

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

16/94

وزارة التربية الوطنية
MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

GENIE - CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Extraction et Etude Analytique
de la Subérine du Liège de La
Region de Bejaia

Proposé par :

P. R. BELABBES

Etudié par :

M. RABIA BOUBEKER

Dirigé par :

P. R. BELABBES

PROMOTION

1993 / 1994

MINISTRE AUX UNIVERSITES
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE
PROMOTEUR: PROFESSEUR R. BELABBES
ELEVE INGENIEUR: RABIA Boubeker

وزارة الجامعات
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
دائرة: الهندسة الكيميائية

الموجه: الأستاذ ر. بلعباس

المهلب: رابية بويكسر

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة - BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Subject: Extraction and analytic study of suberin from the cork of Bejaia and neighbourhood.

Several processes had been involved in the extraction of suberin from the cork which solvent extraction.

An analytical study had been done by spectroscopy and gas chromatography in order to determine the complete chemical composition.

Résumé: Extraction et étude analytique de la subérine du liège de la région de Béjaïa.

L'extraction de la subérine du liège de Béjaïa a été menée par les procédés d'extraction par solvants volatils.

Une étude analytique par spectroscopie et par chromatographie en phase gazeuse a été menée pour tenter d'atteindre la composition chimique de la subérine.

ملخص: استخراج ودراسة تحليلية للفيلينية الفرنان لمنطقة بجاية

لقد تم استخراج مادة الفيلينية من الفيلينية المتواجد بمنطقة بجاية بالمذيبات المتبخرة.

تمت دراسته تحليلية في المرحلة الغازية اعتماداً على المخطأ فيه والكروماتوغرافية منه. اجل التعرف الى التركيب الكيميائي للفيلينية.

DEDICACES



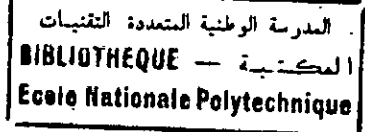
A mes parents

A mes frères et soeurs

A mes amis(es)

En signe de reconnaissance et de
profonde affection

REMERCIEMENTS



Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de M. R. BELABBÉS Professeur au département.

Je le remercie pour toute la patience et la bienveillance et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses précieux conseils et ses encouragements.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Madame S.CHARCHARI Chargée de cours à l'E.N.P, d'avoir bien voulu accepter de présider la commission d'examen, qu'elle trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à Madame F.MEZIANI, à Mademoiselle C.BOUTEKEDJIRET et à Monsieur E.H. BENYOUCEF d'avoir accepté de faire partie du jury.

Les remerciements vont également à Monsieur Ahmed ZAID, à Mlle S.BOUSTILLA et Mlle L.ADOUR étudiantes Magisters pour leurs conseils précieux.

Enfin, je ne saurais d'exprimer mes remerciements au personnels du laboratoire central de l'ENCG et plus particulièrement à Mr HESSA et Mme ZOHRA.

SOMMAIRE

I- Introduction	1
II- Corps gras	2
II.1- Introduction	2
II.2- Propriétés physico-chimiques	3
III- Acides gras	5
III.1- Introduction	5
III.2- Acides saturés	6
III.3- Acides insaturés	6
IV- Chêne-liège	8
IV.1- Généralités	8
IV.2- Ecologie	
IV.3- Répartition de chêne-liège	9
IV.4- Classification	
IV.4.1- Liège brut	
IV.4.2- Agglomérés	
V- Production de chêne-liège	10
V.1- Formation du liège	
V.2- Structure du liège	11
V.3- Croissance du liège	13
VI- Traitement de l'arbre ou démasclage	14
VII- Composition chimique du liège et de la subérine	17
VII.1- Composition chimique du liège	
VII.2- Biosynthèse de la subérine	18
VII.3- Composition chimique de la subérine	22

VIII- Extraction	
VIII.1- Extraction par solvants volatils	27
VIII.2- Nature ou état du solide et du soluté	
VIII.3- Nature du solvant	28
VIII.4- Température	
VIII.5- Humidité	29
VIII.6- Concentration résiduaire en soluté	
VIII.7- Hydromodule	
VIII.8- Durée d'extraction	
VIII.9- Extraction de type soxhlet	30
VIII.10- Macération	
IX- PARTIE EXPERIMENTALE	31
IX.1- Méthodes d'extraction	
IX.1.1- Extraction de type soxhlet à hexane	
XI.1.1.a- Mode opératoire	32
XI.1.1.b- Conditions opératoires	
a- Première manipulation	34
b- Deuxième manipulation	
IX.1.2- Extraction par solvant volatil à froid	35
IX.1.2.a- Mode opératoire	37
IX.1.2.b- Conditions opératoires par solvant volatil (Ether- diétherique) à froid	
a- Première manipulation	
b- Deuxième manipulation	38

1X.1.2.c- Conditions opératoires de l'extraction par 39
 solvant volatil (n-hexane) à froid

a- Première manipulation

b- Deuxième manipulation

X- PARTIE ANALYTIQUE 41

X.1- Spectroscopie infra-rouge

X.2- Chromatographie en phase gazeuse 43

X.2.1- Analyse des composés très peu volatils en CPG

X.2.2- Dérivation 45
 X.2.2.1 METHYLATION AU BF_3 METHANOLIQUE

X.2.3- Transestérification au BF_3 méthanolique

X.2.4- Analyse des échantillons en CPG 47

X.2.5 INTERPRETATION DES RESULTAS

CONCLUSION 49

BIBLIOGRAPHIE 51

ANNEXE I

ANNEXE II

LISTE DES ABREVIATIONS

AG: Acides gras

CPG: Chromatographie en phase gazeuse

TR: Infra-rouge

AREA : Surface

TR: Temps de retention.

INTRODUCTION

Pour valoriser davantage le liège qui est une matière végétale qui trouve déjà son application dans divers domaines industriels (fabrication de bouchons, revêtement acoustique,...), nous nous sommes intéressés à l'extraction de la subérine du liège. Par dépolymérisation de cette subérine, il est possible de récupérer des esters d'acides gras.

Une telle approche revêt une importance pour l'huilerie algérienne qui souffre actuellement d'un manque de corps gras pour la fabrication du savon.

Aussi, dans une première partie bibliographique, nous rappèlerons la chimie des corps gras et les études relatives à cette matière végétale qui est le liège ainsi que les principaux procédés utilisés dans l'extraction des corps gras de ce liège.

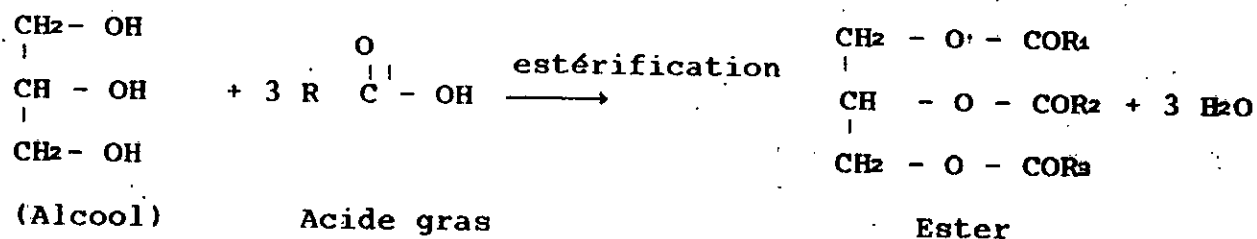
Quant à l'extraction de la subérine, par solvants volatils et à son analyse tant par spectroscopie IR que par chromatographie en phase gazeuse, elles feront l'objet de la partie expérimentale.

