

*Définition: on appelle densité (poids spécifique ou masse volumique), le rapport du poids d'un certain volume de corps gras à la température  $t$  au poids d'un même volume d'eau à la température  $T=4^{\circ}\text{C}$ . On la désigne  $d_t$  et elle est toujours inférieure à 1.*

**Mode opératoire:** une petite partie de la cire est fondue dans une capsule de porcelaine à bec puis est versée goutte à goutte sur une plaque en verre tout en laissant une certaine distance entre chaque goutte. Une fois refroidies, les gouttes sont détachées et plongées dans un mélange composé de 2 parties d'eau et d'une partie d'alcool à 95°. La température du mélange doit être supérieure à 15°C. Quand les gouttes sont en suspension parfaite et que la température est de plus de 15°C, la densité du liquide correspond à celle de la cire. On la détermine rapidement à l'aide d'un densimètre gradué de 0,900 à 1,000.

**b/ le point de fusion:** [15]:

**Définition:** le point de fusion est la température à laquelle une matière solidifiée dans un tube capillaire se ramollit jusqu'à tel point qu'elle remonte dans le tube.

**Mode opératoire:** on plonge les tubes capillaires, de 1,2 à 1,5 mm de diamètre, dans le fluide gras jusqu'à ce qu'ils se remplissent d'une hauteur de 1 cm. Ensuite, ils sont fixés à un thermomètre à l'aide d'un élastique et ce avant que le fluide gras ne se fige. On plonge le tout dans un bain marie, à une hauteur de 3 cm au-dessous de la surface. Le point de fusion est atteint lorsque la température est suffisante pour que la graisse remonte dans le tube.

**c/ L'indice de saponification** [16, 18]:

**Définition:** l'indice de saponification est la quantité de potasse KOH exprimée en millilitres (ml) nécessaires pour saponifier 1g de corps gras; ou autrement dit, c'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaires pour transformer en savon tous les acides gras libres et liés en triglycérides d'un gramme de corps gras.

**Principe :** il est basé sur le titrage de l'excès d'hydroxyde de potassium en solution avec l'acide chlorhydrique. La réaction de saponification est une réaction complexe, se produisant en 2 étapes.

**Remarque:** c'est une réaction incomplète. Pour l'accélérer et la rendre aussi complète que possible, il faut opérer:

- dans un milieu alcoolique
- à température élevée
- en présence d'une base.

**Mode opératoire :** on introduit dans une fiole de 250 ml, 2g de cire avec 25 ml de potasse KOH à 0,5N . On porte le mélange à ébullition pendant 1 heure. Ensuite on titre l'excès d'alcalins dans la solution savonneuse chaude avec de l'acide chlorhydrique 0,5 N jusqu'à disparition de la couleur rose ( soit V ce volume ).

L'indice de saponification est défini par la relation suivante:

$$IS = \frac{(V_0 - V) \cdot 56,1 \cdot T}{m}$$

T correspond à la normalité ( elle est égale à 0,5 )

V<sub>0</sub> correspond au volume de HCl de l'essai à blanc

m correspond à la masse de cire.

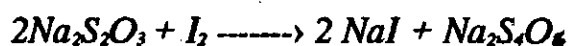
d/ L'indice d'iode [17,18]:

**Définition:** il correspond au nombre de grammes d'iode fixés sur les doubles liaisons de 100 g de matière grasse purifiée et séchée.



**Principe:** il consiste à additionner à une prise d'essai une solution de monobromure d'iode (réactif de HANUS), ou bien une solution de trichlorure d'iode (réactif de WIJS) et une solution de tétrachlorure de carbone. Après un temps donné de réaction, l'excès de monobromure d'iode ou de trichlorure d'iode est réduit par addition d'une solution de potassium et d'eau.

L'iode libéré est titré par une solution de thiosulfate de sodium selon la réaction:



**Mode opératoire :** dans un flacon de 200ml, on introduit 0,5 g de cire, 25 ml de  $\text{CCl}_4$  et 25 ml de réactif de WIJS. On agite le mélange pendant 5 minutes, ensuite on le laisse au repos et à l'obscurité pendant 1 heure. On ajoute ensuite 20 ml de KI à 10% et 150 ml d'eau distillée. On titre le mélange avec le thiosulfate de sodium à 0,1 N, en présence de quelques gouttes d'amidon. L'indice d'iode est défini par la relation:

$$I = \left( \frac{V_0 - V}{P} \right) \cdot 1,269$$

$V_0$ : volume de thiosulfate de sodium nécessaire pour titrer l'essai à blanc.

$V$ : volume de thiosulfate de sodium nécessaire pour titrer l'iode dans l'échantillon.

$P$ : poids de la prise d'essai.

e/ L'indice d'acide [15,18]:

**Définition:** c'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser les acides gras contenus dans 1g de corps gras.

**Principe :** il consiste en la mise en solution d'une prise d'essai dans un mélange de solvants, puis titrage des acides gras libres présents à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium.

*Mode opératoire : on fait dissoudre 1g de cire dans un mélange composé de 10 ml d'alcool à 95° préalablement neutralisé. Après addition de quelques gouttes de phénolphthaléine, on verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette à robinet, une solution décimale de soude jusqu'à ce que le mélange vire au rose. Soit X ce volume de soude, l'indice d'acide est égal à :*

$$IA = X \cdot 56$$

*Il représente en milligrammes la proportion de potasse nécessaire pour neutraliser directement 1 g de cire.*

*f/ La teneur en eau: humidité: [21,18]:*

*Elle est déterminée sur une prise d'essai de 3 g de cire, par différence entre le poids de la cire fraîche et celui qui a été étuvé à 103 °C pendant une demi-heure.*

$$\% \text{ humidité} = \frac{\text{perte de poids}}{\text{poids de la prise d'essai}}$$

*g/ L'indice d'ester [18]:*

*La différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide est appelée indice d'ester*

$$IE = IS - IA$$

*Cette différence correspond aux acides gras qui sont présents dans la cire à l'état d'ester.*

#### *h/ Les insaponifiables:*

*Définition [19]: il s'agit de l'ensemble des produits présents dans un corps gras, qui après saponification de celui-ci par un hydroxyde alcalin et extraction par un solvant spécifié puis élimination de ce dernier, restent non volatils. Cet ensemble est formé des constituants naturels des matières grasses tels que les stérols, les alcools aliphatiques supérieurs, les pigments, les hydrocarbures ainsi que les substances organiques étrangères non volatiles.*

*Mode opératoire [15]: A 3 g de cire sont additionnés 50 ml d'une solution de potasse alcoolique à 12% dans l'alcool éthylique à 95° et quelques graines de pierres ponce. Le mélange est porté à ébullition pendant 2 heures. On lui ajoute ensuite, avec précaution, 50 ml d'eau distillée. Après refroidissement et décantation du mélange, on ajoute 5 ml d'hexane (I). Le tout est agité énergiquement pendant 1 minute et laissé au repos jusqu'à la séparation des 2 phases ( aqueuse et organique). La phase aqueuse ( solution savonneuse ) est soutirée dans une ampoule à décanter et épuisée avec 50 ml d'hexane (II). Une nouvelle phase aqueuse est ensuite épuisée avec 50 ml d'hexane (III). Les 3 portions d'hexane ( I,II,III ) sont réunies dans une ampoule, la solution est lavée 3 fois de suite avec de l'alcool éthylique à 50° et les phases alcooliques sont éliminées. La solution d'hexane est filtrée sur du sulfate de sodium anhydre et recueillie dans un ballon.*

Le solvant ( hexane) est éliminé par distillation. Le produit ainsi formé est placé dans une étuve à 100°C pendant 15 minutes, puis pesé à poids constant . Soit P1 ce poids, le pourcentage en insaponifiables est donné par la formule :

$$\% \text{insaponifiables} = \frac{P1}{P} \cdot 100$$

P : poids initial

i/ L'absorbance spécifique en rayonnement ultra-violet: [20]:

**Définition:** les acides diéniques conjugués possèdent une forte bande d'absorption dans l'ultra-violet au voisinage de 232 nm. Les acides triéniques conjugués possèdent une bande d'absorption triple au voisinage de 268 nm. Les produits d'oxydation des acides gras insaturés, lorsqu'ils ont une structure diénique conjuguée, absorbent au voisinage de 268nm. La détermination de l'absorbance que l'on note  $E_{1\text{cm}}^{1\%}$  à 232 nm ou au voisinage de 268 nm, permet la détection et éventuellement le dosage des acides gras conjugués ou des produits d'oxydation conjugués présents dans les corps gras.

**Principe:** on mesure à l'aide d'un spectrophotomètre l'absorbance d'un échantillon de cire en solution dans le cyclohexane ou l'hexane pur, en rayonnement ultra-violet, dans un domaine spécifié de longueur d'onde.

**Mode opératoire :** une certaine quantité de cire ( de 0,05g à 0,25 g ) est dissoute dans le cyclohexane ou l'hexane et ceci dans une fiole jaugée de 25ml ( on complète avec du solvant jusqu'au trait de repère de la fiole ).

On mesure ensuite l'absorbance de la solution de cire par rapport à celle du solvant utilisé, à l'aide d'un spectrophotomètre, à des longueurs d'onde comprises entre 225 et

320 nm. L'absorbance spécifique de la solution, à la concentration de 1% mesurée en utilisant un parcours optique de 1 cm à une longueur d'onde, est donnée par la formule.

$$E_{1\text{cm}}^{1\%}(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{C \cdot D}$$

où

$A(\lambda)$  est l'absorbance à la longueur d'onde

$C$  est la concentration, en grammes pour 100 ml, de la solution

$D$  est l'épaisseur en centimètres de la solution, placée dans la cuve (formant le spectrophotomètre).



**CHAPITRE IV**  
**LES DIFFERENTS**  
**PROCEDES D'EXTRACTION**

*Divers procédés d'extraction ont été mis en œuvre, en vue d'obtenir des huiles essentielles, des colorants, des concrètes .... La nature de la matière végétale ( bois, écorce, feuilles, fleurs ) ainsi que les normes imposées par les industries cosmétiques, limitent le choix du procédé à utiliser.*

*Les principaux procédés d'extraction sont:*

- l'enfleurage et la macération*
- l'entraînement de la vapeur d'eau et l'hydrodistillation*
- l'extraction par solvants volatils.*
- l'extraction au dioxyde de carbone liquide ou supercritique.*
- l'extraction au forane 113.*

#### *1/ L'enfleurage et la macération :*

*Ces deux procédés sont basés sur la solubilité des huiles essentielles dans les corps gras. L'enfleurage consiste à mettre la matière végétale en contact avec des couches de graisse animale purifiée. Celles-ci, saturées en huile, forment une pommade qui est traitée par l'éthanol dans lequel sont solubles les composés volatils qui sont récupérés par simple évaporation de l'alcool [22].*

*La macération utilise les mêmes graisses mais à chaud, afin d'augmenter leur pouvoir absorbant. Les fleurs sont introduites dans la matière grasse fondue vers 50-70 °C, puis laissées en contact pendant 12 à 48 h. La pommade formée est ensuite décantée de l'eau de végétation apportée par les fleurs [23].*

### ***2/ L'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation:***

*Le principe de ces deux techniques repose sur le fait que la majorité des composés odorants volatils sont entraînés par des aérosols de vapeur d'eau. Grâce à leur point d'ébullition peu élevé et à leur propriété hydrophobe, ils ne sont pas retenus dans les biopolymères de la plante et ne sont pas solubilisés dans l'eau.*

*L'entraînement à la vapeur d'eau est réalisé dans un alambic dans lequel la matière végétale, déposée sur une grille, est traversée par un courant de vapeur d'eau, entraînant ainsi les produits volatils. Un réfrigérant permet la condensation des vapeurs d'eau et d'essence. Celle-ci est séparée de l'eau par addition d'un solvant organique ( non miscible avec l'eau ), par décantation, puis par simple évaporation du solvant [24,25].*

*Dans le cas de l'hydrodistillation, la matière végétale est placée directement en contact avec l'eau et l'ensemble est porté à ébullition [26].*

*Ces deux techniques, incontestablement les plus utilisées, engendrent cependant certaines réactions chimiques de décomposition des composés terpeniques ( hydrolyse, cyclisation, réarrangement, élimination ) dues à l'exposition de la matière végétale à une température élevée ( 100°C ) et pendant un temps relativement long.*

### ***3/ L'extraction par solvants volatils:***

*Cette technique utilise la propriété de solubilité à température ambiante, des substances odorantes dans les solvants organiques, principalement les hydrocarbures aliphatiques tels que l'hexane et l'heptane, ou dans les solvants aromatiques tels que le benzène et le toluène*



( ces deux derniers sont de moins en moins utilisés en raison de la législation sur les produits toxiques ) [27]. Les extraits sont séparés du solvant par distillation. Les rendements varient avec la nature de la matière végétale, la durée de l'extraction et la nature du solvant [24].

#### *4/ L'extraction par le dioxyde de carbone liquide ou supercritique [28].*

*Dans cette technique, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> est utilisé sous ses deux états : liquide ou supercritique.*

*Au-delà du point critique ( T<sub>c</sub>= 31,4°C et P<sub>c</sub>=73 bars ), le CO<sub>2</sub> est dit en état supercritique: il représente un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gazeux, dans des intervalles définis de pression et de température . Sa densité approche celle des liquides. Ses propriétés dissolvantes dépendent de la température, de la pression et de la nature des solutés.*

*Ce procédé est dit sélectif car il permet de séparer une essence d'un extrait, un composé odorant particulier d'une huile essentielle, en agissant sur la pression et le taux d'hydratation de la matière végétale.*

*Cette technique reste d'application limitée car elle exige une technologie sophistiquée et conduit à une composition en composés volatils à laquelle la normalisation n'a pas attribué de nom précis .*

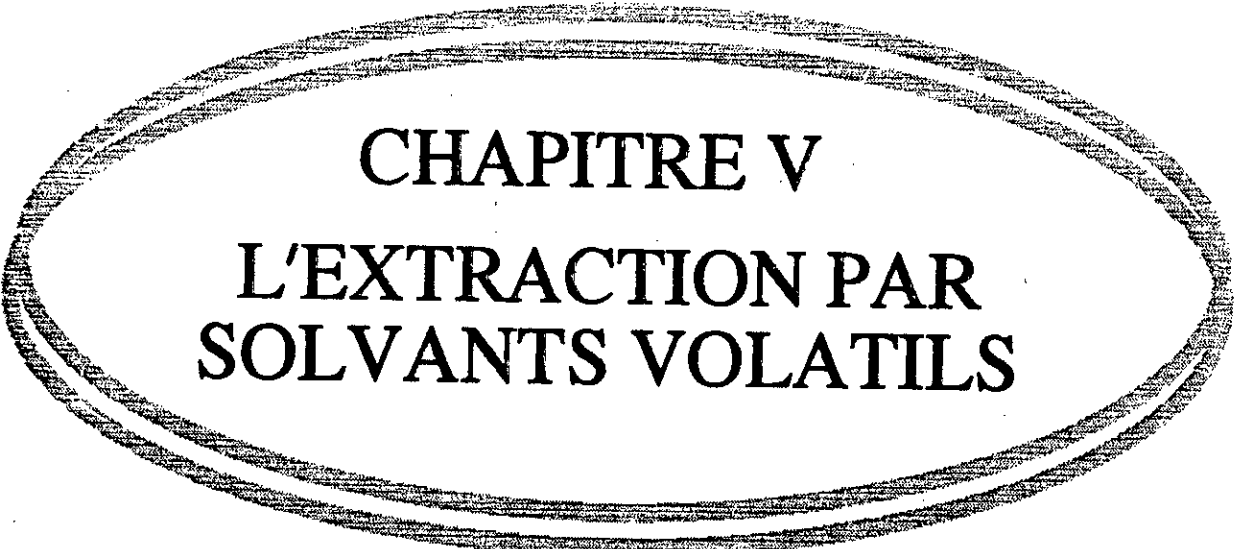
### *5/ L'extraction au Forane 113 [26]*

*Cette extraction est basée sur les propriétés que présentent les solvants fluorocarbonés à associer à l'extraction des lipides une solubilisation importante des molécules à propriétés aromatiques . L'extraction au forane 113 ( trichloro-1,2,2-trifluoro-1,2,2-éthane) s'effectue en 3 étapes:*

- l'extraction qui permet d'obtenir un résidu sec, stable et valorisable car le forane 113 entraîne, en plus des extraits, l'eau.*
- le recyclage du solvant: par distillation du forane chargé.*
- la séparation de l'huile essentielle de la concrète, par simple entraînement à la vapeur des composés aromatiques.*

*Cette technique présente, sur les procédés classiques, les avantages suivants:*

- une exploitation optimale de la matière végétale.*
- une diminution des rejets lipides et solides.*
- une réduction de la consommation énergétique du fait de la température d'ébullition du forane 113 (47°C).*



**CHAPITRE V**  
**L'EXTRACTION PAR**  
**SOLVANTS VOLATILS**

Actuellement, il s'agit de la méthode la plus utilisée dans l'industrie des parfums car son principe est très simple: on dissout les substances odorantes dans un solvant que l'on évapore ensuite [24]. C'est le procédé d'usage pour l'extraction des concrètes, des résinoïdes et absolues. On opère le plus souvent à température ambiante, ce qui ne provoque pas de modification ou d'altération dans les structures moléculaires constituant la part aromatique extraite [27].