II- CORPS GRAS

II.1- Introduction:

Il convient d'appeler "corps gras" les esters du glycérol et des acides gras; ce sont les constituants essentiels des huiles et des graisses, qu'elles soient d'origine végétale ou animale. Les corps gras présentent une importance fondamentale dans l'alimentation, non seulement par leur haute valeur énergétique (9 kcal/g) mais également par leur rôle d'élément de structure (protection extra et intra cellulaire) et de régulation.

La réaction de synthèse des glycérides ou d'estérification est réversible; en présence d'eau et sous l'influence de divers facteurs (pression, température, enzymes), elle peut s'effectuer totalement ou partiellement dans le sens de l'hydrolyse.



Les triglycérides sont dits "homogènes" lorsque les trois radicaux R_1 , R_2 , R_3 sont identiques.

Dans le cas contraire, et qui est de loin le plus fréquent, ils sont dits "hétérogènes". [1]

La répartition ou la structure glycéridique peut être modifiée et affectée par:

- L'interestérification conduisant à un réarrangement de la position des acides gras sur les fonctions alcools.

- l'oxydation amenant à une cyclisation voire même à une destruction
- la polymérisation d'où formation de stanolies,
- la saponification conduisant à la formation de savons,
- l'hydrogénation d'où saturation des grosses chaînes.

Toutefois la majeure partie des réactions chimiques dans lesquelles entrent les corps gras affectent essentiellement les chaînes acides et seront énumérées par la suite. [1]

II.2- Propriétés physico-chimiques des corps gras:

Les corps gras présentent les caractéristiques physico-chimiques suivantes [1] :

- Leur conductivité thermique est faible, ce sont de très mauvais conducteurs électriques (résistivité 10^{14} ohms à 100°C).
- Leur chaleur spécifique qui est de l'ordre de 0,45, augmente avec la température et leur chaleur de fusion varie de 20 à 25 cal/g. Toutefois, c'est surtout la composition en acides gras qui affecte le plus leurs propriétés physiques.
- Leur viscosité (η) qui est liée à la température par la relation $\text{Log } \eta = K \text{ Log } T$, diminue avec la teneur en acides gras insaturés, mais augmente avec la longueur des chaînes acides et avec la polymérisation.
- Leur tension superficielle augmente avec la longueur de chaîne et diminue par chauffage ou par addition de glycérides partiels, d'acides gras libres et de savons.
- Leur densité qui varie linéairement en fonction de la température, augmente avec l'indice de saponification et (diminue) avec l'indice d'iode.

- Leur indice de réfraction augmente avec la longueur des chaînes des acides gras, avec le degré d'insaturation et la présence de doubles liaisons conjuguées.

- Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans la plupart des solvants organiques volatils.

* Ces esters ne sont pas volatils car leur tension de vapeur est très basse. [2]

Enfin, la configuration Cis n'est pas la plus stable, plusieurs doubles liaisons s'organisent en système 1 - 4, disposition peu favorisée au plan thermodynamique. [2]

III- ACIDES GRAS

III.1- Introduction [2]

Composants pondéralement majoritaires des triglycérides, les acides gras représentent 90 à 96 % de la masse molaire. Les acides gras connus sont extrêmement nombreux, en particulier dans le règne végétal.

Plusieurs acides gras différents sont présents dans un même corps, et des acides identiques se retrouvent dans de nombreux corps gras. Les acides gras n'ont cependant pas tous la même importance, et trois catégories peuvent être définies:

- Les acides gras majeurs, très largement répandus et, en règle générale, présents en quantité importante. Les acides gras majeurs sont peu nombreux, mais représentent à eux seuls presque 95 % des acides gras présents dans les huiles et graisses utilisées pour l'alimentation ou l'industrie.

- Les acides gras mineurs qui sont des homologues ou des isologues des précédents et qui sont rencontrés comme constituants secondaires dans les corps gras alimentaires ou industriels.

- Les acides gras habituels, généralement isolables à partir de sources peu répandues, mais dans lesquels ils peuvent apparaître comme constituants principaux.

En raison de leurs mécanismes de biosynthèse, les acides gras, quelle que soit leur importance, peuvent être classés en séries isologues, reliées entre elles par des caractéristiques communes. Les acides majeurs et mineurs appartiennent aux séries à chaîne

saturée, à chaîne monénique ou à chaîne polyénique dite à méthylènes centraux.

Les acides inhabituels sont surtout des acides d'origine végétale, ils comprennent des acides polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, des acides acétyléniques, des acides à fonction secondaire et des acides alicycliques.

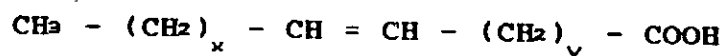
III.2- Acides saturés: [2]

Le mécanisme de biosynthèse des acides gras saturés se faisant par la fixation sur un chaînon accepteur des chaînons élongateurs à deux atomes de carbone, permet de distinguer, parmi ces acides de formule brute générale $C_nH_{2n}O_2$,

- des acides à nombre pair d'atomes de carbone, les plus importants, lorsque le chaînon accepteur a été un chaînon acétyl,
- des acides à nombre impair d'atomes de carbone, si le chaînon accepteur a été un chaînon proprionyle,
- des acides ramifiés à nombre pair ou impair d'atomes de carbone, lorsque le chaînon accepteur comportait une ramification méthyle et selon que la condensation en carbone était paire ou impaire.

III.3- Acides insaturés [2]

Parmi ces acides, on distingue les acides monoinsaturés *cis* dont la formule semi-développée s'écrit:



avec $x + y = n - 4$, et les acides polyinsaturés.

La présence dans une même chaîne carbonée de plusieurs doubles liaisons accroît la possibilité d'existence d'isomères, en fonction à la fois de la place des liaisons éthyléniques et de leurs positions relatives.

De ce fait, il est possible de distinguer, parmi les acides polyéniques ou polyinsaturés, plusieurs groupes d'acides tels que:

- les acides à méthylènes centraux successifs,
- les acides à doubles liaisons conjuguées,
- les acides à doubles liaisons écartées.

A ces trois groupes, il est courant d'associer les acides à liaisons acétyléniques.

IV- CHENE - LIEGE

IV.1- Généralités:

Le chêne-liège ou *Quercus suber* est une matière spongieuse, élastique possédant une vitalité très énergique. On voit souvent des souches d'âge déjà avancé donner des rejets florissants après avoir été cassées ou incendiées. Cet arbre possède aussi une rusticité très grande s'accommodant presque à tous les terrains; cependant son développement est favorisé par des sous-sols silicieux. [3]

Le chêne-liège a un enracinement robuste, pivotant chaque fois que la nature du sol le permet. En tout cas, constitué par de fortes et longues racines qui fixent l'arbre solidement, même dans les sols les plus rocheux, l'arbre rejette vigoureusement des souches jusqu'à un âge avancé. [4]

Le bois de chêne-liège est lourd et compact, difficile à travailler, d'une densité de 0,9 en moyenne, il donne un bon combustible.

Le chêne-liège est un arbre de faible dimension typique des régions méditerranéennes tempérées, chaudes et humides ou des régions océaniques.

Quant au liège, son épaisseur moyenne est de 2 à 3 cm lorsque l'arbre a entre 40 et 60 d'âge ans et atteint environ 20 cm pour les arbres très âgés. [3]

IV.2- Ecologie:

Le chêne-liège se développe sous une pluviométrie de 600mm/an. En Algérie, il s'étend sur une aire recevant une moyenne pluvio-

métrique de 900 mm/an. Cette essence exige un état hygrométrique élevé dans les mois secs. [5]

Le chêne-liège est une essence relativement thermophile et calcifuge, il préfère les sols acides, profonds, frais et bien drainés.