### *1/ Le mécanisme de l'extraction par solvant des plantes :*

Le processus, basé sur un transfert de matière, est décrit par les quatre étapes suivantes:

- Pénétration du solvant dans le tissu végétal*
- Dissolution des substances qui s'y trouvent*
- Transfert de la matière extraite à travers les membranes cellulaires .*
- Diffusion de la matière extraite de la surface de la plante vers le solvant non saturé[29].*

Dans leur étude sur l'extraction par solvant des matières oléagineuses, ANGELIDIS et COLL [30] proposent le mécanisme suivant :

*A- Dissolution par le solvant de l'huile située à la surface de la plante et son voisinage immédiat*

*B- Diffusion de l'huile à l'intérieur des pores déjà remplis de solvant. La vitesse d'entrée du solvant dans les pores étant plus importante que la vitesse de diffusion de l'huile, il en résulte que la quantité extraite dépend de cette dernière .*

*C- Ecoulement du solvant contenu dans les espaces vides des pores capillaires. Leurs dimensions étant très petites, cet écoulement est lent . Il limite donc la vitesse du processus . Le mécanisme est valable à condition de tenir compte de la localisation des cellules sécrétrices de l'huile essentielle .*

*2/ Les unités d'extraction utilisant les solvants volatils :*

*L'installation d'une unité d'extraction des parfums, par les solvants volatils, exige l'étude des problèmes suivants :*

*-choix du solvant*

*-épuisement méthodique de la matière végétale*

*-évaporation du solvant et extraction de l'huile essentielle de la cire parfumée*

*-récupération du solvant [24].*

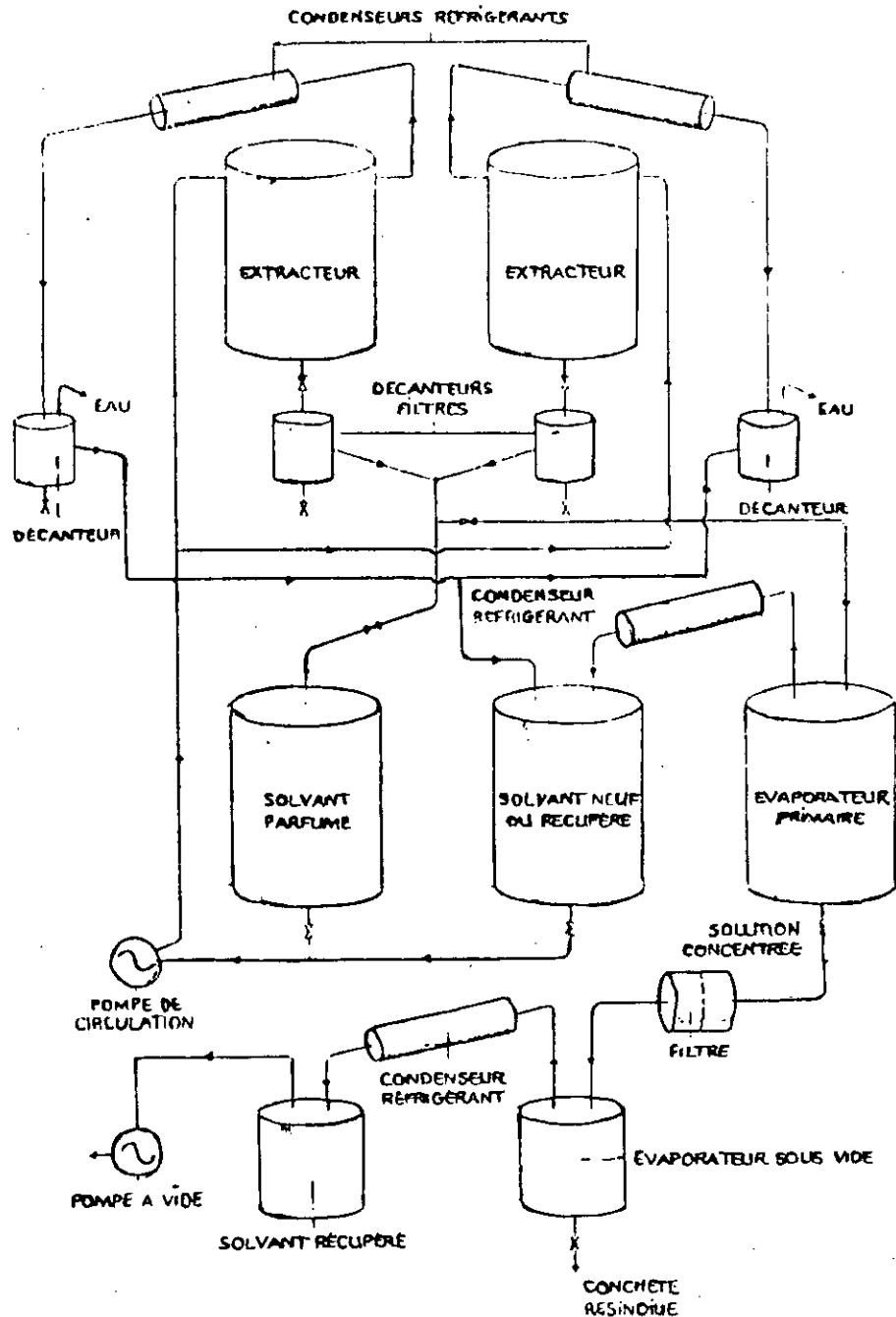
*L'installation d'extraction de concrètes et de résinoïdes à partir de solvants volatils est décrite sur la figure n° 4 [31].*

*a- Production des concrètes et des résinoïdes à l'échelle industrielle :*

*La figure n°5 [32] représente le fonctionnement d'une unité de production de concrètes à partir de solvants volatils . Cette unité comporte un réacteur renfermant la matière première et le solvant organique désodorisé .*

*L'industrie des parfums emploie soient des extracteurs statiques dans lesquels la matière végétale fragile est immobile dans le solvant soient des extracteurs rotatifs dans lesquels la matière première est en mouvement et vient tremper périodiquement dans une quantité de solvant proportionnellement inférieure à celle qui est mise en œuvre dans les extracteurs statiques [22].*

FIGURE 4: INSTALLATION D'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS



*L'extraction est réalisée à une température qui dépend de la nature du solvant, donc de son point d'ébullition. La durée de l'extraction varie selon la nature de la matière végétale. le solvant chargé d'extraits est pompé vers un premier concentrateur dans lequel il est porté à ébullition . Après refroidissement , le solvant est recyclé et le volume de la solution est réduit au dixième . Un second concentrateur travaillant sous vide aspire cette solution .*

*Le produit final est appelé concrète [22,23]. L'unité d'extraction des résinoïdes est représentée sur la figure n°6 .*

*Cette unité utilise comme matière première des matières végétales desséchées .*

*L'unité comprend un extracteur dans lequel la matière végétale est mélangée au solvant par agitation .*

*Elle est ensuite filtrée. Le filtrat est pompé vers un concentrateur où il y a séparation du solvant de l'extrait. Le produit final est appelé résinoïde [22,23].*

*b- Transformation des concrètes et des résinoïdes en absolues, à l'échelle industrielle :*

*Cette opération est nécessaire car les concrètes, ainsi que les résinoïdes, renferment en plus des huiles essentielles des cires et des colorants naturels . La récupération des cires végétales se fait en traitant la concrète ou la résinoïde, par l'alcool éthylique dans lequel les huiles essentielles sont solubles . L'unité de transformation des concrètes en absolues est décrite sur la figure n°7. L'extrait est additionné à l'alcool à 30-40 ° C et est soigneusement agité. Cette solution alcoolique est ensuite refroidie dans une centrifugeuse entre -5 et -10°C. L'efficacité de la séparation dépend du maintien de la basse température durant toute l'opération. Les huiles essentielles étant solubles dans*