C'est une essence qui s'adapte même à une altitude de 1300 m. [4]

IV.3- Répartition du chêne-liège:

L'aire de répartition de cette essence est limitée actuellement à la région méditerranéenne occidentale (Maroc, Algérie, Tunisie, France, Espagne, Portugal).

En Algérie, la suberaie s'étend sur environ 400.000 ha répartis surtout en Kabylie, Jijel, Guelma et Zighout Youcef à l'Est du pays. A l'Ouest, on le trouve à Tlemcen et Mascara en peuplements réduits. [5]

IV.4- Classification: [5]

Selon la nature du liège, on distingue le liège brut non traité et les agglomérés.

IV.4.1- Liège brut

Parmi le liège brut, on trouve:

- le Liège mâle constituant le revêtement d'origine du tronc et des branches,

• - le liège mâle de démasclage de première levée ou liège vierge exploité sur des arbres vivants, pour la première fois,

- le liège de première reproduction formé après levée mâle et

Tableau n°04: Répartition et écologie du chêne-liège

Répartition	Dans le monde: bassin méditerranéen et côté atlantique jusqu'au golf de Gascogne. En Algérie: Entre le littoral et la ligne passant par Souk Ahras, Guelma, Kherrata et Tizi-Ouzou. Ilot dispersés dans l'Ouest Algérien.
Altitude	Du littoral jusque 1500 m, parfois 2200 m (Maroc)
Sol	Ne supporte pas les sols calcaires et les sols argileux
Substrat	Grès numidiens
Climat • Températures • Précipitations • Lumière	Moyennes annuelles favorables 13 à 18°C Supérieures à 600 mm/an Espèce héliophile
Bioclimats	Humide et subhumide à variantes tempérées et chaude
Cortège floristique	Principalement: Myrtus communis, Erica arborea, Phyllaria, Arbutus unedo, Pistacia lentiscus, Cytisus triflorus, Cistus, Calycotome spinosa
Espèces concurrentes	Quercus afares, Quercus canariensis, Quercus ilex Olea europea, Castanea sativa, Pinus pinaster, Pinus halepensis
Incendies	La présence de sous bois dense favorise la propagation des incendies. Ce qui fait du chêne liège une espèce très sensible aux incendies
Importance économique	Espèce de valeur économique intéressante en raison de son écorce précieuse qui est le liège.

Tableau n°2: Estimation de la superficie occupée par le chêne-liège dans la région méditerranéenne (en hectares)

Années	1885	1912	1931	1937	1958	1977
Portugal	300.000	300.000	555.555	600.000	700.000	676.000
Espagne	300.000	250 à 300.000	540.000	340.000	530.000	500.000
Algérie	459.000	460.000	440.000	440.000	475.000	480.000
France	160.000	100.000	159.000	150.000	127.000	100.000
Italie	80.000	100 à 200.000	75.000	75.000	104.000	100.000
Tunisie	134.000	/	134.000	140.000	145.000	99.000
Maroc	/	/	300.000	300.000	375.000	400.000
Total	1.733.000	1.210.000 à 1.360.000	2.203.555	2.045.000	2.456.000	2.355.000

Source: SAMPAIO (1988)

10-b

provenant de la régénération du méristème suberophelloidermique, dans le liber inactif dont la partie externe forme la croûte qui revêt ce liège,

- et le liège de reproduction au-delà de la première.

V- Production de chêne liège

V.1- Formation du liège: (3)

Si l'on vient à effectuer une coupe dans un arbre, et que l'on examine la tranche ainsi fournie, on constate que l'écorce se compose de deux couches concentriques de nature absolument différentes.

- La portion intérieure est constituée par une matière grenue, présentant une faible élasticité. Cette partie forme la zone active de l'écorce et concourt seule à la formation des couches corticales et ligneuses de l'arbre, de là le nom de Mère ou Lard.

- La deuxième couche est extérieure, elle est constituée par une matière spongieuse, élastique et compressible qui est le liège. En outre, elle semble ne pas concourir aux fonctions actives de la végétation.

L'accroissement annuel de l'écorce s'effectue par zones concentriques disposées de chaque côté de la mère; la nouvelle couche vient tapisser l'intérieur de la précédente. La zone comprise entre deux accroissements successifs est formée par une bande très étroite remplie de cellules plus foncées.

Le liège, formé ainsi naturellement, constitue le liège-mâle. Celui-ci ne présente pas les qualités nécessaires pour une exploitation

lucrative car l'écorce subéreuse est très compacte, peu élastique, montrant de nombreuses crevasses et ne se détachant pas facilement de l'arbre.

On a constaté, lors du dépouillement de l'arbre de son liège naturel, la formation sur la partie découverte d'une nouvelle couche d'écorce subéreuse que l'on a appelée liège femelle ou de reproduction.

Cette nouvelle matière est plus homogène, plus élastique et, par voie de conséquence, présente moins de crevasses.

La formation de ce liège femelle se produit à l'intérieur de la mère. Après enlèvement de la première couche subéreuse et mise à nu de la mère, l'arbre se dessèche en partie au contact de l'atmosphère en formant une croûte. Le nouveau liège s'organise entre cette zone durcie et la portion de la mère restée active, tantôt dans l'enveloppe herbacée, tantôt entre celui-ci et le liber, souvent même dans l'épaisseur de ce dernier.

Ce liège femelle peut à son tour être enlevé et le même phénomène de régénération se reproduit en donnant une nouvelle couche d'écorce subéreuse.

L'enlèvement du liège mâle constitue le démasclage et les levées successives du liège femelle forment les levages.

V.2- Structure du chêne-liège

La coupe transversale d'un tronc de chêne-liège [5] fait apparaître successivement de l'intérieur vers l'extérieur, comme le montre la figure (4)

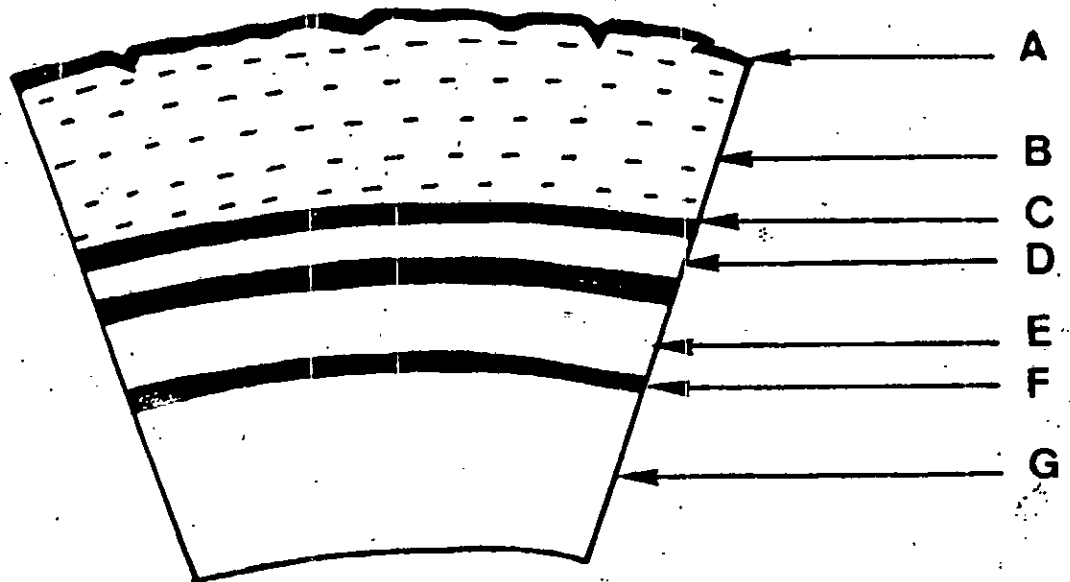


Fig 1: Coupe transversale d'un tronc de chêne-liège.