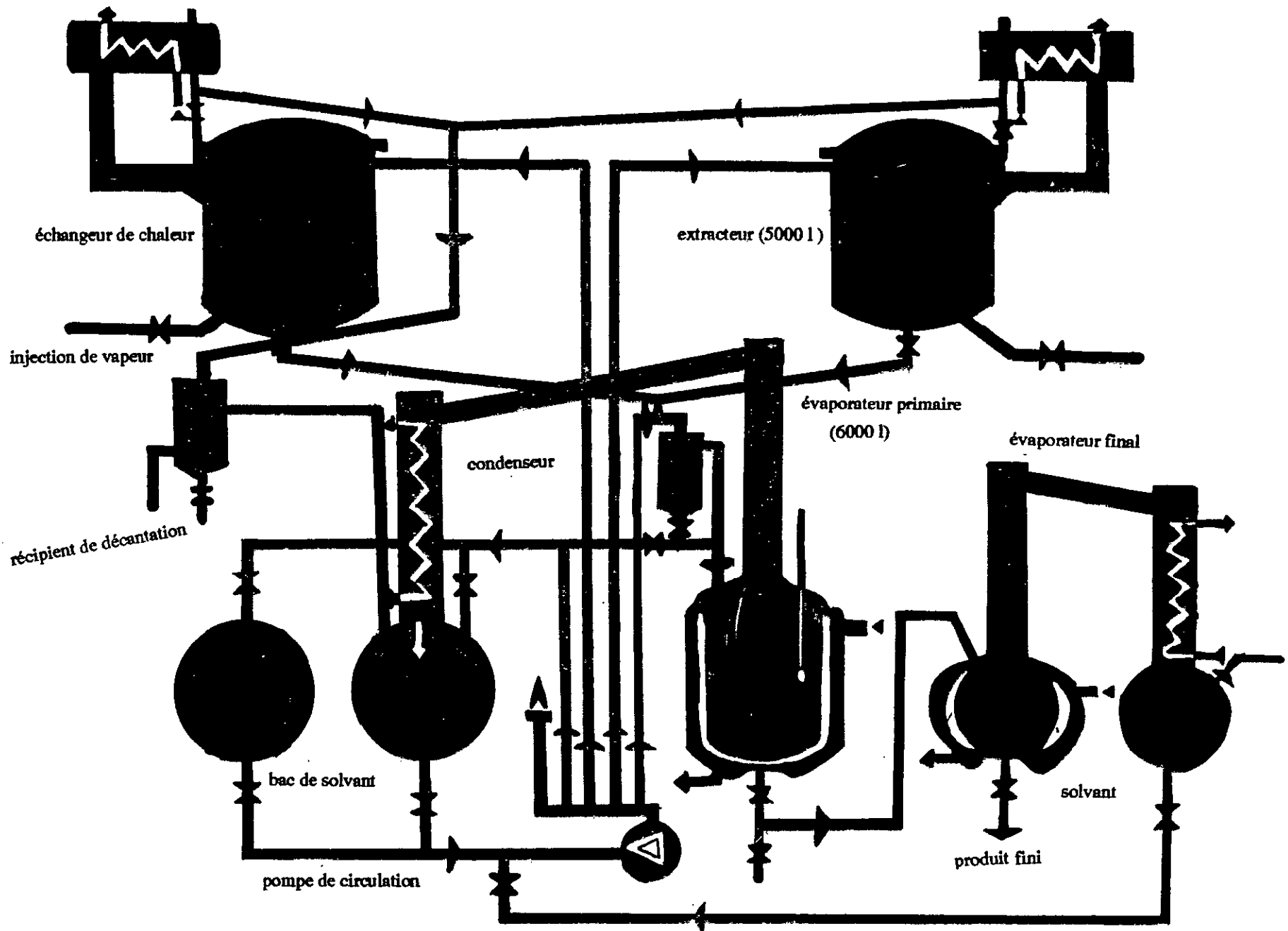


FIGURE 5 : UNITE D'EXTRACTION AU SOLVANT



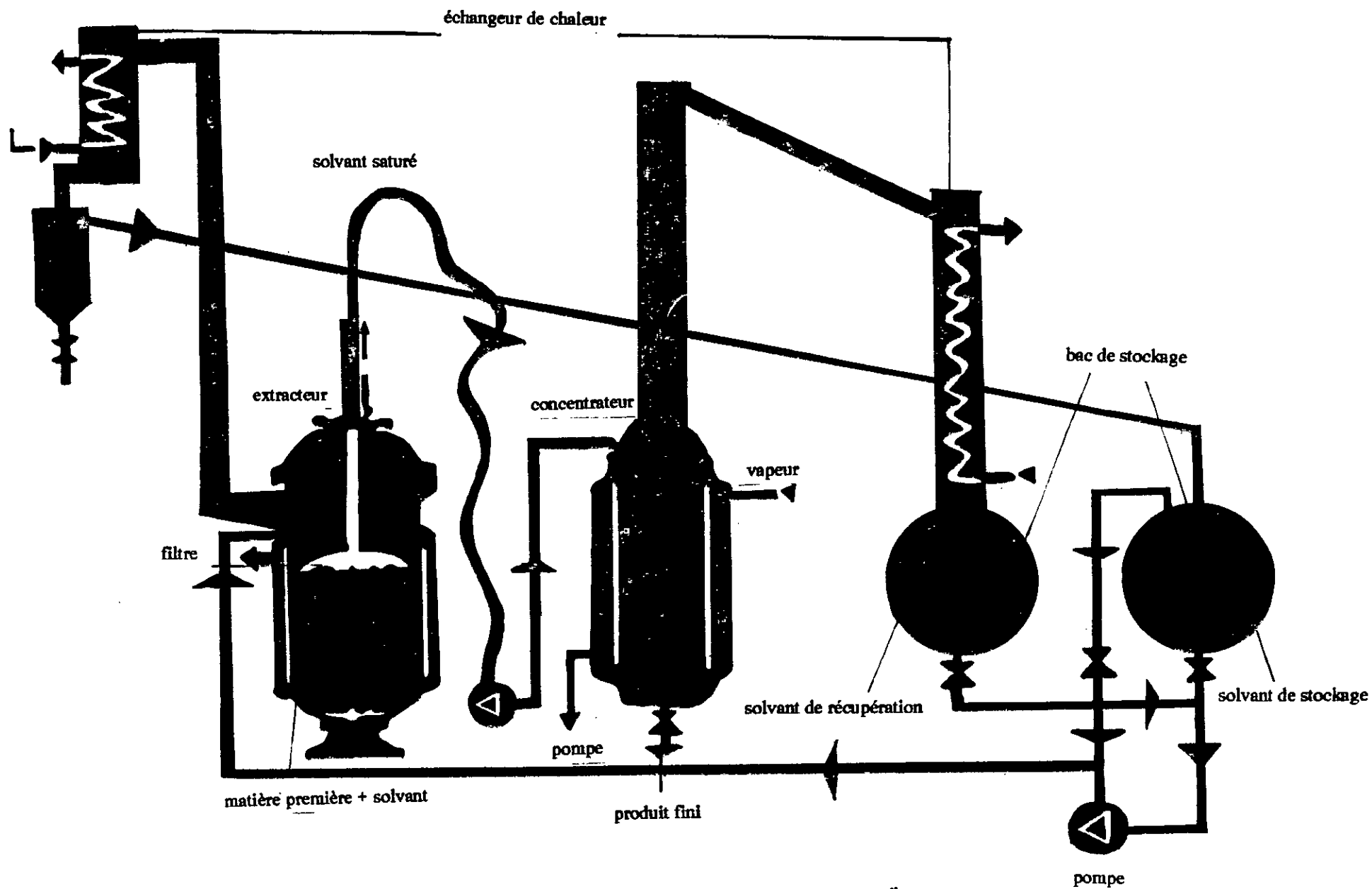


FIGURE 6 : UNITE D'EXTRACTION DE RESINOÏDE

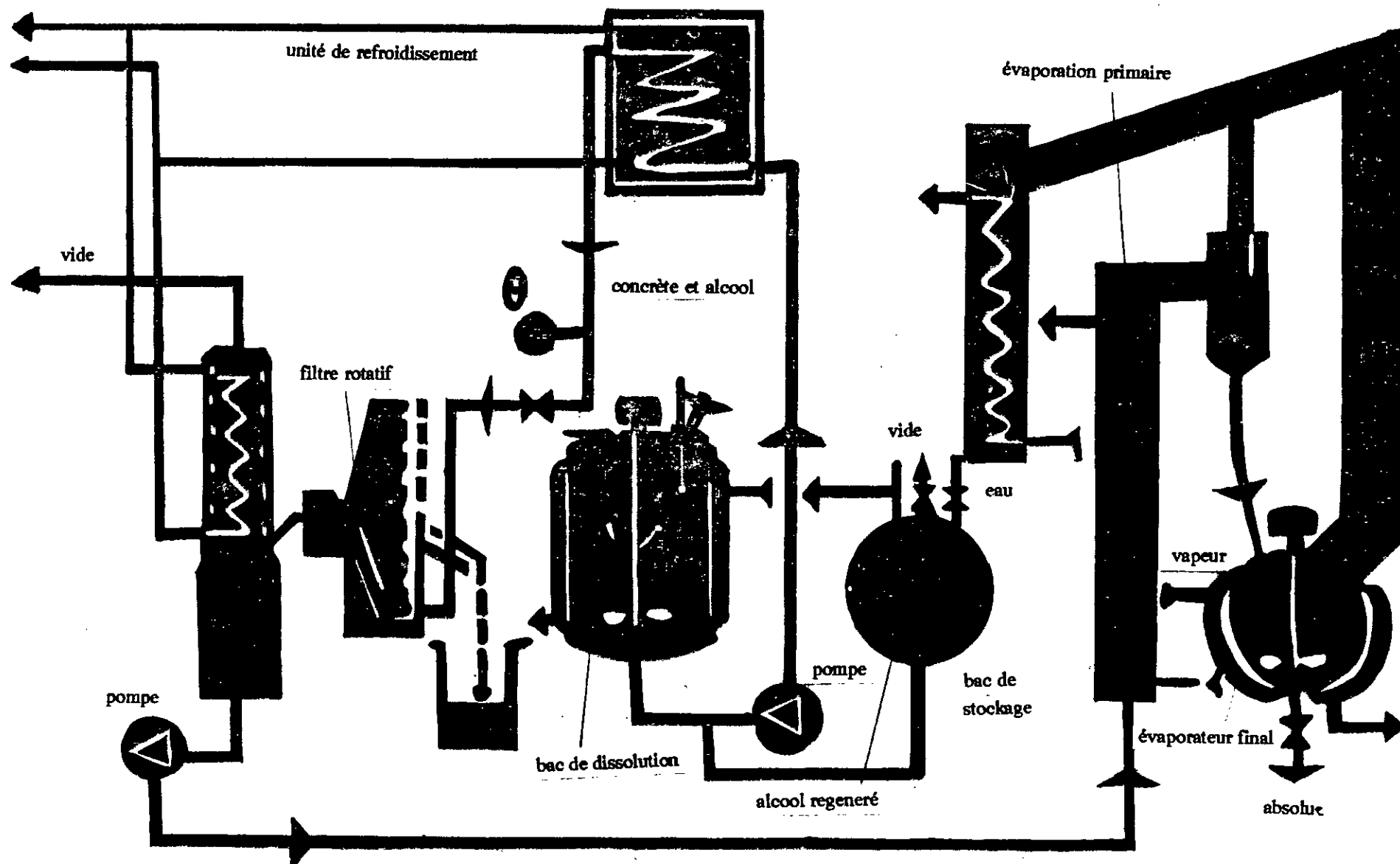


FIGURE 7 : UNITE DE TRANSFORMATION DE CONCRETE EN ABSOLUE

*l'alcool, seules les cires précipitent. L'ensemble est ensuite filtré dans un filtre rotatif afin de retenir les cires. Le filtrat est ensuite concentré sous vide afin d'éliminer l'alcool. Le produit obtenu est appelé absolue [22,23].*

*c/ Récupération des cires à l'échelle laboratoire:*

*On obtient les cires à partir des concrètes en effectuant deux opérations successives: un lavage à l'alcool et un glaçage.*

***\* Le lavage alcoolique:***

*La concrète est traitée par l'alcool soit à chaud ( entre 30 et 60°C ), soit à température ambiante. On traite à chaud en général les concrètes dures dont la température de ramollissement est élevée ( concrète de rose, de jasmin, de mimosa et d'œillet) . Dans le cas du traitement à chaud, il est recommandé d'agiter la solution alcoolique au cours de son refroidissement [22].*

***\* Le glaçage :***

*Le glaçage des cires s'effectue soit entre -8 et -10 °C, soit entre -12 et -15 °C, suivant la nature du produit. Cette température basse est maintenue pendant quelques heures et sous agitation, afin que les produits insolubles prennent les formes les plus propices à la séparation. Le composé glacé est ensuite filtré et le produit solide obtenu est appelé cire.*

*Pour extraire le maximum de cire d'une concrète, il est conseillé d'effectuer plusieurs lavages à l'alcool [22].*

### ***3/ Les paramètres intervenant lors de l'extraction par solvants volatils:***

*Le procédé d'extraction par solvants volatils doit tenir compte des paramètres suivants (et ceci en vue d'obtenir un meilleur rendement) :*

#### ***a/ Nature de la matière végétale:***

*Le lieu et la période de végétation, la récolte et le stockage de la matière végétale influent sur la composition de l'extrait [33].*

#### ***b/ Granulométrie de la matière végétale:***

*Plus la surface d'échange entre solvant et la plante est grande et plus le transfert de matière augmente. Il en résulte donc que le rendement en extraits croît avec le degré de division de la matière végétale . Les matières végétales doivent être finement broyées afin d'augmenter la vitesse d'extraction de la matière grasse .*

*Il faut signaler cependant que dans le cas des végétaux à dépôts endogènes, le broyage est recommandé ; alors que dans le cas des matières végétales à dépôts exogènes, il est à éviter car il entraîne la destruction du cuticule donc la perte de l'huile essentielle [34].*

#### ***c/ Teneur en humidité de la matière végétale:***

*Dans le cas de l'utilisation des solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du végétal [35]. La présence d'eau dans les cellules végétales diminue l'extraction des huiles essentielles. Un séchage préalable est préconisé pour certains corps ( farine ) car il favorise l'éclatement des structures cellulaires et facilite ainsi la sortie de l'huile.*

*d/ Nature du solvant:*

*Le choix du solvant est très important dans le cas d'une extraction par solvants volatils.*

*Un bon solvant doit répondre aux exigences suivantes :*

- \*Une sélectivité à l'égard des produits à extraire.*
- \*Une grande capacité de dissolution et une faible viscosité.*
- \* Une inertie chimique vis-à-vis des extraits et de l'appareillage.*
- \* Une non corrosivité car les ions métalliques décolorent et désodorisent les extraits.*
- \* Une ininflammabilité, non toxicité et stabilité thermique.*
- \* Il doit être caractérisé par une température d'ébullition peu élevée afin de diminuer la durée de la distillation lors de la récupération du solvant.*
- \* Il doit avoir un prix raisonnable.*

*Le choix du solvant approprié est délicat car il n'existe pas de solvant qui satisfasse toutes ces exigences . Aussi le choix du solvant repose sur la considération d'avantages d'importance majeure et sur l'empirisme [22] .*

*Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools ( méthanol, éthanol ), les hydrocarbures (hexane) et les solvants halogénés [35].*

*e/ La durée de l'extraction :*

*La durée d'extraction optimale correspond à un rendement maximal en produits extraits Au-delà de cet instant, l'extrait renferme des composés indésirables [36] :*

*f/ L'hydromodule :*

*L'hydromodule est défini comme étant le rapport entre la masse de matière végétale et le volume de solvant .Plus le volume de solvant augmente, pour une masse de matière végétale constante et plus le rendement est meilleur[36]*

*g/ La température :*

*L'élévation de température favorise l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité de l'huile essentielle. Toutefois, la température opératoire est limitée par les risques d'extraction des produits indésirables et par les risques de dégradation thermique des produits extraits [22].*

*h/ Les extractions successives*

*La totalité des produits aromatiques n'est pas extraite à partir d'un premier contact entre la matière végétale et le solvant. En outre, une partie du solvant chargé est fixée par le végétal. Pour cela, on traite cette charge par du solvant frais et ceci afin d'augmenter le rendement [37].*

*Partie  
Expérimentale*



**INTRODUCTION:**

Notre travail consiste à étudier l'extraction de la cire à partir de l'alfa. Cette étude comporte deux parties. La première s'intéresse au procédé d'extraction. Celui-ci doit permettre d'obtenir un équipement et une récupération aussi complets que possible de l'extrait. Pour cela, nous avons fait varier les paramètres opératoires susceptibles d'influencer le rendement global en cire, à savoir:

-La nature du solvant d'extraction.

-La durée d'extraction.

-L'hydromodule.

La deuxième partie a pour objet l'analyse de la cire obtenue, afin de pouvoir la comparer aux cires végétales qui sont utilisées dans le domaine cosmétique.

La matière végétale, utilisée lors de nos expériences, est constituée de débris d'alfa qui sont rejetés au niveau de l'usine de fabrication du papier de BABA-ALI, au cours des opérations de découpage et de dépoussiérage. En effet, avant de subir les traitements chimiques, l'alfa est envoyé dans la découpeuse où il est réduit en brindilles de 5cm de long, et est soumis à un dépoussiérage par ventilateur. Ces deux opérations sont nécessaires afin d'assurer une meilleure pénétration de la soude dans le végétal, lors de la cuisson. La matière végétale est donc composée par un mélange de fibres et de particules très fines d'alfa, ainsi que par des grains de sable. Cette matière première provient de DJELFA et de TEBESSA.

D'autre part, il faut signaler que l'alfa, avant d'être utilisé pour la fabrication du papier, a été stocké pendant une longue période.





# L'EXTRACTION

## **I- L'EXTRACTION**

### **A- L' extraction au soxhlet**

*Cette extraction est effectuée à l'échelle laboratoire afin de déterminer le rendement en extraits correspondant à l'épuisement total de la matière végétale. Le paramètre opératoire que nous avons fait varier est la nature du solvant d'extraction.*

#### **-Appareillage:**

*L'appareillage de l'extraction au soxhlet est représenté sur la figure n°8.*

#### **Mode opératoire:**

*Le solvant placé dans ce ballon, est porté à ébullition à l'aide d'un chauffe-ballon réglé. Il se condense dans le réfrigérant sous forme de gouttelettes qui traversent la matière végétale contenue dans la cartouche. Le solvant saturé en extraits, retourne dans le ballon à l'aide d'un siphonnage. Ce processus évaporation et condensation du solvant, permet à la matière végétale d'être toujours en contact avec du solvant frais. Après épuisement total de la matière première, l'extrait et le solvant sont recueillis dans le ballon.*

#### **-Purification du solvant:**

*Avant de procéder à l'extraction au soxhlet, il est nécessaire de purifier le solvant car la qualité de l'extrait dépend de la pureté du solvant. Cette purification est obtenue en réalisant une simple distillation atmosphérique (cf figure n°9). Le solvant est placé dans un ballon qui est surmonté par une colonne vigreux de 75cm de longueur, favorisant ainsi le contact entre la phase vapeur ascendante et la phase liquide descendante. Le chauffage est assuré par un chauffe -ballon réglé.*