A: Croute externe

B: Liège

C: Phelogène

D: Pheloderme

E: Liber

F: Combium

G: Bois

- A- une croûte externe existante à la surface de liège, il s'agit dans le liège de reproduction, des tissus morts de la mère.
- B- du liège se formant en couches successives annuelles engendré à partir du phélogène.
- C- du phélogène en couche génératrice externe
- D- du phéloderme, couche d'épaisseur microscopique entre le phélogène et le liber.
- E- du liber, ou mère nourricière, assurant la circulation de la sève des feuilles vers la racine.
- F- du cambium, couche génératrice interne engendrant vers l'extérieur, des tissus libériens et vers l'intérieur, des tissus ligneux.
- G- du bois car le dessoudage dénude l'arbre jusqu'au liber.

V.3- Croissance du liège: [3]

La croissance de l'écorce subéreuse est très variable. En effet, elle dépend des conditions climatiques, de la nature du sol, et de la vitalité de l'arbre. De cette croissance dépend la qualité du liège; dans un sol pauvre, les couches annuelles ont de faibles épaisseurs rendant le liège moins élastique et de densité plus grande. Si par contre l'arbre se trouve dans un terrain humide et chaud, les zones successives présentent de grands intervalles et le liège devient mou et poreux.

Les accroissements annuels du liège sont loin d'être constants puisque après avoir augmenté rapidement jusqu'à l'âge de 05 ans, ils diminuent peu à peu, mais sans jamais s'annuler. Au bout de 5 ans, la variation annuelle est d'environ de 2 à 5 millimètres.

correspondant aux lièges minces ou épais; après 15 ans, cette variation n'est plus que de 1 à 3 millimètres.

L'épaisseur subit la même loi, atteignant 2 à 3 cm après 5 ans et 5 à 7 cm après 15 ans.

L'exploitation de ce liège commence dès qu'il atteint l'épaisseur demandée dans l'industrie, soit environ 23 mm, ce qui correspond à une période de croissance d'environ 10 ans.

On remarque qu'après le démasclage, les premières couches formées dans les parties découvertes sont plus épaisses que les couches se formant dans les autres parties de l'arbre, peu à peu l'équilibre s'établit et l'inégalité tend à disparaître. Cette différence de croissance provient de l'afflux plus considérable de sève se produisant autour de la partie dénudée et provoquant ainsi une formation plus active de la couche subéreuse.

VI- Traitement des arbres ou démasclage [3]

La mise en valeur du chêne-liège s'effectue par démasclage, consistant dans l'enlèvement de la couche de liège mâle, pour permettre la formation d'une nouvelle couche subéreuse plus élastique et plus homogène.

Pour faire cette opération, on réalise à la hache sur le tronc de l'arbre, une entaille circulaire en prenant soin de ne pas pénétrer au-delà de l'écorce et de ne pas entamer la couche sous-jacente de liber. On effectue une deuxième entaille circulaire au bas de l'arbre près du sol.

Puis l'on découpe entre ces deux sections le long d'une génératrice de l'arbre l'écorce que l'on détache avec précaution.

Les deux entailles circulaires ainsi faites doivent être aussi nettes que possible afin que les plaques de liège recueillies aient leurs bords parfaitement rectilignes.

Si l'arbre atteint une circonférence de 0,50 m à 0,60 m, on effectue une seule entaille longitudinale et l'on enlève le liège en une seule pièce sous forme de canon. Si l'arbre est plus gros, on pratique une série de fentes verticales, donnant ainsi des planches. La hauteur de démasclage dépend de la vitalité du sujet. En effet, après l'enlèvement de l'enveloppe protectrice formée par le liège, il se produit sur la surface dénudée une évaporation abondante provoquant des troubles dans la végétation pouvant amener un ralentissement complet de la croissance, voire même la mort de l'arbre, par suite de la déperdition trop grande de sève, en cas de démasclage trop étendu.

On doit donc éviter, pour cette raison, les découvertes trop précoces, sans cependant retarder la mise en valeur des arbres au-delà d'une certaine limite. Il est admis pratiquement qu'un jeune chêne peut être démasclé dès qu'il atteint environ 0,33 m. On doit de plus, effectuer ce premier démasclage d'une façon modérée. On établit ainsi une certaine relation entre la hauteur et la grosseur du sujet.

$$H = 3 C$$

H: Désigne la hauteur de démasclage

C: La longueur de la circonférence à 1 mètre du sol

Le démasclage s'effectue pendant la marche de la sève, généralement en mai et juin et peut se continuer jusqu'en septembre.

Pour reconnaître l'époque, on effectue des sondages sur les côtés des arbres exposés au Nord; si le liège se détache facilement, l'arbre est suffisamment en sève et l'on peut effectuer le démasclage.

Pour reconnaître aussi le moment propice, il est possible d'examiner les crevasses, si celles-ci présentent au fond, une légère teinte rose, l'on déduit que la sève a pénétré jusqu'au liège et que celui-ci peut être détaché.

Il reste que la régénération de chêne-liège en Algérie pose de nombreux problèmes en raison notamment:

- des parcours qui anéantissent cette régénération,
- des sous-bois qui étouffent les semis,
- des rongeurs qui mangent les glands,
- et de la fructification qui ne se produit d'une manière suffisante qu'à plusieurs années d'intervalle. [4]

VII- Composition chimique du liège et de la subérine

VII.1- Composition chimique du liège:

La structure cellulaire et la composition chimique du liège sont à la base de sa faible densité, de son imperméabilité vis-à-vis des liquides; de son élasticité, et de sa résistance aux grandes chaleurs et agents chimiques et microbiologiques.

C'est dans les tissus du liège que la structure cellulaire de la matière a été observée au microscope par Hooke, en 1864.

De nos jours, la composition chimique du liège est à peu près connue bien que les résultats des différents auteurs montrent quelques variations. Cependant, leurs travaux ont conduit à relever dans la composition chimique du liège, la présence de subérine dans la paroi cellulaire principale avec des teneurs de 30 à 50 %. [17]

Le liège contient également des quantités appréciables d'extraits tels que les cires associées à la subérine formant un complexe d'environ 5 % en teneur, dans les branches secondaires de la parois [6], des tannins et d'autres substances phénoliques correspondant approximativement à 7 % [6], de la lignine et des polysaccharides, composants de la structure de la paroi cellulaire du liège. [6]

Par ailleurs, certains travaux récents ont permis d'identifier les principaux constituants du liège. C'est ainsi que le laboratoire de l'industrie chimique CIMASA est arrivé aux résultats suivants:

Cendres	(0,1 - 0,2) %
Eau	(3,0 - 7,0) %
Tannins	(2,5 - 6,5) %
Acides gras	(24,0 - 35,0) %
Cérine	(2,0 - 3,0) %
Lignine	(20,0 - 32,0) %
Cellulose	(20,0 - 32,0) %

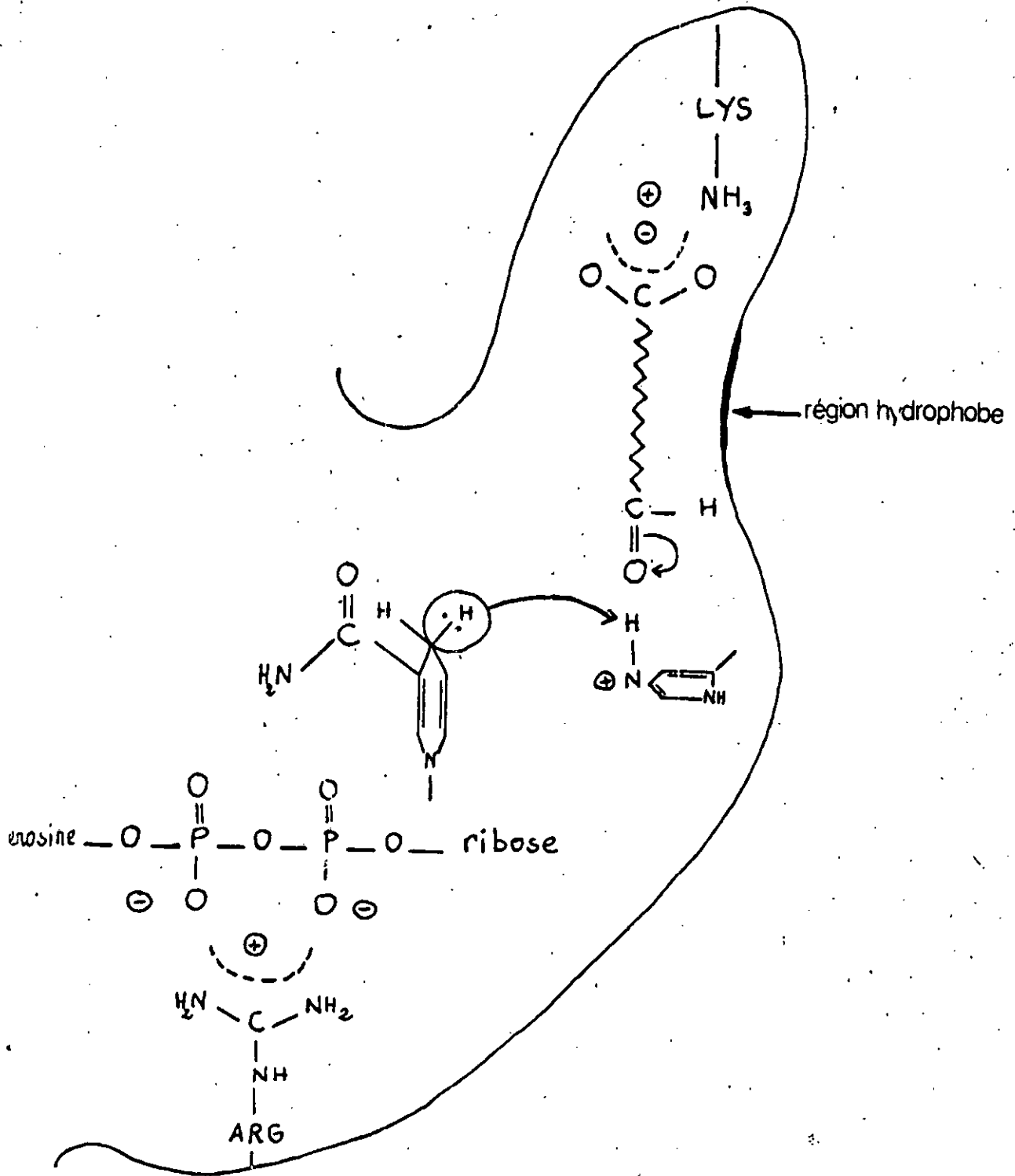
Enfin, les résultats des travaux menés sur l'étude de la composition chimique du chêne-liège, nous permettent de conclure que la subérine est le constituant prépondérant dans le liège avec des teneurs approximativement de 50 %.

VII.2- La biosynthèse de la subérine: [8]

La biosynthèse de la subérine a donné lieu à des théories fort complexes.

Le modèle de la biosynthèse des composés aliphatiques majoritaires de la subérine, a été proposé par Kolattukudy, en 1977 (figure 2). La réaction décrite par ce modèle est la conversion de ω -hydroxy-acide en acide dicarboxylique, composé majoritaire de la subérine. Les acides gras saturés des lipides végétaux ayant tous un nombre pair d'atomes de carbone, laissent suggérer que le précurseur de leur biosynthèse peut être un fragment en C₂ comme celui de l'acide acétique. Ce qui fut démontré expérimentalement.

L'acide gras principal est l'acide palmitique (les acides à chaîne plus longue, en particulier l'acide stéarique sont surtout obtenus par élongations).



LYS : LYSINE

ARG : ARGININE

Fig 2: DEHYDROGENASE DU ω -HYDROXYACIDE GRAS

Dans la série des réactions enzymatiques complexes interviennent la malonyl-coenzyme A formée par carboxylation de l'acétyl-coenzyme A et une protéine particulière dénommée ACP (Acétyl-Carrier-Proteine).

Le rôle de cette protéine permet de différencier très nettement le mécanisme mitochondrial d'élongation des acides gras qui fait intervenir une liaison du substrat avec la coenzyme A de celui de la synthèse totale qui lie le substrat à l'ACP.

La formation des acides gras insaturés a lieu par déshydrogénation ou oxydation des acides gras saturés. Il existe des désaturases capables de transformer l'acide stéarique en acide oléique par formation d'une double liaison en 9-10. La transformation progressive de l'acide oléique par des enzymes encore mal connues conduit à la formation des acides polyinsaturés.

Les chaînes d'acides gras se construisent progressivement par polymérisation linéaire des fragments acétiques. Divers modes de polymérisation peuvent alors être envisagés et étudiés à l'aide du C marqué radioactif. On est arrivé à la conclusion qu'il y a deux mécanismes possibles de synthèses des acides gras qui font appel à des enzymes situés dans des compartiments différents de la cellule.

- Un mécanisme d'élongation mitochondriale de chaînes grasses,
- Un mécanisme cytoplasmique de biosynthèse totale des chaînes grasses.

On a découvert que la forme activée de l'ion acétique existe à l'état de combinaison thioester acétique, coenzyme A ou acétyl-coenzyme A. Aussi à l'aide du carbone marqué, l'acide stéarique résulterait de l'élongation de la chaîne de l'acide palmitique par