- 1- Soxhlet
- 2- Cartouche
- 3- Ballon
- 4-Réfrigérant

- 5- Siphon
- 6- Chauffe ballon
- 7- Entrée d'eau
- 8- Sortie d'eau

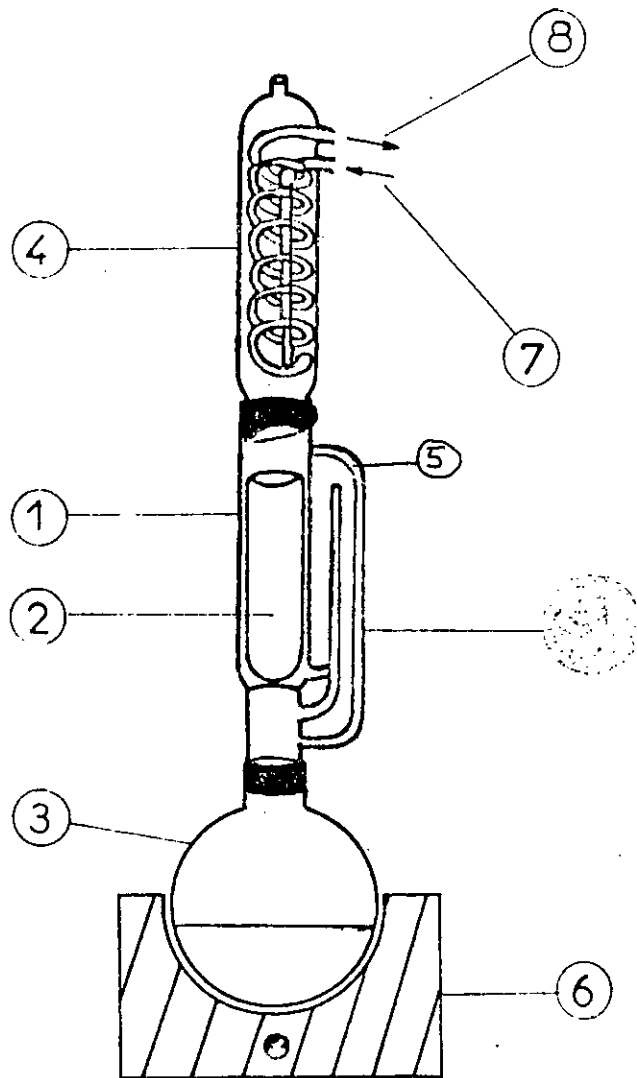


FIGURE 8 : EXTRACTEUR SOXHLET

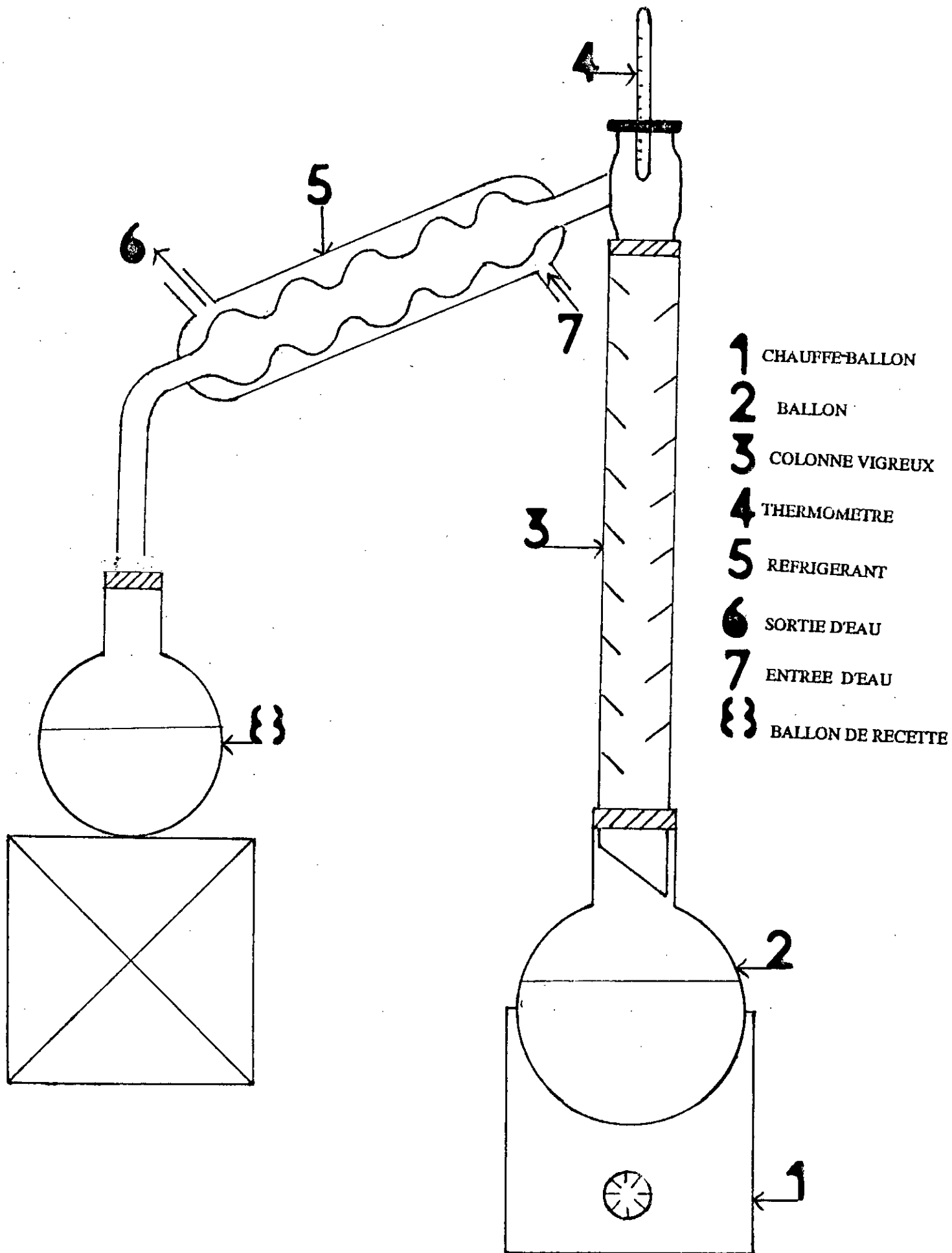


FIGURE 9 : MONTAGE DE PURIFICATION DU SOLVANT

*La température des vapeurs montantes doit être contrôlée à l'aide d'un thermomètre placé à l'extrémité libre de la colonne. Le solvant purifié, condensé par réfrigération, est recueilli dans un ballon de recette.*

*-Séparation extrait-solvant:*

*Cette étape consiste à isoler les extraits du solvant . Le solvant chargé subit une distillation dans le même montage que celui utilisé pour la purification. L'extrait est recueilli après évaporation totale du solvant.*

*Nous avons réalisé plusieurs extractions au soxhlet et ceci afin de choisir le solvant qui nous donne le meilleur rendement en concrète. Les différents solvants que nous avons utilisés sont les suivants:*

*-Le n-hexane.*

*-L'ether de pétrole.*

*-Le dichlorométhane.*

*-L'ether diéthylique.*

*Pour chaque concrète, nous nous sommes intéressés aux propriétés organoleptiques (la couleur, l'aspect, l'odeur), ainsi qu'au rendement.*

*Le rendement global en concrète est calculé par :*

$$R\% = \frac{m}{m_0} \times 100$$

*Avec: m étant la masse de la concrète.*

*m<sub>0</sub> étant la masse de la matière végétale.*

**1) Caractéristiques des solvants utilisés:**

nature du solvant	formule chimique	densité $d_4^{20}$	indice de réfraction $n_D^{20}$	température d'ébullition en (°C)
n-hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,659	1,3750	68
éther de pétrole	---	0,678	1,3803	35-70
dichlorométhane	C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,325	1,424	39
éther diéthylique	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	0,715	1,3519	34

TABLEAU V: Spécifications des solvants utilisés pour l'extraction au soxhlet

**2) Conditions opératoires:**

*Les conditions opératoires sont maintenues identiques pour les différents solvants à savoir:*

*Masse de la matière végétale = 20g.*

*Volume du solvant = 300ml.*

*Durée d'extraction = 3h.*

## 3) Résultats expérimentaux et discussion:

nature du solvant	propriétés organoleptiques			rendement (R%)
	couleur	aspect	odeur	
n-hexane	jaune	graisse	caractéristique de l'alfa	20,08
éther de pétrole	jaune clair	graisse	caractéristique de l'alfa	10,31
dichloro-méthane	verdâtre	graisse	caractéristique de l'alfa	15,16
éther diéthylique	jaune foncé	graisse	caractéristique de l'alfa	15,63

TABLEAU VI: Propriétés organoleptiques et rendements obtenus par les différents solvants d'extraction.

*Remarque:*

*Une extraction au soxhlet a été faite, avec du n-hexane, pour une durée d'extraction de 6h. Le rendement en concrète obtenu est de 18,85%. Nous supposons alors que la matière végétale a été totalement épuisée par le n-hexane au bout de 3h.*

*Les 4 solvants utilisés permettent d'obtenir des concrètes olfactivement très proches de l'odeur du végétal lui-même. Cette odeur est cependant plus persistante dans le cas de l'extraction avec le n-hexane et l'éther de pétrole. Le rendement le plus élevé est obtenu avec le n-hexane, qui est un solvant apolaire très sélectif vis-à-vis des lipides. D'autres part, il satisfait toutes les conditions requises pour son emploi dans l'industrie chimique:*

- *il est stable et ne réagit pas chimiquement avec les constituants à extraire,*
- *il n'est pas miscible à l'eau,*
- *il permet une économie d'énergie car son point d'ébullition ( 68°C) facilite et accélère la séparation extrait-solvant*
- *son coût est abordable.*

*Nous optons donc pour le n-hexane pour extraire la concrète d'alfa.*

### ***B- Les techniques d'extraction de la concrète à partir du n-hexane:***

*Dans le but d'atteindre le rendement en extraits obtenu avec l'extraction par soxhlet, nous réalisons toujours à l'échelle laboratoire, plusieurs procédés d'extraction qui sont:*

- *la macération,*
- *l'extraction avec circulation continue du solvant,*
- *l'extraction avec agitation .*

*Toutes ces opérations sont effectuées à température ambiante afin de minimiser le coût en énergie.*

#### ***1/ La macération à froid:***

*Elle consiste à laisser le matière végétale en contact direct avec le solvant, pour extraire les constituants solubles .*

*Nous réalisons deux séries d'expériences: la première série est faite sur un échantillon brut constitué par un mélange de fibres et de poussières d'alfa, tandis que la deuxième série est effectuée sur un échantillon tamisé.*



*Nous faisons varier la durée d'extraction afin d'étudier son influence sur le rendement en concrète.*

*Une filtration sous vide est nécessaire pour séparer la matière végétale du solvant.*

*Nous utilisons un filtre dont le diamètre des pores est extrêmement petit car les particules fines d'alfa ne sont pas retenues par une filtration simple sur BÜCHNER usuel.*

*Influence du temps de contact sur le rendement en concrète:*

*a/ échantillon brut:*

*Cette série d'expériences est réalisée avec des échantillons d'alfa bruts. Nous faisons varier le temps de contact alfa-solvant en maintenant la masse de végétal et le volume de solvant constant: 10 g pour 100 ml. Les résultats sont portés dans le tableau VII.*

hydromodule	Durée d'extraction (heures)	Rendement (R%)
1g/10 ml	3	3,36
	5	3,60
	12	4,38
	24	4,23
	36	3,41

**TABLEAU VII:** Influence de la durée d'extraction sur le rendement en concrète lors de la macération d'un échantillon brut

*b/ L'échantillon tamisé:*

*l'échantillon est constitué par de la poussière d'alfa puisque le diamètre des particules est inférieur à 200 microns. On maintient les paramètres opératoires constants. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VIII:*

hydromodule	Durée d'extraction (heures)	Rendement (R%)
1g/10 ml	1	3,97
	2	3,93
	3	3,90
	5	4,15
	12	4,68
	24	4,52
	36	3,75

**TABLEAU VIII: Influence de la durée d'extraction sur le rendement en concrète lors de la macération d'un échantillon tamisé**

*c/ interprétation:*

*Dans le cas de la macération à froid, les rendements en concrètes sont très inférieurs à ceux obtenus au moyen de l'extraction par soxhlet. Ce qui signifie que l'opération de macération ne permet pas un épuisement adéquat de la matière végétale. En effet lors de l'extraction dans le soxhlet, le végétal est à chaque instant en contact avec du solvant pur. Le gradient de concentration est élevé et favorise le transfert du végétal vers le solvant et donc un épuisement complet peut être atteint.*

Par contre, lors de la macération en statique, le végétal s'appauvrit et le solvant s'enrichit jusqu'à atteindre un équilibre au-delà duquel il ne peut y avoir de transfert de matière.

D'autre part, pour une même durée d'extraction les rendements obtenus à partir de l'échantillon tamisé sont légèrement supérieurs à ceux obtenus à partir de l'échantillon brut: l'échantillon tamisé libère plus de cire que l'échantillon brut. Effectivement, il a été démontré que le broyage de la matière végétale favorisait le transfert de matière, en augmentant la surface d'échange entre le solvant et le végétal.

De plus, par analogie avec la cire de CARNAUBA, nous supposons que la cire est secrétée à la surface des feuilles de la plante. L'opération de dépoussiérage permet de dépouiller l'alfa de cette cire. Nous supposons par conséquent que les particules de l'échantillon tamisé sont en fait constituées par la cire qui est enrobée par du sable.

Le graphe de la figure n°10 représente la variation du rendement global en extraits en fonction de la durée d'extraction (pour l'échantillon tamisé). L'allure de la courbe est sensiblement la même pour les deux échantillons. L'échange de matière dans le solvant exige un certain temps: pour une durée inférieure à 1 heure la vitesse de transfert est importante, entre 1 heure et 12 heures elle devient faible, au-delà on remarque une légère diminution du rendement. Ceci peut être dû à la résinification de l'extrait dont une partie adhère au végétal et dont on ne peut évaluer la quantité.

Le transfert de l'extrait se déroule en 3 étapes :

la dissolution des substances à extraire au sein des particules par le solvant, la diffusion de la solution vers l'extérieur de la particule et la diffusion de l'extrait

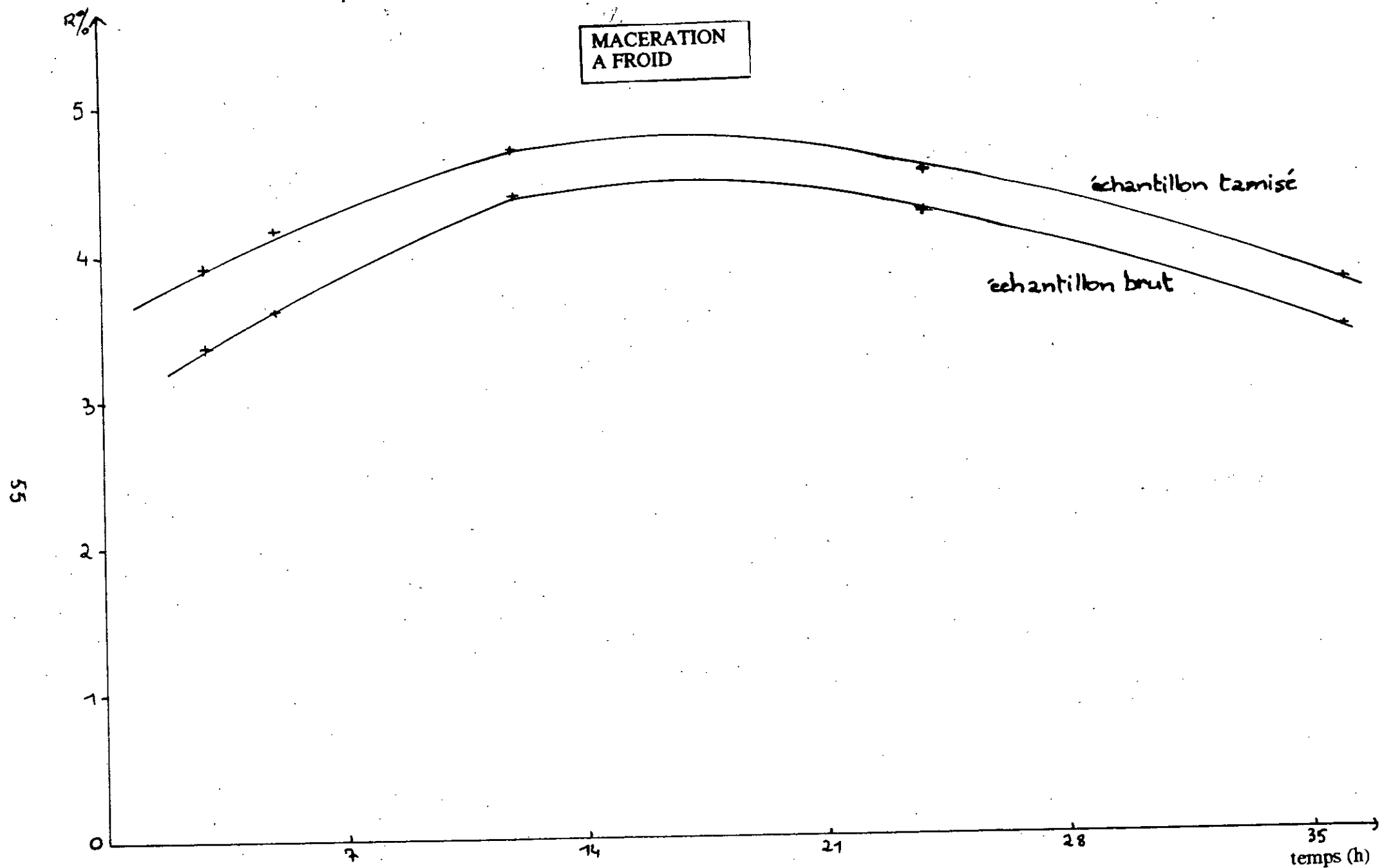


FIGURE 10: Variation du rendement en concrète en fonction de la durée d'extraction pour les échantillons Bruts et Tamisés

contenu dans la solution au contact de la particule vers la masse restante du solvant.

La diffusion de l'extrait à travers les parois des cellules est appelée dialyse [35].

## 2) L'extraction avec circulation continue du solvant:

Dans le but d'améliorer le rendement global en extraits et de permettre ainsi un épuisement total de la matière végétale, nous avons réalisé une extraction avec circulation continue du solvant.

### **-Appareillage:**

Le montage de l'appareillage est représenté sur la figure n° 11 Il est constitué:

\*d'une colonne en verre avec support (diamètre=6cm et longueur=50cm),

\*d'un ballon de 1000l,

\*d'un flexible muni d'un robinet,

\*d'un chauffe-ballon.

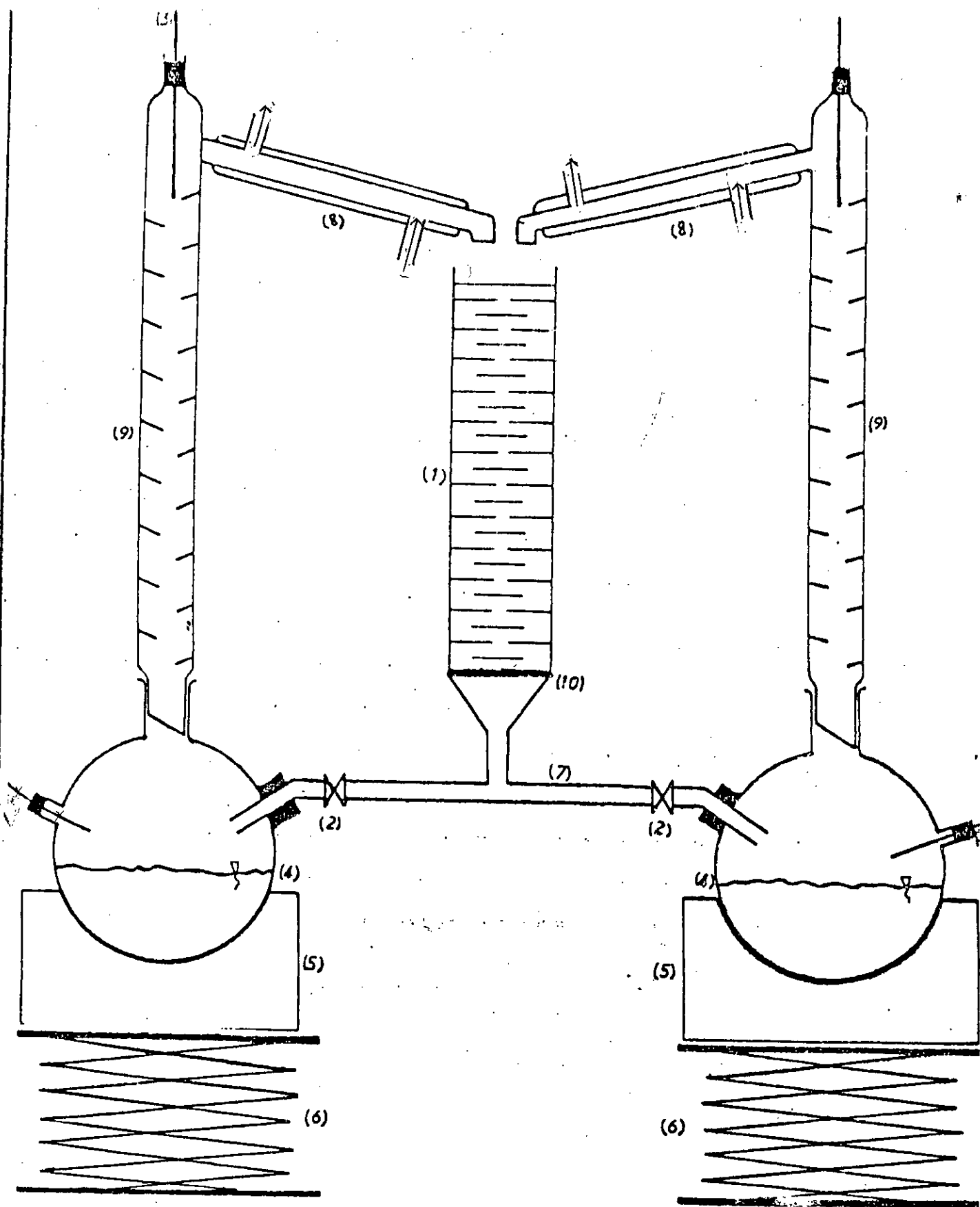
\*d'une colonne vigreux,

\*d'un réfrigérant.

\*d'un élévateur.

### **-Mode opératoire:**

La matière végétale, placée dans la colonne en verre, baigne dans le solvant. Le bas de la colonne est relié au ballon à l'aide d'un flexible muni d'un robinet; afin de prélever des échantillons de solution pour la détermination de l'indice de réfraction. Le solvant contenu dans le ballon est porté à ébullition. La vapeur du solvant, après avoir traversée la colonne vigreux, est condensée dans le réfrigérant ainsi du solvant purifié traversera continuellement la matière végétale en entraînant les substances solubles.



- |                          |                              |
|--------------------------|------------------------------|
| (1) Colonne avec support | (6) Élévateur                |
| (2) Robinet              | (7) Flexible                 |
| (3) Thermomètre          | (8) Réfrigérant              |
| (4) Ballon               | (9) Colonne à vigreux        |
| (5) Chauffe ballon       | (10) Support en verre fritté |

FIGURE 11-APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR  
CIRCULATION CONTINUE DU SOLVANT

**-Conditions opératoires:**

*Masse de la matière végétale = 30g.*

*Diamètre des particules d'alfa: inférieur à 200 $\mu$ .*

*Volume de l'hexane dans la colonne = 200ml.*

*Volume de l'hexane dans le ballon = 200ml.*

**-Résultat et discussion:**

*Nous n'avons pas pu obtenir de résultat car le solvant ne traverse pas la matière végétale à cause d'un problème de colmatage: les particules d'alfa, au contact avec le solvant, se gonflent en emprisonnant la solution initiale de solvant. Le solvant purifié, provenant du réfrigérant, s'accumule alors à la surface de la matière végétale, sans parvenir à la traverser.*

*Cette technique nous confirme le problème de colmatage qui peut avoir lieu lors de la macération. Pour améliorer ce procédé nous suggérons de faire fonctionner l'installation avec une pression réduite.*

**3) L'extraction avec agitation à froid:**

*Afin de remédier au problème de colmatage et d'augmenter la surface d'échange entre la matière végétale et le solvant, nous effectuons des extractions avec agitation dans lesquelles nous faisons varier les deux paramètres importants susceptibles d'influencer le rendement global en extraits, à savoir:*

*-La durée d'extraction.*

*-L'hydromodule*

**-Appareillage:**

*Le procédé d'extraction avec agitation, représente sur la figure n°12, est composé:*

*\*d'une plaque d'agitation,*

*\*d'un barreau magnétique,*

*\*d'un ballon de 500ml ,*

*\*d'un réfrigérant,*

**a) Variation de la durée d'extraction:****-Conditions opératoires:**

*masse de la matière végétale tamisée = 10g,*

*volume de l'hexane = 100 ml,*

*hydromodule = 1g/10ml.*

**-Résultats et discussion:**

*Les résultats expérimentaux obtenus sont portés sur le tableau IX :*

hydromodule	Durée d'extraction (heures)	Rendement (R%)
1g/10 ml	1	7,87
	2	19,34
	3	16,09
	5	12,51
	7	10,93
	16	8,12

**TABLEAU IX:** Influence de la durée d'extraction sur le rendement global en extraits pour une extraction avec agitation



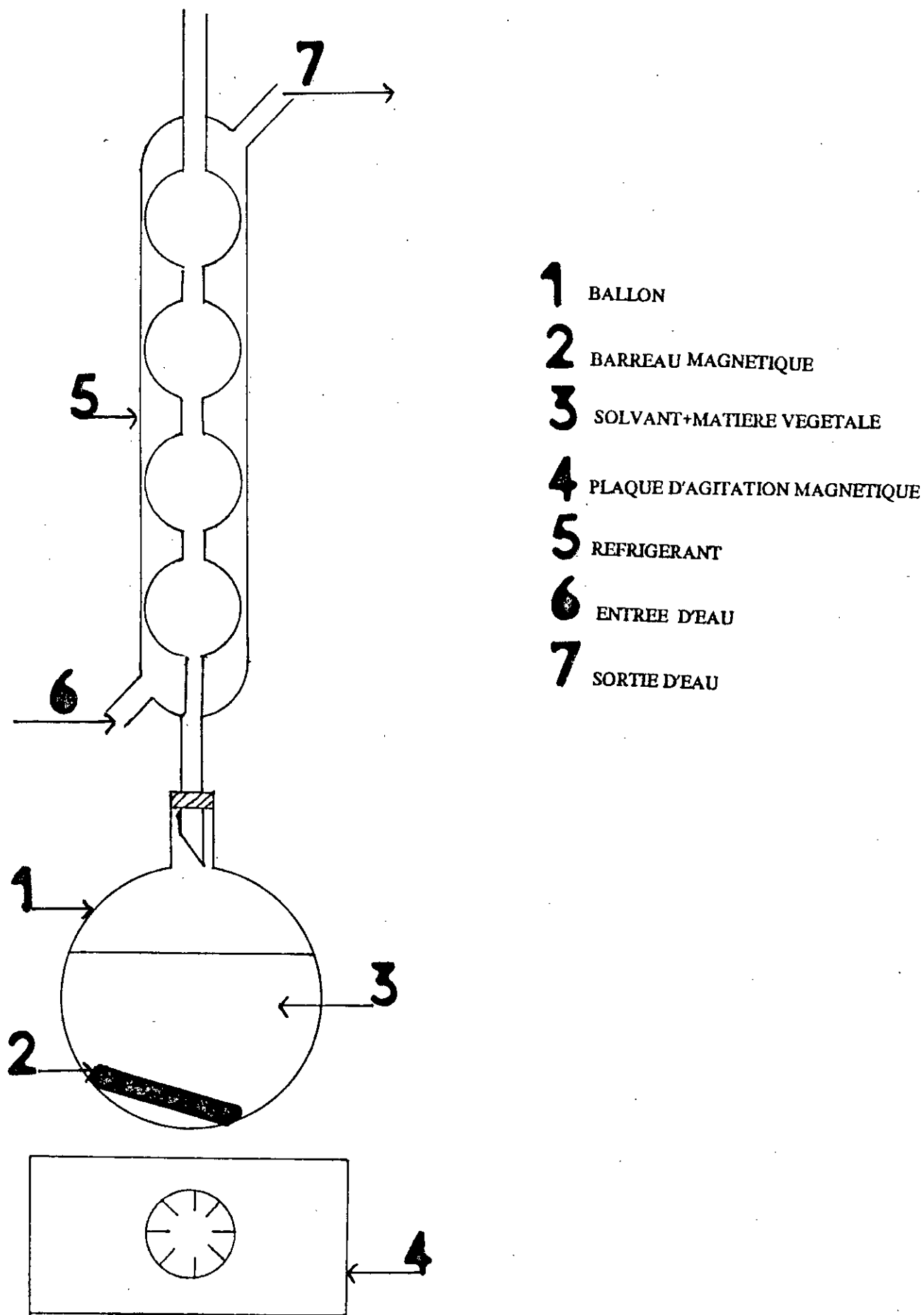


FIGURE 12 : EXTRACTION AVEC AGITATION

Les rendements en concrète, obtenus par extraction avec agitation sont largement supérieurs à ceux réalisés par la macération. Pour une durée d'extraction de 2h, le rendement est de 19,34%. Cette valeur est proche de celle obtenue par l'extraction au soxhlet. Ce qui signifie que l'agitation a permis d'atteindre un équilibre rapidement, mais elle favorise également la résinification de l'extrait rapidement puisque sa chute est progressive et continue. Cette technique facilite le processus de transfert de matière, en augmentant la surface de contact entre le végétal et le solvant, mais il faut cependant arrêter <sup>le procédé</sup> l'agitation après 2h d'extraction.

#### b) Variation de l'hydromodule:

Pour étudier l'influence de l'hydromodule sur le rendement, deux séries d'expériences sont réalisées, tout en gardant la masse de la matière végétale constante (10g), pour deux temps de contact: 1h et 2h.

- Pour un temps de contact de 1heure, les résultats sont portés dans le tableau X:

Le rendement maximal en concrète est obtenu pour un hydromodule égal à 1g/10ml. Au-delà de cette valeur, le rendement diminue légèrement puis demeure sensiblement constant.

- Pour une durée d'extraction de 2 heures, les résultats sont regroupés dans le tableau XI

Volume d'hexane (ml)	hydromodule (g/ml)	Rendement (R%)
60	1/6	5,31
100	1/10	7,87
140	1/14	7,11
180	1/18	6,65
220	1/22	6,93

TABLEAU X: Variation du rendement en fonction de l'hydromodule pour un temps de contact de 1 heure

Volume d'hexane (ml)	hydromodule (g/ml)	Rendement (R%)
50	1/5	6,33
100	1/10	19,34
150	1/15	16,54
200	1/20	12,92
400	1/40	11,47

TABLEAU XI: Variation du rendement en fonction de l'hydromodule pour un temps de contact de 2 heures

Un hydromodule égal à 1g/10ml est nécessaire afin d'obtenir un maximum d'extraits car le rendement diminue lorsque le volume de solvant augmente. Cela peut être expliqué par le fait qu'une partie du solvant (entre 20 et 30ml), contenant aussi des substances extraites, a été retenue par le végétal. Pour remédier à ce problème, il aurait fallu, après l'extraction, laver la matière par du solvant frais.

#### **4) Conclusion:**

D'après les résultats expérimentaux obtenus, l'extraction de la concrète d'alfa est optimale si elle est accomplie dans les conditions opératoires suivantes:

\* technique d'extraction: agitation à froid.

\* nature du solvant: n- hexane.

\* durée d'extraction: 2 heures.

\* hydromodule: 1g/10ml.

\* diamètres des particules d'alfa: inférieurs à 200 microns.

Dans ces conditions, le rendement en concrète est de 19,34%.

Afin de vérifier nos résultats, nous avons réalisé une extraction à une échelle plus grande, avec un lot d'alfa différent de celui qui a été utilisé dans les expériences précédentes.

#### **Essai à une échelle plus grande:**

##### **-Appareillage:**

Cette agitation a été faite dans un mini-réacteur dont les caractéristiques sont:

*\*dimensions du réacteur:*

*diamètre: 10,5cm,*

*hauteur: 19 cm.*

*\*dimensions de l'agitateur:*

*diamètre de la pale: 7cm.*

*hauteur de la pale: 7cm.*

*Un moteur d'agitation assure une agitation mécanique. L'agitation est moyenne, de telle manière à ce que toutes les particules d'alfa soient en suspension dans le solvant.*

*-Conditions opératoires:*

*masse de la matière végétale: 80g.*

*volume du solvant: 800ml.*

*hydromodule: 1g/ 10ml.*

*Diamètres des particules: inférieurs à 200 $\mu$ .*

*Le rendement en concrète est de 10,73%, soit une différence de 8,6% par rapport à celui obtenu à l'échelle laboratoire. Les rendements en extraits sont toujours plus faibles à l'échelle industrielle car les pertes en solvant ne sont pas négligeables.*

*D'autre part, il faut signaler que la matière végétale retient toujours une certaine quantité de solvant. Dans notre cas, 200 ml d'hexane ont été absorbés par la matière végétale.*

*Pour améliorer le rendement, il aurait fallu effectuer des extractions successives c'est-à-dire laver la matière végétale par du solvant frais afin de récupérer le solvant qui a été retenu.*

*En outre, la matière première utilisée lors de nos expériences provient d'un déchet d'alfa que nous devons valoriser. La répartition de la cire au sein de ce résidu n'est pas uniforme: certains échantillons peuvent être plus riches en cire que d'autres. Nous ne pouvons donc pas parler d'une cinétique d'extraction.*

*Conclusion:*

*L'épuisement total de ce résidu est réalisé en deux heures, tout en gardant un hydromodule de 1g/10ml.*

### **C- La récupération de la cire :**

*La récupération de la cire à partir de la concrète brute se fait en plusieurs étapes:*

#### **1ère étape: extraction alcoolique:**

*la concrète est dissoute dans l'alcool éthylique au bain marie. Cette dissolution est facilitée par une agitation ( agitation manuelle ).*

#### **2ème étape: filtration:**

*Après refroidissement, la solution alcoolique est filtrée car la cire commence à cristalliser à température ambiante. Cette étape permet la récupération d'une grande partie de la cire.*

#### **3ème étape: glaçage et filtration:**

*Pour éliminer les traces de cire restantes, nous effectuons une série de glaçage suivi d'une filtration.*