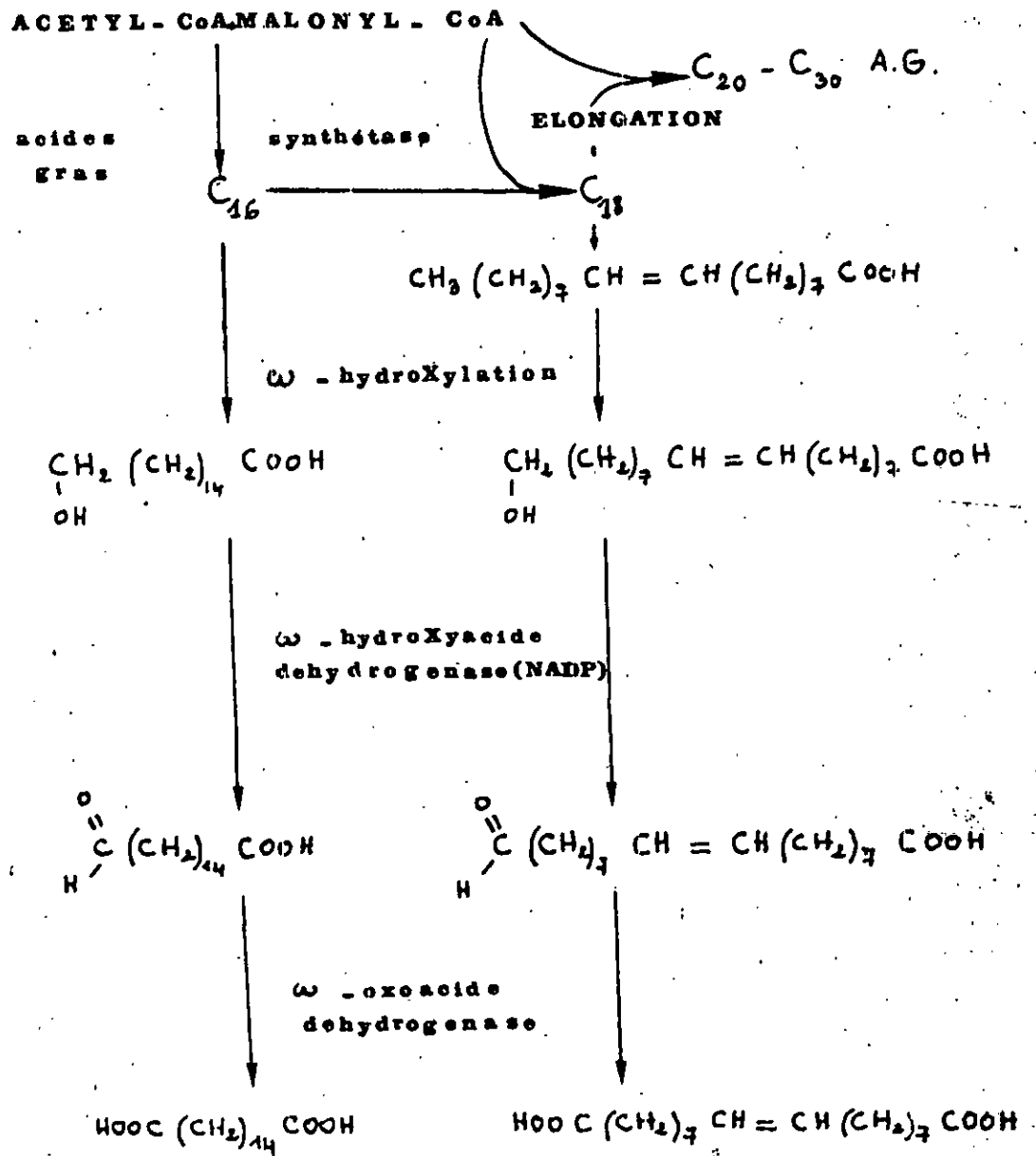


figure 3 : biosynthèse des monomères aliphatiques*
de la subérine .

l'intermédiaire d'une série de réactions enzymatiques dans lesquelles intervient l'acétyl-enzyme A.

La synthèse totale des acides gras à partir de fragments en C₂ s'effectue dans la phase liquide du cytoplasme.

Ces enzymes qui catalysent ces synthèses donnent un complexe dénommée "acide gras de synthétase".

Les acides gras en C₁₆ et C₁₈ répandues tels qu'acides palmitique, oléique et linoléique sont hydroxylés par des enzymes présents dans le reticulum endoplasmique.

Cette hydroxylase a les caractéristiques d'un mélange de fonction oxydase.

VII.3- Composition chimique de la subérine [10]

La subérine est constituée d'un domaine phénolique rattaché à un autre domaine aliphatique.

Les composants phénoliques sont attachés par covalence aux parois cellulaires du polymère.

Dans certains cas, les préparations subérisées contiennent de grandes proportions de composés aliphatiques similaires à ceux trouvés dans la cutine.

Les composés aliphatiques servent de liaisons transversales au domaine aromatique.

D'importants travaux ont été effectués sur la composition chimique de la subérine. Aussi, présenterons nous quelques uns d'entre eux.

En 1971, ZETSCHÉ et Coll [22] ont découvert que les acides gras présents dans le liège étaient les acides phellonique, phloronique et phloionolique.

Selon EKMAN et Coll [21], la subérine serait un polyester comprenant des ω -hydroxyacides gras polymérisés à chaîne linéaire en C_{16} jusqu'à C_{24} par nombre pair de carbone, des groupements hydroxyles ou epoxy en milieu de chaîne carbonée et des acides dicarboxyliques.

Le constituant monomère le plus important est l'acide epoxy-9, 10 hydroxy-18 octadécanoïque qui représentant environ 30 à 45 % de la composition en monomères.

L'encyclopédie de la technologie chimique [20] faisait le bilan des travaux effectués, mentionnent que les acides gras et les composés organiques constituant la subérine du liège sont les suivants:

Nom commun	Nom systématique	Formule
Acide phellonique	Acide 22 hydroxydo- cosomoïque	$C_{22} H_{44} O_8$
Acide phellogénique	Acide tocosamedioïque	$C_{22} H_{42} O_4$
Acide phloronique	Acide 9.10- dihydroxyocta- decadioïque	$C_{18} H_{34} O_6$
Acide phloronolique	Acide 9. 10. 18- Trihydro- xyoctadécanoïque	$C_{18} H_{36} O_5$
Acide subérique	Mélange	
Acide sarloerolique	Mélange	

Résorcinol	C ₆ H ₆ O ₂
Acide gallique	C ₆ H ₆ O ₇
Acide salicylique	C ₇ H ₆ O ₅
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃
Phloroglucinol	C ₆ H ₆ O ₃
Friedeline	C ₁₀ H ₁₆ O
Acide oxalique	C ₂ H ₂ O ₄
Stérols	

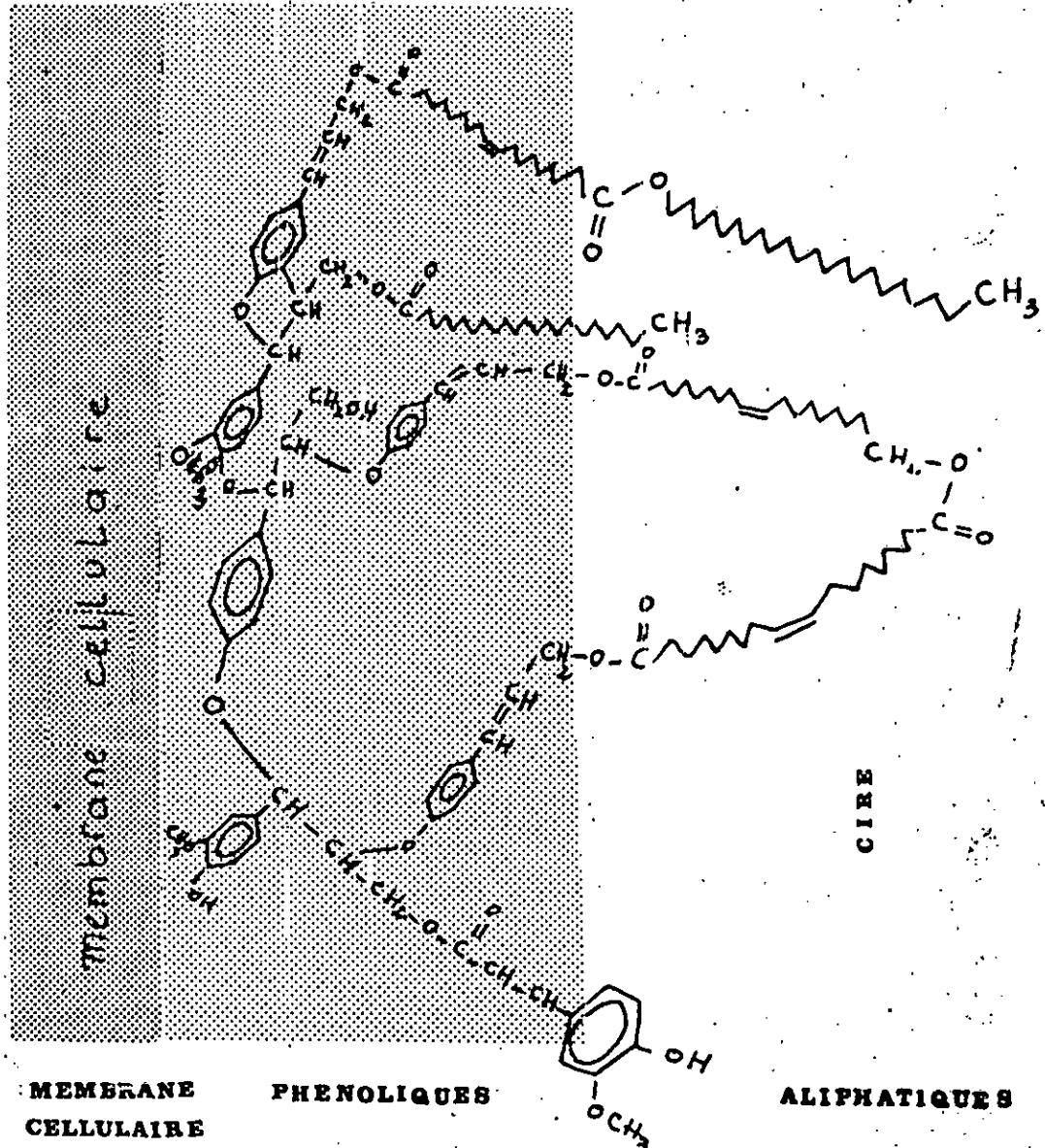
Par ailleurs, selon AGULLO et coll la subérine serait constituée de 54,4 % d'acides monocarboxyliques, de 40,4 % d'acides dicarboxyliques et de 0,4 % de composés aromatiques et autres polymères issus de la lignine.