*La solution alcoolique est refroidie à  $-15^{\circ}\text{C}$  pendant 30 mn. En moyenne 6 glaçages et filtrations sont nécessaires pour récupérer la totalité des cires.*

*Dans le but d'obtenir un rendement en cire maximal, nous avons fait varier la quantité d'alcool éthylique nécessaire à la dissolution de la concrète . Les résultats sont portés dans le tableau XII .*

masse d'alcool (g)	rapport (g/g)	rendement (%)
5	1/5	90,50
10	1/10	95,60
20	1/20	98,95
50	1/50	92,78
100	1/100	86,50

TABLEAU XII: Variation du rendement en cire en fonction de la quantité d'alcool

*En vue des résultats obtenus, nous pouvons dire que la concrète d'alfa ne contient que de la cire. Le lavage à l'alcool ne sert qu'à enlever les colorants naturels. Le meilleur rendement est obtenu en utilisant 20 g d'alcool.*

***Caractéristiques de la cire d'alfa:***

*Elle est de couleur blanche et est friable. Elle est soluble dans les solvants aliphatiques et dans l'alcool.*

***Remarque:***

*Dans le but de minimiser le coût de cette cire en éliminant l'opération de lavage à l'alcool, nous avons réalisé des extractions à l'alcool.*

***Les conditions opératoires sont les suivantes:***

*masse d'alfa: 10 g*

*durée d'extraction: 2h.*

*Pour un volume d'alcool égal à 100 ml le rendement en concrète est de 6,67% et pour*



*un volume de 50 ml, il est égal à 6,13%. La concrète, de couleur marron, possède une odeur désagréable. En effet, l'éthanol réagit avec les molécules odorantes et la formation de divers éthanolates dénature l'odeur du produit obtenu.*

*L'hexane reste donc le solvant privilégié pour l'extraction de la concrète d'alfa.*



**ANALYSE**

## **II- L'ANALYSE:**

*Afin d'étudier la composition chimique de la cire d'alfa, nous nous sommes basés sur les méthodes d'analyse relatives aux corps gras.*

*Cette étude analytique regroupe les parties suivantes:*

*-détermination des propriétés physico-chimiques:*

*.point de fusion,*

*.indice de saponification,*

*.indice d'iode,*

*.humidité,*

*.teneur en insaponifiables.*

*-analyse qualitative par spectroscopie infra-rouge et ultra-violette(UV).*

*-chromatographie en phase gazeuse.*

*-chromatographie sur couches minces.*

### **1) Propriétés physico-chimiques de la cire d'alfa:**

*Les caractéristiques physico-chimiques de la cire d'alfa ont été déterminées après plusieurs tâtonnements.*

*En effet, nous ne possédions pas les quantités suffisantes de cire exigées par les normes.*

*Nous avons alors diminué à chaque fois la quantité de cire et augmenté le volume de solvant (et ceci afin de favoriser sa solubilité), ainsi que la durée du chauffage et d'agitation.*

*Mais le mécanisme énoncé par les normes est resté identique. Donc les modes opératoires, qui ont été formulés dans la partie théorique, sont propres à la cire d'alfa.*

De plus, afin de comparer cette cire à la cire de CARNAUBA, nous avons calculé les propriétés physico-chimiques de cette cire dans les mêmes conditions opératoires. LES caractéristiques physico-chimiques des cires d'alfa et de CARNAUBA sont regroupées dans le tableau XIII :

caractéristiques physico-chimiques	cire d'alfa	cire de CARNAUBA
point de fusion (°C)	65-68	85
indice d'acide	7-8	9
indice de saponification	78-80	80
indice d'iode	7-14	11
humidité (%)	4	-
insaponifiables (%)	89,5	54,5

TABLEAU XIII. Propriétés physico-chimiques de la cire d'alfa et de la cire de CARNAUBA qui a été utilisée lors de nos analyses

#### **Discussion:**

Les valeurs expérimentales des propriétés physico-chimiques de la cire de CARNAUBA concordent avec celles qui sont données par la théorie. Les modes opératoires restent valables pour la cire d'alfa .

D'autrepart, nous remarquons que les caractéristiques physico-chimiques de la cire d'alfa sont très proches de celles de la cire de CARNAUBA.

La valeur du point de fusion de la cire d'alfa est élevée (65-68 °C). Ce qui est très

*interessant. car les cires végétales les plus recherchées et utilisées doivent posséder un haut point de fusion.*

*La cire de CARNAUBA dont le point de fusion est de 85°C est employée comme adjuvant d'autres cires afin d'augmenter leurs points de fusion.*

*La valeur de l'indice de saponification des deux cires est faible, ce qui nous permet de dire que les chaînes des acides gras sont longues. Plus les chaînes sont courtes, plus elles sont nombreuses et plus l'indice de saponification est élevé. En effet la cire de CARNAUBA contient des acides gras allant de  $C_{20}$  à  $C_{30}$ .*

*L'indice d'iode est faible, ce qui signifie que la cire d'alfa renferme des constituants ayant peu de doubles liaisons, car plus l'insaturation est grande et plus l'indice d'iode est élevé.*

## ***2/ Analyse qualitative par spectroscopie infra-rouge:***

### ***a- Principe [18]:***

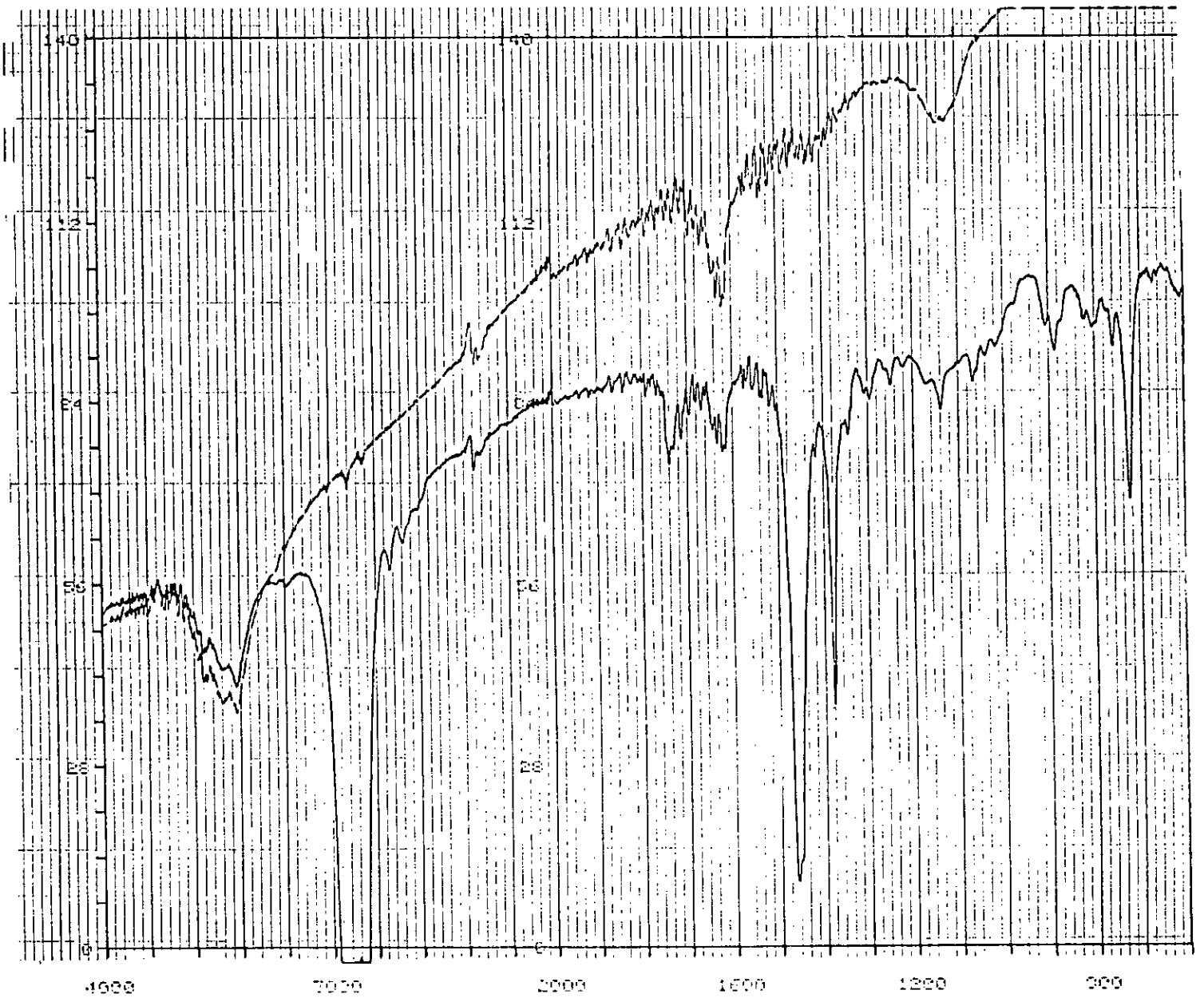
*Les spectres infra-rouges sont utilisés pour l'identification des groupes fonctionnels.*

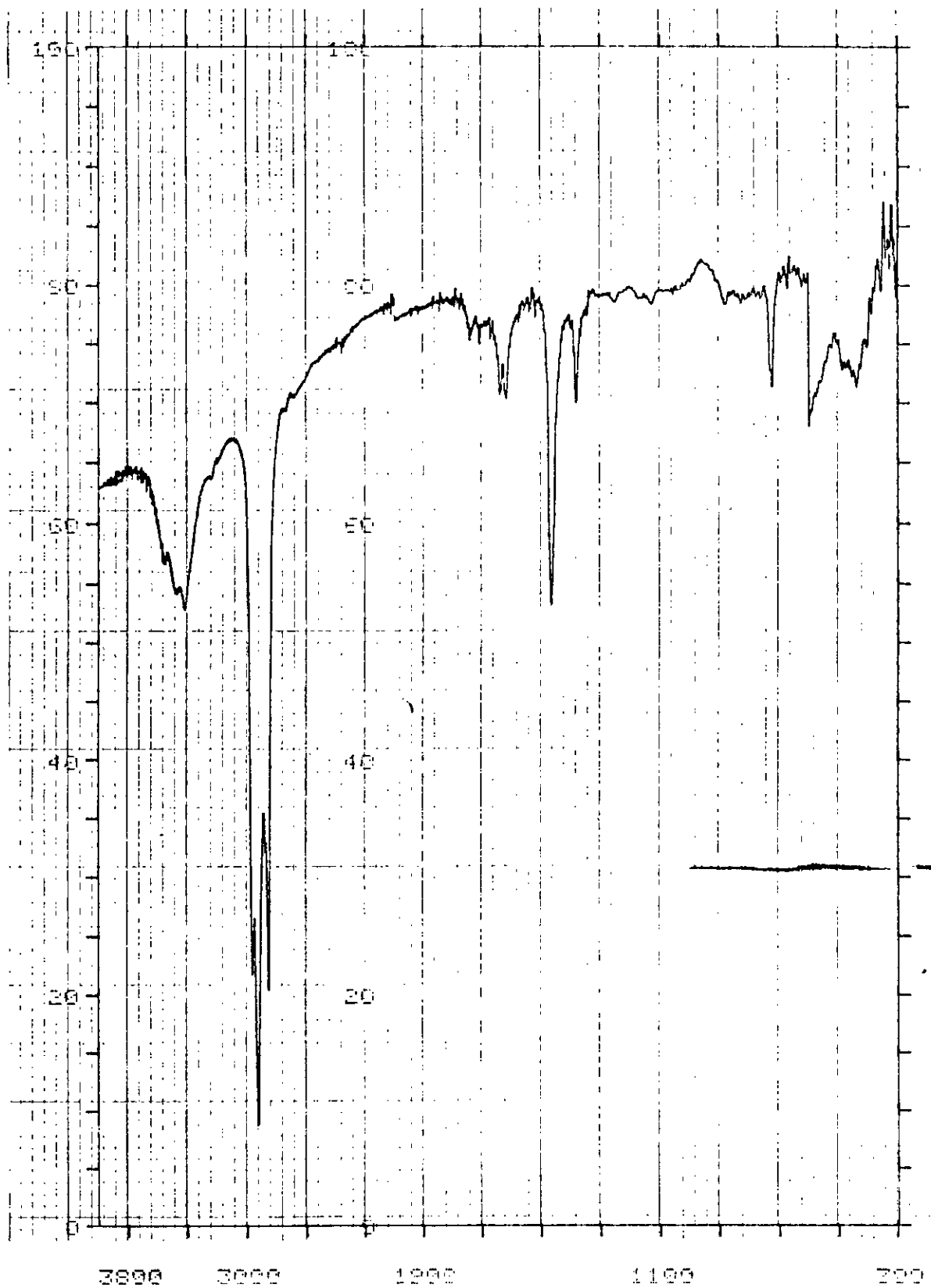
*L'absorption dans l'infra-rouge a pour origine une vibration ou une rotation des atomes constituant la molécule organique, et à ces vibrations correspondent des bandes d'absorption. L'interprétation d'un spectre infra-rouge consiste à attribuer à chaque absorption d'énergie la présence de groupes fonctionnels.*

*Nous avons effectué deux spectres infra-rouges pour analyser les principaux groupes fonctionnels présents dans la cire d'alfa et la cire de CARNAUBA.*

*Les deux échantillons ont été dissous dans de l'hexane et une goutte de la solution a été déposée sur une pastille KBr. Ainsi le spectre du film très fin d'extrait sur la pastille a été enregistré.*

SPECTRE IR DE LA CIRE D'ALFA





SPECTRE IR DE LA CIRE DE CARNAUBA

### **b. Interprétation des spectres infra-rouges:**

*Le spectre infra-rouge de la cire d'alfa présente deux parties:*

*une partie caractéristique des molécules présentes dans la cire et une partie caractérisant les groupements fonctionnels de ces molécules.*

*-A partir de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , le spectre indique l'empreinte digitale d'un mélange ( FINGER PRINT). C'est une partie du spectre délicate à exploiter car toutes les molécules présentes dans le mélange se manifestent en même temps .*