Selon KOLATTUKUDY [8] la subérine serait un polymère constitué des principaux monomères suivants:

Principaux monomères:

- Acides carboxyliques à longue chaîne m = 18 à 30 $\text{CH}_2 (\text{CH}_2)_m \text{COOH}$
- Alcools correspondants à longue chaîne m = $\text{CH}_2 (\text{CH}_2)_m \text{CH}_2\text{OH}$
- ω -hydroxyacides avec n = 14 - 50 $\begin{array}{l} \text{CH}_2 (\text{CH}_2)_n \text{COOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- Acides dicarboxyliques avec n = 14 - 20 $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n \text{COOH}$
- Monomères phénoliques

Le polymère de la subérine est représenté sur la fig (4)



MEMBRANE CELLULAIRE PHENOLIQUES ALIPHATIQUES

Bandz
SOMBRE

Barde
CLAIRE

figure 4 : structure de la subérine

Tableau 1 : Les monomères de la subérine

Monomères	% (en poids) dans la subérine
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2 \text{Me} \quad (n=14, \dots, 22)$	2,8
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n \text{CH}_2 \text{OH} \quad (n=14, \dots, 22)$	10,8
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \underset{\substack{\diagdown \\ \text{O} \\ \diagup}}{\text{CH}} (\text{CH}_2)_8 \text{OH}$	25,7
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH} \text{---} \text{CH} (\text{CH}_2)_8 \text{OH}$ $\quad \quad \quad \text{OH}$ $\quad \quad \quad $	13,8
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH} \text{---} \underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}} (\text{CH}_2)_8 \text{OH}$	4,3
<hr style="width: 20%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
Total = 57,4	
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2 \text{Me} \quad (n=14, \dots, 22)$	9,7
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2 \text{Me}$	10,2
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH} \text{---} \underset{\substack{\diagup \\ \text{O} \\ \diagdown}}{\text{CH}} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2 \text{Me}$ $\quad \quad \quad \text{OH}$ $\quad \quad \quad $	11,7
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH} \text{---} \underset{\substack{ \\ \text{CH}}}{\text{CH}} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2 \text{Me}$	8,8
<hr style="width: 20%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
Total : 40,4	
$\text{HO} - \text{P} - (\text{C}_6\text{H}_5) \quad (m - \text{OCH}_3) \text{CH} = \text{CHCO}_2\text{Me}$	0,4
<hr style="width: 20%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	
Total : 0,4	

PARTIE EXTRACTION

VIII - EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

VIII.1- Nature ou état du solide et du soluté: [42J]

La nature et l'état physique du solide et du soluté ont une importance primordiale et déterminante dans le mécanisme de transfert de matière.

En effet, la charge à traiter se présente sous forme de fragments de consistance et de taille variées, le soluté contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère, réparti plus haut moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide.

Si le soluté est dispersé uniformément dans le solide, les parties superficielles sont dissoutes en laissant un solide poreux, le solvant doit ensuite pénétrer cette couche extérieure avant d'atteindre le soluté situé en profondeur, rendant le cheminement du solvant de plus en plus difficile, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse d'extraction.

Lorsque le soluté se trouve à une teneur importante dans le solide, la structure poreuse peut être détruite pour ^{la} dissolution du soluté avec production de fines particules, rendant la dissolution ultérieure du soluté plus facile.

Dans les matières végétales le soluté est généralement occlus dans les cellules, d'où il est extrait par un mécanisme de dialyse ou de diffusion capillaire à travers les parois cellulaires.

Du point de vue dimensions des particules de la charge végétale, plus la matière est divisée finement, plus la surface d'échange est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit. Or la

division du solide n'est pas une règle générale pour le traitement des matières végétales telles que les copeaux de bois de pin.

En effet, pour l'extraction des concrètes, il est important de savoir où se situent les dépôts d'huile essentielle avant d'envisager une division de la matière végétale.

Cette dernière est recommandée pour l'extraction des végétaux où les dépôts sont endogènes, car elle permet au solvant de les atteindre facilement. En revanche pour les végétaux à dépôts exogènes la division très fine est à éviter, car il y a une perte d'huile essentielle.

VII.2- Nature du solvant:

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être si possible non toxique, ininflammable et non explosif.

Un bon solvant sélectif et volatil fournit des solutions riches en soluté désiré, tout en réduisant les opérations d'évaporation et de purification.

Le choix du solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion du solvant.

VII.3- Influence de la température:

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et de la diminution de la viscosité de la solution. Cependant, la température opératoire devra être limitée en raison des risques soit

d'extraction de composés non désirés, soit de dégradation thermique du soluté et de par la sécurité de l'installation (risque d'incendie).

VIII 4- Humidité:

Lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité varie en sens inverse avec la teneur en eau du solide.

VIII 5- Concentration résiduaire en soluté:

La vitesse d'extraction varie en sens inverse avec le taux de saturation.

VIII 6- Hydromodule:

Ce terme signifie le rapport entre la masse de la matière végétale et le volume du solvant; ainsi le rendement serait plus élevé en utilisant une grande quantité de solvant, étant donné qu'on empêche la saturation de la solution en soluté.

VIII 7- Durée d'extraction:

Etant donné que le solvant peut extraire non seulement le produit désiré mais aussi d'autres composés, il est conseillé d'arrêter l'extraction à un moment donné pour obtenir un produit de meilleur qualité.

La durée de l'extraction envisagée est alors comprise entre le rendement et la qualité de l'huile.

VIII-8- Extraction du type Soxhlet: [10]

Le corps de l'extracteur contenant une cartouche remplie de la matière végétale (charge) est fixé à la partie supérieure (du soxhlet) ou à l'intérieur (kumagawa) d'un réservoir de solvant et est surmonté d'un réfrigérant.

Le solvant est vaporisé puis condensé, puis traverse le lit de solide pour donner une solution qui est saturée périodiquement par l'amorçage du siphon.