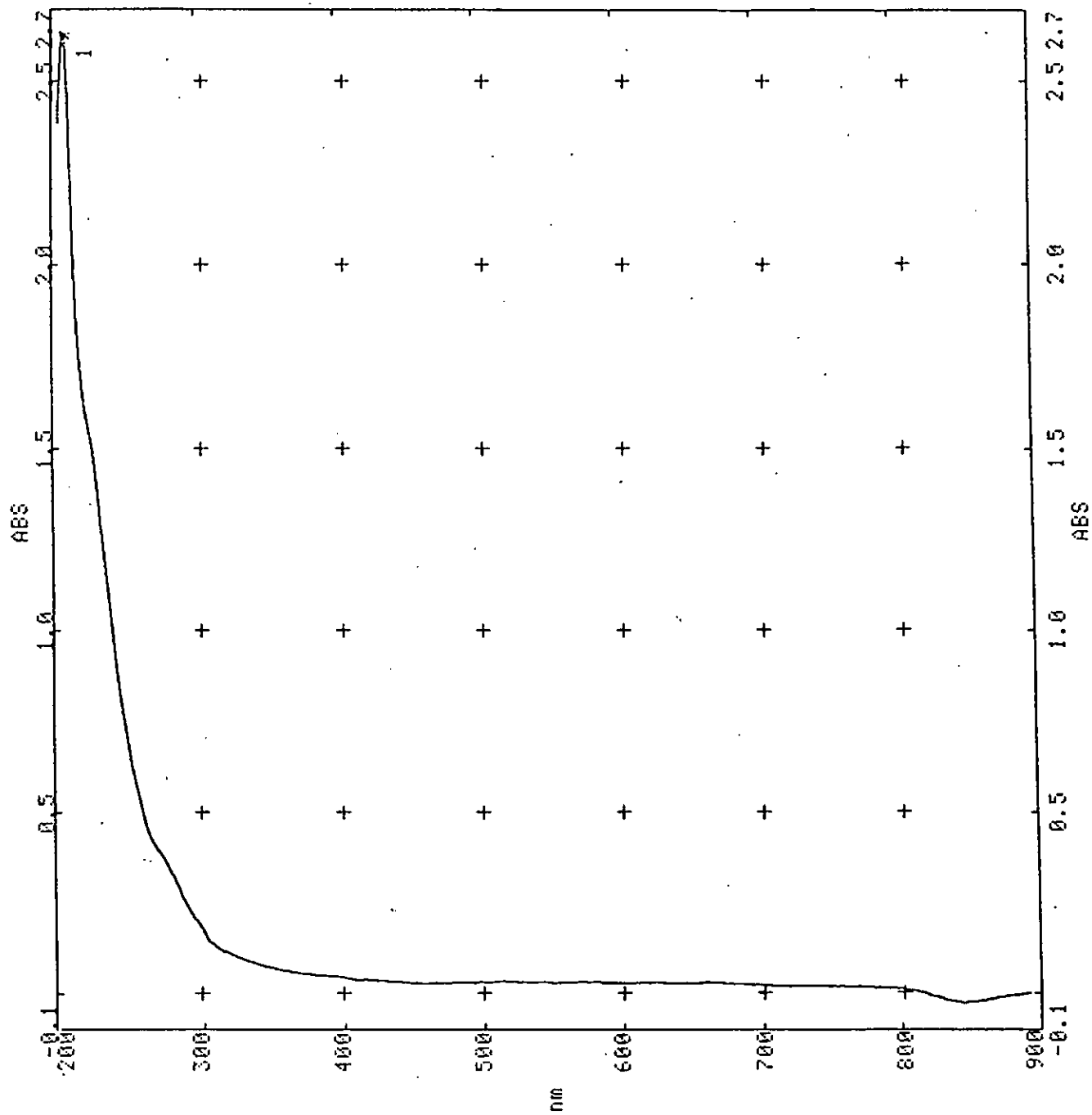
*- Au delà de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , les absorptions intenses sont plus restreintes et peuvent en général être attribuées à des liaisons ou groupes atomiques particuliers (groupes fonctionnels ). Par référence aux chromatogrammes des cires végétales [41] sur lesquelles apparaissent de façon distinctes les hydrocarbures, les alcools gras ainsi que les esters, il est aisé de faire une corrélation avec le spectre infra-rouge. Les groupements fonctionnels présents dans ces molécules vont chacun se manifester à une longueur d'onde qui leur est spécifique .*

*Dans l'intervalle du spectre allant de  $3400$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  les absorptions seraient probablement dues aux hydroxyles des alcools et acides gras présents ( vibrations d'élongation ). L'absorption au voisinage de  $2918\text{ cm}^{-1}$  est due aux groupements méthyl et éthyl présents en quantités importantes dans la cire (vibrations d'élongation ).*

*Les absorptions dans la zone allant de  $1709$  à  $1711\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation du groupement carbonyle des fonctions acide et ester.*

*Il y a lieu de signaler que le relevé infra-rouge de la cire d'alfa présente de grandes similitudes avec celui de la cire de CARNAUBA.*





SPECTRE UV DE LA CIRE D'ALFA

### *3/ Analyse qualitative par spectroscopie UV:*

#### *a- Principe [18]:*

*L'absorption de la lumière ultra-violette par une molécule organique conduit à des transitions électroniques entre des états d'énergie stables et des états d'énergie excités. La longueur d'onde de cette absorption est caractéristique des groupements fonctionnels responsables de ces transitions.*

*L'absorption de lumière UV est aussi liée à la présence de doubles liaisons dans la molécule étudiée; qu'il s'agisse de double liaison carbone-carbone ou de double liaison carbone oxygène.*

*L'analyse a été faite sur de la cire d'alfa qui a été dissoute dans l'hexane.*

#### *b- Interprétation du spectre UV/visible:*

*Dans la zone dégagée du spectre on n'observe pas d'absorption, il n'y a donc pas de centre insaturé multiple. Dans la zone allant de 200 à 300 nm, l'absorption est due aux doubles liaisons isolées qui peuvent être présentes dans la cire. Les groupements carbonyles isolés absorbent également dans cette plage de longueurs d'onde. Le pic d'absorption observé est dû aux groupements carbonyles (des acides gras et des esters).*

### *4/ Chromatographie en phase gazeuse:*

#### *Principe:*

*La chromatographie en phase gazeuse utilise une phase mobile gazeuse. Les échanges ont lieu entre un gaz vecteur et une phase stationnaire qui sert de support à un liquide qui l'imprègne et qui constitue la véritable phase fixe. Les constituants du mélange à séparer se partagent entre le gaz vecteur et le liquide dans lequel ils se dissolvent au*

niveau de chaque grain et l'on a donc dans ce cas une résolution basée sur l'équilibre de partage liquide-gaz.

Il existe aussi des équilibres d'adsorption gaz-solide: la phase fixe est alors un solide poreux tel que l'alumine ou le charbon <sup>actif</sup> [38]. Un chromatographe comporte :

- une chambre d'injection dans laquelle le mélange à analyser est vaporisé,
- une colonne contenant la phase stationnaire à travers laquelle circule le gaz vecteur,
- un détecteur permettant la détection des produits à la sortie des colonnes. Celui-ci fonctionne suivant un principe physique bien déterminé.

Le mélange à analyser est entraîné à travers la phase stationnaire par le gaz vecteur.

La vitesse de déplacement de chacun des constituants du mélange étant différentes, ils arrivent dans le détecteur l'un après l'autre. Ce dernier envoie vers l'enregistreur un signal constant correspondant à la ligne de base et le passage d'un composé modifie ce signal qui se traduit par l'enregistrement d'un pic [ 39 ].

Le temps de rétention qui est le temps écoulé depuis l'injection jusqu'à la détection du composé, représente une grandeur propre à ce composé, permettant ainsi son identification à la seule condition que celui-ci soit analysé dans les mêmes conditions opératoires [40].

#### a) Chromatographie à la haute température : analyse de la cire [41]

Les cires qui sont constituées par des mélanges d'hydrocarbures, d'alcools aliphatiques, de monoesters à longue chaîne, d'acides gras libres et de glycérides, peuvent être analysées directement par chromatographie gaz-liquide à haute température .

L'emploi d'une programmation linéaire de température de 150 à 360°C permet

*d'obtenir des pics symétriques pour des hydrocarbure  $C_8$  à  $C_{60}$ , pour les alcools jusqu'à 50 atomes de carbone, pour les esters et pour les glycérides dont le total des atomes de carbone des acides gras qui les constituent est compris entre 16 et 60 atomes . Le conditions opératoires sont les suivantes :*

*\* détecteur à ionisation de flamme,*

*\* colonne en acier inoxydable*

*longueur: 0,50 m*

*\* phase stationnaire: 2% [OV 17 ( phase apolaire )]*  
*SE 30 (capillaire)*

*\* support: gas chrom Q 80-100 mesh*

*\* température: four: 150 à 300° C avec une programmation de 2 ° C par minute*

*injecteur: 380 °C*

*détecteur: 380°C*

*\* débit: air: 300ml / mn*

*hydrogène: 25 ml / mn*

*azote: 20 ml /mn à 150 ° C*

*\* quantité injectée:*

*0,2µl par solution à 10% (dans le chloroforme)*

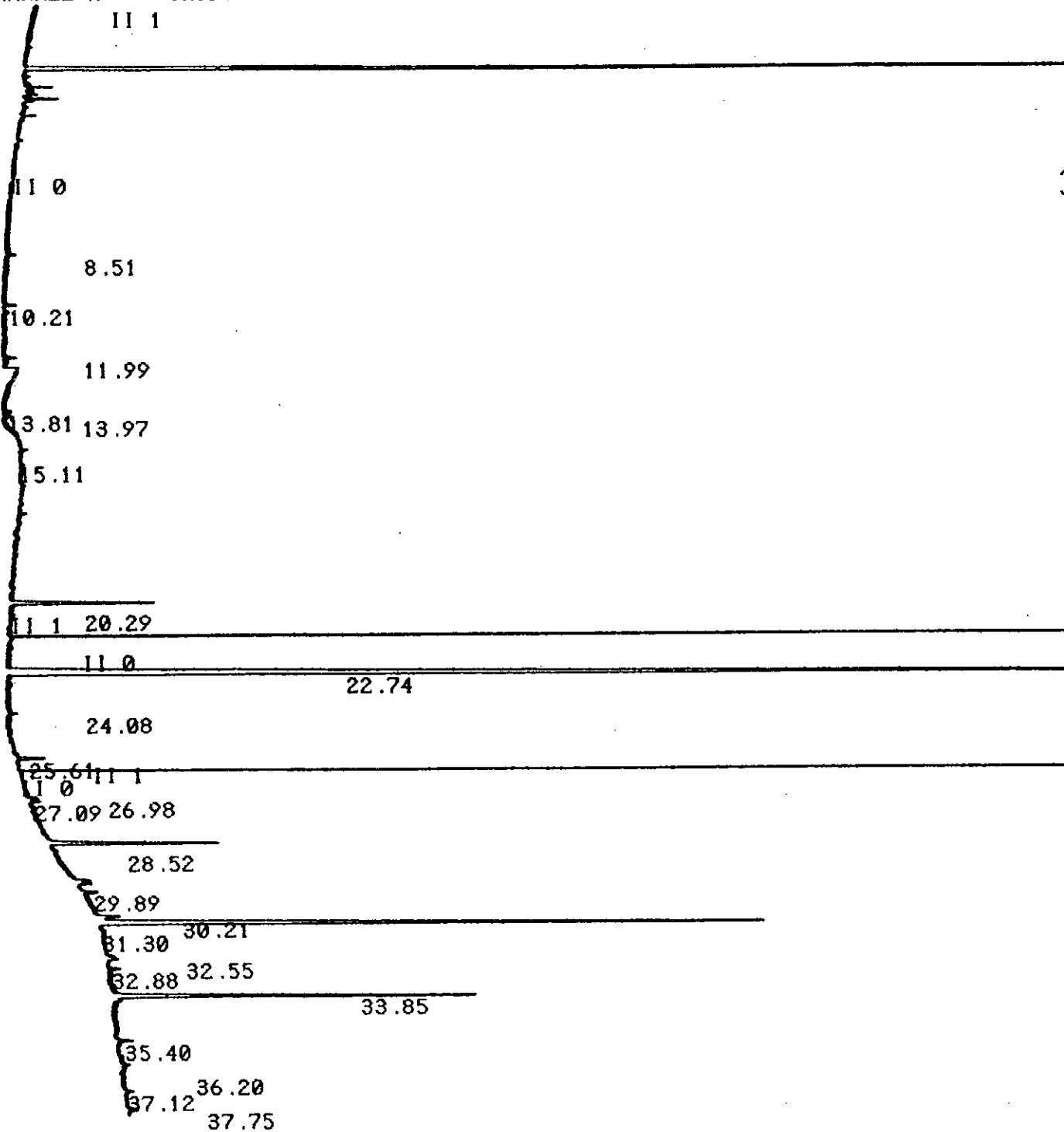
*\* vitesse du papier: 0,5 cm / mn*

*Dans ces conditions, les hydrocarbures et les alcools gras sont élués à des températures comprises entre 160 et 300 °C, les esters à longues chaînes entre 200 et 300°C et les glycérides à partir d'une température de 250°C.*

ECHANT CIRES ALPHA INJECT 01UL AT=2

PROGRAM TC 150C-----350C

CHANNEL A INJECT 06/26/94 15:18:29 REPLAYED FROM BIN # 4



328

06/26/94 15:18:29

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5 BIN 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA BC
1	0.112	8.51	81 01
2	0.201	10.21	145 01
3	0.185	11.99	133 01
4	0.115	13.81	83 01
5	0.16	13.97	115 01
6	17.661	15.11	12718 02
7	3.129	20.29	2253 03
8	40.217	22.74	28961 01
9	0.144	24.08	104 01
10	0.55	25.61	396 01
11	0.186	26.98	134 02
12	0.199	27.09	143 03
13	3.941	28.52	2838 02
14	2.202	29.89	1586 02
15	2.068	30.21	1489 02
16	19.219	31.3	13840 03
17	0.283	32.55	204 01
18	0.232	32.88	167 01
19	8.025	33.85	5779 01
20	0.311	35.4	224 01
21	0.555	36.2	400 01
22	0.133	37.12	96 01
23	0.169	37.75	122 01

TOTAL 100. 72011

*b. Chromatographie en phase gazeuse classique :*

*Analyse des acides gras: les acides gras ne sont pas élués par la méthode précédente (chromatographie en phase gazeuse à haute température). Pour pouvoir être analysés, ils doivent être transformés en esters méthyliques. En effet, ceux-ci, ayant une température d'ébullition inférieure à celle des acides gras, il est facile de les évaporer sans risque de détérioration de la colonne.*

*La méthode usuelle de transformation des acides gras en esters méthyliques est:*

*- l'estérification par le méthanol en présence de trifluorure de bore [18].*

*Mais celle-ci n'est pas applicable à la cire d'alfa car elle est utilisée pour estérifier de très faibles concentrations en acides gras.*

*La méthode de remplacement utilisée pour transformer les acides gras de la cire d'alfa en esters méthyliques est basée sur la norme N F T 60 233. Le mécanisme est le même mais les quantités de cire et de réactifs sont différentes. Celles-ci ont été déterminées par plusieurs essais.*

*- Mode opératoire:*

*On introduit dans un ballon de 100 ml 0,35 g de cire auxquels on ajoute 5 ml d'une solution de potasse méthanolique 1N. Le mélange est porté à ébullition pendant 1 heure et ceci sous agitation et sous réfrigération. Après avoir versé 20 ml d'eau salée par le réfrigérant, le mélange est transversé dans une ampoule à décanter. On rince le ballon avec 20 ml de chloroforme et on les verse dans l'ampoule à décanter. Les esters méthyliques se rassemblent dans la phase organique ( phase inférieure pour le chloroforme). la phase organique est recueillie dans une seconde ampoule et est lavée*

deux fois avec 20 ml d'eau salée après décantation, on évapore la presque totalité du solvant.

Pour vérifier que l'estérification est complète on dissout deux gouttes d'esters dans 1 ml de méthanol. la solution doit être limpide et ne pas présenter de globules.

- conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse:

appareil: PYE UNICAM série 304,

détecteur à ionisation de flamme

colonne en acier inoxydable

phase stationnaire: CARBOWAX 20M

température: four 80 °C à 220°C avec une programmation de 4°C par minute

injecteur: 280°C

détecteur: 280°C

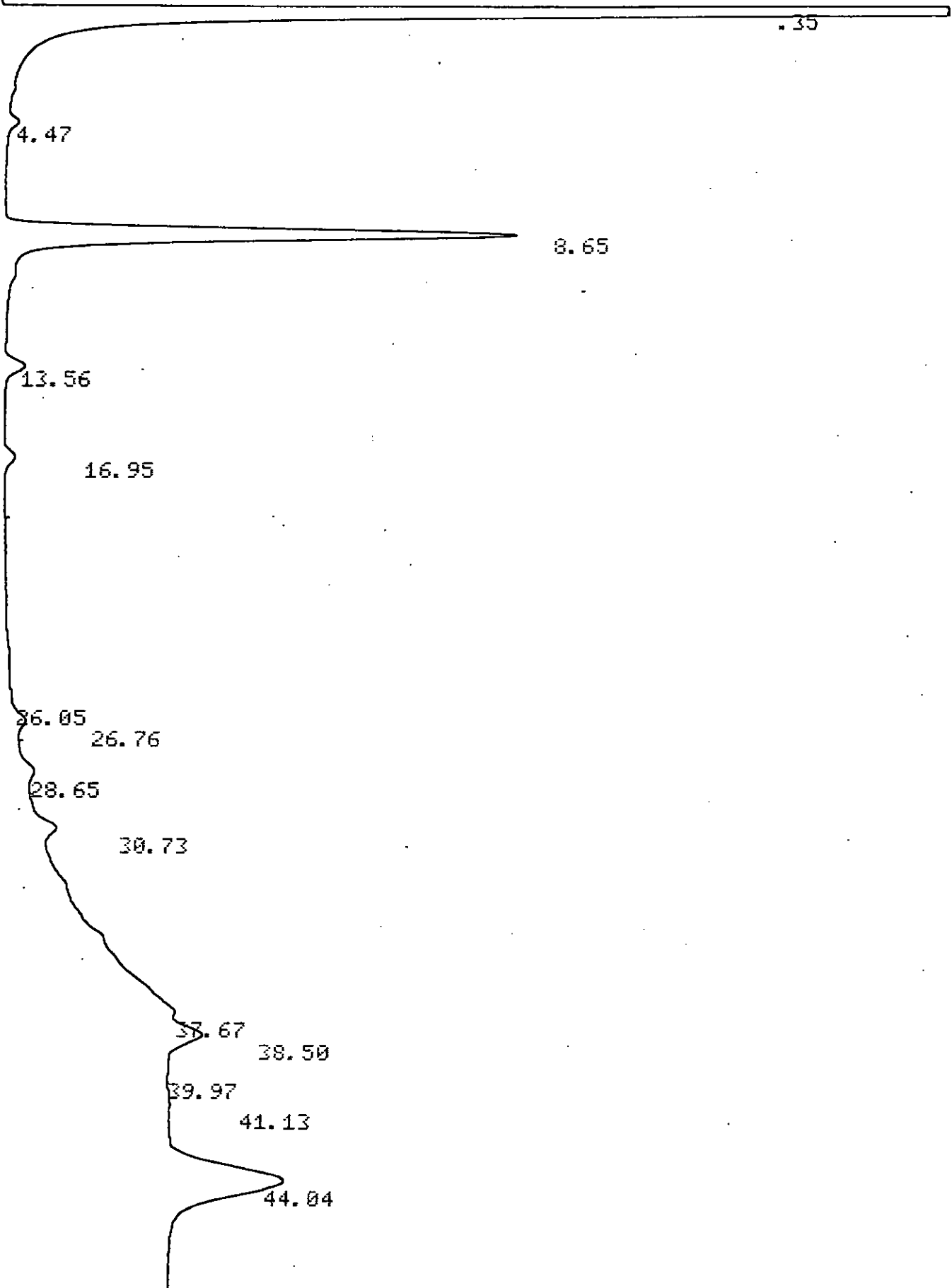
débit: air : 300 ml/min

hydrogène : 30 ml/min

azote: 20 ml/min à 180°C

injection: quantité injectée : 0.5  $\mu$ l ( solution à 10% dans l'heptane ).





**Résultats:**

*Les esters méthyliques présents dans l'échantillon sont les suivantes:*

<i>Composés</i>	<i>Pourcentages du pic %</i>
$C < 10$	0.395
$C_{10}$	24.20
$C_{12}$	0.90
$C_{14}$	0.548
$C_{17}$	0.532
$C_{18}^0$	0.451
$C_{19}^0$	0.855
$C_{22}^0$	19.706
$C_{22}^1$	13.467
<i>composé non identifié</i>	4.566
$C_{24}^0$	4.815
$C > 24$	29.467

*Deux pics n'ont pas pu être identifiés car nous ne possédions pas les étalons nécessaires. Les autres esters n'ont pas pu être élués car la température n'était pas suffisante.*

### *5/ Chromatographie sur couches minces:*

#### *analyse des insaponifiables [ 18]:*

*Dans le but d'analyser la composition des insaponifiables, on réalise une chromatographie sur couches minces.*

#### *- Principe:*

*Le principe de la chromatographie sur plaque est le même que la chromatographie sur colonne. La colonne est remplacée par une couche mince d'adsorbants. Les adsorbants utilisés dans l'analyse des insaponifiables sont fortement polaires : gel de silice, alumine. Les constituants des insaponifiables peuvent être classés par ordre de polarité croissante de la façon suivante :*

*\* hydrocarbures saturés*

*\* hydrocarbures insaturés*

*\* carotènes*

*\* triglycérides*

*\* tocophérols ( vitamine E)*

*\* alcools aliphatiques*

*\* stérols.*

*Les positions des différents constituants des insaponifiables sont repérés à l'aide du Rf (rapport de leur déplacement depuis la ligne de départ à celui du front du solvant). Le Rf est donc une caractéristique qualitative du corps constituant la tâche.*

*Les différents constituants des insaponifiables auront un Rf d'autant plus grand qu'ils seront moins polaires.*

*Lorsqu'un solvant élue un corps en chromatographie sur colonne, il le fera monter avec le front du solvant en chromatographie sur plaque. Par exemple, les hydrocarbures monteront avec le front du solvant utilisé pour développer le chromatogramme.*

*- Conditions opératoires:*

*\* phase stationnaire : gel de silice*

*\* le solvant de migration: chloroforme*

*\* les étalons:  $\alpha$ -tocophérol*

*cholestérol*

*\* durée du développement = 1 heure.*

**Résultats:**

*Révélation de la plaque:*

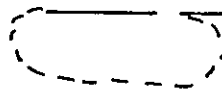
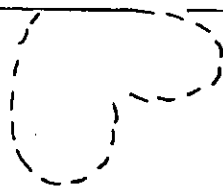
*Après développement, la plaque chromatographique est révélée. La révélation permet l'utilisation de la chromatographie comme méthode d'analyse qualitative. Elle a été faite à l'aide de la pulvérisation sur la plaque, d'une solution diluée de dichlorofluoresceine dans l'alcool. Ce qui a permis un changement de couleur entre l'adsorbant pur et l'adsorbant contenant les constituants que l'on cherche à révéler. Les tâches ont été observées en lumière ultra-violette.*

*Les tâches ainsi observées ont confirmé la présence des familles suivantes:*

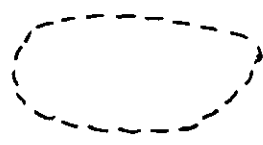
*\* hydrocarbures saturés et insaturés*

*\* alcools aliphatiques*

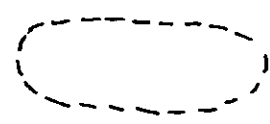
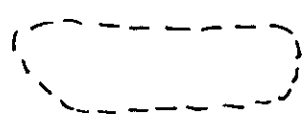
*\* stérols*



hydrocarbures  
saturés et insaturés



alcools aliphatiques



stéroïdes

cholesterol



insaponifiables

$\alpha$  tocophérol

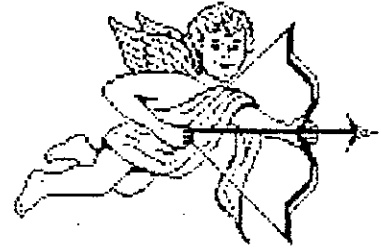
CCM DES INSAPONIFIABLES

**Remarques:**

- La tâche de la caroténoïde ( vitamine A) n'a pas été observée. Cependant, on soupçonne sa présence car elle migre avec les hydrocarbures dans la cire.

- Le dosage des divers constituants des insaponifiables peut être fait par d'autres techniques que la chromatographie en couche mince.

Chaque méthode de dosage est spécifique à chaque famille de constituants. La composition détaillée de chaque groupe de familles est réalisée par la chromatographie en phase gazeuse. Pour le fractionnement des insaponifiables il faut se référer au **MANUEL D'ANALYSE DES CORPS GRAS ( WOLFF)**.



# CONCLUSION

**CONCLUSION:**

*Nous avons étudié l'extraction de la cire à partir de la poussière d'alfa. Il a été démontré que le rendement en concrète est maximal, si l'extraction est effectuée dans les conditions opératoires suivantes:*

*nature du solvant : n-hexane*

*procédé d'extraction : extraction avec agitation*

*durée d'extraction : 2 heures*

*hydromodule : 1g/10ml*

*matière végétale: poussières d'alfa .*

*D'autre part, les analyses chimiques ont abouti à un résultat important: la cire d'alfa possède une composition chimique très voisine de celle de la cire de CARNAUBA. Elle renferme les groupes de familles suivantes:*

*hydrocarbures*

*alcools gras*

*acides gras*

*esters gras*

*Etant difficilement remplaçable, la cire de CARNAUBA, peut donc être concurrencée par la cire d'alfa. Celle-ci a été employée pour la formulation d'un cirage. Le cirage ainsi obtenu possède une meilleure brillance que celui basé sur la cire d'abeille .*

*Pour pouvoir être utilisée dans le domaine cosmétique, la cire d'alfa que nous avons obtenue doit être fractionnée. Notre modeste travail doit être poursuivi : il faut fractionner les insaponnifiables et analyser les différents constituants par*



*chromatographie en phase gazeuse. Cette étude est d'importance extrême car il serait avantageux pour l'Algérie de produire sa propre cire. Une étude économique du procédé d'extraction à l'échelle industrielle est nécessaire.*

*La Tunisie possède une unité d'extraction des cires à partir de l'alfa, pourquoi pas l'Algérie?*



# BIBLIOGRAPHIE

## BIBLIOGRAPHIE:

- [1]- **L.TRABUT**: "ETUDE SUR L' HALFA"- Ed : A. JOURDAN-1889.
- [2]-**E. PINAT**: "ALFA ET PAPIER D'ALFA"-Ed: A. JOURDAN-1909.
- [3]-**HACENE ABDELKRIM**: "ETUDE PHYTOECOLOGIQUE ET PHYTOSOCIOLOGIQUE DE QUELQUES NAPPES ALFATIERES DE LA REGION DE DJELFA ET TEBESSA"-INA-1978.
- [4]-**HALIMA ACHOUR**: "ETUDE PHYTOECOLOGIQUE DES FORMATIONS A ALFA ( STIPA TENACISSIMA ) DU SUD ORANAIS"-INA-1983.
- [5]-**MONTESUS DE BALLORE**: "ALFA ET PAPIER D'ALFA".
- [6]-**F.MAKACI**: "FABRICATION DE LA PÂTE A PAPIER A BASE D'ALFA-METHODE DE CONTROLE"-INA-1986.
- [7]-**M.MICHEL**: "ETUDE SUR L'ALFA D'ALGERIE" revue de l'INA-Alger 1987.
- [8]-**B. KADIL-BERBAR-BENAHMED-GOUSSANEM**: "RAPPORT SUR L'ALFA EN ALGERIE"-C.N.R.E.F-1986.
- [9]-**BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE**-Ed: MASSON et CIE-mars 1958.
- [10]-**M.C.MARTINI-M.SELLER**: "ACTIFS ET ADDITIFS EN COSMETOLOGIE"-Ed: LA VOISIER-Paris 1992.
- [11]-**ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS-CORPS GRAS (VOL7)** -1979.
- [12]-**A.KARLESKID**: "MANUEL DES CORPS GRAS"-TOME I-1992.
- [13]-**J. LEWKOWITSCH**: "HUILES-GRAISSES ET CIRES"- TOME I et II-Ed: DUNOD et PINAT-1906.
- [14]-**J.HENRY ROSIER**: "CIRES ESSENTIELLES COSMETIQUES" revue 1991-(96).
- [15]- **R.LECOQ**: "MANUEL D'ANALYSE ALIMENTAIRE ET D'EXPERTISES USUELLES"-TOME II-Ed:DOIN
- [16]-norme AFNOR: NE 1.2.49. 1985.
- [17]-norme AFNOR: NE 1.2.48. 1985.

[18]-J-P WOLFF: "MANUEL D'ANALYSE DES CORPS GRAS-Ed: AZOULAY-Paris 1968.

[19]-norme AFNOR: 1.2.51.1985.

[20]-norme AFNOR: 1.2.422.1989.

[21]-norme AFNOR: NE 1.2.47.1985.

[22]-Y.R NAVES: "TECHNOLOGIE ET CHIMIE DES PARFUMS NATURELS"-Ed: MASSON et CIE-Paris 1974.

[23]-P.CARREE: "PRECIS DE TECHNOLOGIE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLE"-TOME III-Ed:J. BAILLIERE et FILS-1953.

[24]-H.TATU: "L'INDUSTRIE MODERNE DES PARFUMS"-Ed-: J.B BAILLIERE et FILS-1932.

[25]-E.BOCCHIO: "PARFUMS, COSMETIQUES, ARÔMES" (61) 1985.

[26]-T.BERNARD-F.PERINEAU-R.BRAVO-A.GASET: "INFORMATION CHIMIQUE" (298)-1988.

[27]-P.A.P.LIDDLE-P.SMEDT:"PARFUMS, COSMETIQUES, AROMES"- Paris 1981.

[28]-L.PEYRON: "PARFUMS, COSMETIQUES, AROMES" Paris 1984.

[29]-V.VIGNON: "UTILISATION D'APPAREILLAGE D'EXTRACTION INTENSIVE POUR LA RECUPERATION DES COMPOSES BIOLOGIQUEMENT ACTIFS A PARTIR DES PLANTES DANS LES PROBLEMES DE L'INDUSTRIE COSMETIQUE ET PARFUMERIE"- PHARMACHIM- VARNA-1982.

[30]-O.M ANGELIDIS:"REVUE DES OLEAGINEUX"-aout-sept 1968.

[31]-P.WUITHIER:"LE PETROLE, RAFFINAGE ET GENIE CHIMIQUE"-TOME I-Ed-:TECHNIQ.-Paris 1972.

[32]-B.MEYER- WARNOD: "PARFUMER and FLAVORIST" avril-mai 1984.

[33]-S.LEMBERG: "PARFUMER and FLAVORIST"-1982.

[34]-E.GUEORGUIEV: "TECHNOLOGIE DES PRODUITS AROMATIQUES"-Ed: PLODIV-1980.

[35]-TECHNIQUES DE L'INGENIEUR: "EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE-ASPECTS THEORIQUES-J2780.

[36]-E.GUERGIEV-D.G KUTCHKOVA " RIVISTA ITALIANA " E.P.P.O.S- Mai 1978

[37] - E.H BENYOUCEF: "ETUDE DU PROCEDE D'EXTRACTION DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN PAR L'H'EXANE-CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE DES EXTRAITS OBTENUS" thèse de magister -ENP- juin 1990

[38]- ENCYCLOPÆDIA UNIVERSALIS - CHROMATOGRAPHIE ( vol 4 )- 1979

[39]-D.LORIENT " CHROMATOGRPHIE- TECHNIQUE D'ANALYSE ET DE CONTRÔLE DANS LES INDUSTRIES AGROALIMENTAIRES- TECHNIQUE ET DOCUMENTATION 1981.

[40] J.TRANCHANT "MANUEL PRATIQUE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE" -Ed: MASSON PARIS 1982

[41]- G. VALMALLE- A. KARLESKIND: " APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A HAUTE TEMPERATURE A L'ANALYSE DES CIRES ET A LEUR DOSAGE DANS DES MELANGES INDUSTRIELS " Revue française des corps gras- Avril 1977 "

[42]- KLOUCHE: <sup>DSEDDI & MEZIDI</sup> "EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES DE L'ALFA ALGERIENNE - ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE -" E.N.P. -  
Juin 1991.

## ANNEXE LEXIQUE

- **adjuvant**: qui renforce l'action d'un autre.
- **alambic**: appareil pour distiller
- **cuticule** : pellicule superficielle des tiges jeunes et des feuilles contenant une substance imperméable appelée cutine
- **endogène**: qui se forme à l'intérieur
- **exogène** qui se forme à l'extérieur
- **innocuité** : qualité d'une substance qui n'est pas nuisible
- **limbe**: partie élargie de la feuille
- **lignine**: substance organique imprégnant les cellules
- **lignite**: roche combustible
- **lustrage**: action de donner un éclat
- **rhizome**: tige souterraine
- **stratum cornéum**: couche superficielle de la peau
- **stomate**: appareil microscopique de l'épiderme des végétaux par lequel se réalisent les échanges gazeux avec l'atmosphère
- **sénescence**: vieillissement des tissus