La solution du ballon s'enrichit petit à petit et le solide est toujours mis en contact avec le solvant fraîchement distillé.

VIII-9- Macération: [10]

La macération est une opération qui consiste à faire tremper dans un liquide (solvant) un solide à température ambiante, à chaud ou à l'ébullition, pour en extraire les constituants solubles.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, surtout avec les solvants d'ébullition, mais le processus d'extraction n'est pas toujours très efficace.

IX partie expérimentale

Dans la partie expérimentale, nous nous sommes intéressés à l'extraction de la concrète du liège de Bejaïa d'une part, sur soxhlet au n-Hexane et d'autre part, par macération à froid, à l'aide de deux solvants volatils, en l'occurrence l'éther diéthylique et le n-Hexane.

L'étude analytique par spectroscopie IR et par chromatographie en phase gazeuse de cette concrète extraite a été menée pour tenter d'atteindre sa composition.

Les caractéristiques générales du liège de reproduction de la région de Béjaïa, objet de notre étude sont les suivantes:

Le liège a été récolté en Août 1992, son épaisseur est de 26 mm et l'âge de ce dernier est estimé à plus de 165 ans.

IX.1- Extraction de la concrète du liège sur soxhlet au n-Hexane:

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 5, ci-après. Il est constitué respectivement d'un ballon de 1 litre, surmonté d'un réfrigérant et d'un chauffe-ballon munis d'une régulation de température.

Le mode opératoire suit les différentes étapes ci-après:

- 1- peser la quantité de liège nécessaire;
- 2- mettre le liège finement divisé dans le récipient du soxhlet ou cartouche;
- 3- remplir au 2/3 en volume le ballon avec le solvant choisi à savoir le n-Hexane de point d'ébullition 69 °C;
- 4- préparer et assembler le montage;
- 5- mettre en marche le chauffe-ballon tout en régulant sa température;
- 6- le solvant est porté à ébullition;
- 7- les vapeurs de solvant se condensent dans le réfrigérant;
- 8- les gouttelettes de solvant s'écoulent dans la cartouche du soxhlet et entrent en contact avec le liège;
- 9- quand le solvant condensé atteint son plus haut niveau, il retourne par siphonnage dans le ballon et le cycle évaporation-condensation se poursuit jusqu'à épuisement total de la matière végétale. L'extrait avec le solvant est recueilli dans le ballon.

Deux expériences ont été menées au n-Hexane dans les conditions opératoires suivantes.

IX.1.a- Le premier essai a été conduit avec une masse de liège de 20g, de granulométrie 250-500µm et de taux d'humidité de 5% durant 24 heures, par tranches de 8 heures par jour.

Au delà de ce temps d'extraction, nous avons récupéré notre solvant chargé de concrète et nous lui avons fait subir une distillation à pression atmosphérique, dans un évaporateur de type « büchi », afin d'éliminer rapidement le maximum de n-Hexane.

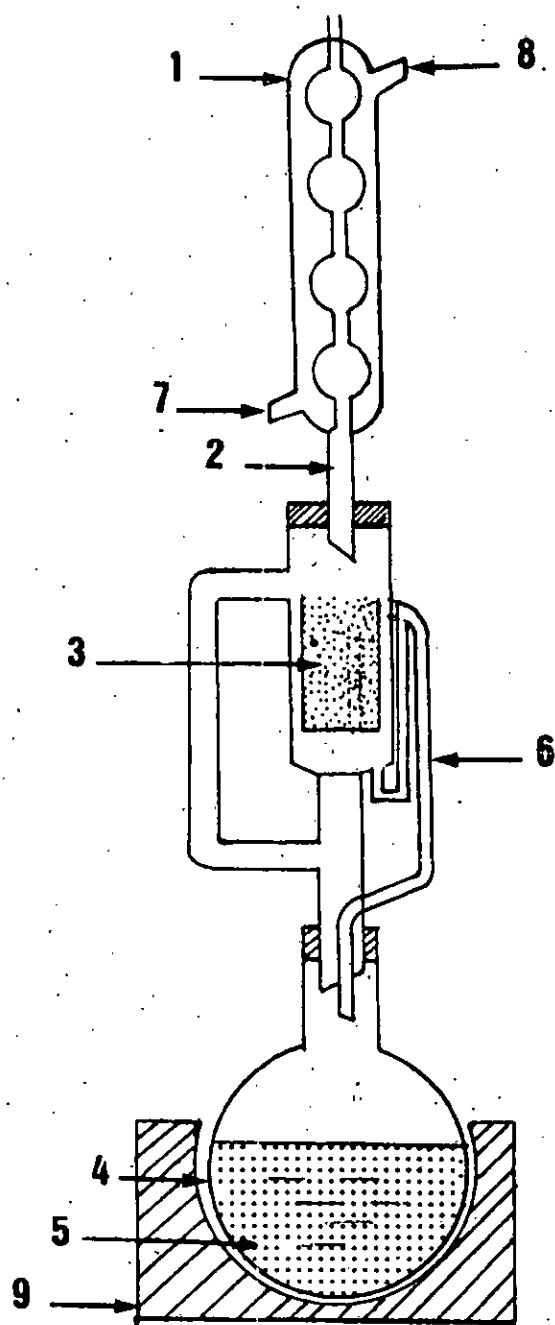
la concrète ainsi recueillie est laissée à l'air libre, durant tout une nuit, afin de chasser toute trace de n-Hexane.

Cette extraction a permis de récupérer 1.292g de concrète avec un rendement rapporté à la matière sèche de 6.46%.

Les propriétés organoléptiques et physiques de cette concrète ont été évaluées et résumées dans le tableau ci dessous:

Couleur	Aspect	Odeur	d^{20}	n^{20}
jaune clair	graisse	caractéristique du liège	0.9948	1.4850

La quantité de concrète étant insuffisante ne nous a pas permis d'évaluer les propriétés chimiques utiles telles que indices d'acide, d'ester et de saponification. Cependant, les valeurs de densité et d'indice de refraction laissent supposer que nous sommes en présence d'un produit hautement siccatif.



- 1- Refrigérant
- 2- Refrigérant
- 3- Charge végétale
- 4- Ballon
- 5- Solution+matière végétale
- 6- Siphon
- 7- Entrée d'eau
- 8- Sortie d'eau
- 9- Chauffe ballon

Fig. 5 Extacteur Soxhlet.

En effet, pour une densité supérieure à 0.96, le composé au mieux l'huile végétale devient siccatives [19].

IX.1.b- Le deuxième essai a porté sur une masse de liège de 29.5 g, de même granulométrie que précédemment, soit 250-500 μm , de taux d'humidité évalué à 5.5 % et durant le même temps d'extraction (24 h par tranches de 8 h par jour). Le protocole opératoire est identique au premier essai.

Cette extraction a permis de recueillir 1.788 g de concrète avec un rendement rapporté à la matière sèche de 6.9 %.

Les propriétés organoléptiques et physico-chimiques de cette concrète sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Couleur	Aspect	Odeur	d^{20}	n^{20}	I_A	I_S	I_E
jaune clair	graisse	caractéristique du liège	0.9951	1.4963	0.031	7.35	7.32

L'examen des valeurs de tableau montrent que:

- la concrète est une huile grasse siccative;
- de par la faiblesse de son indice d'acide (0.03), la concrète ne contient que très peu d'acides libres;
- en revanche, cette concrète contient des esters pouvant être saponifiés, vu les valeurs relativement élevés de ces indices d'ester et de saponification.

Ces conclusions auxquelles nous avons abouti militent en la faveur de l'existence dans cette concrète de biopolyesters hydroxylés et/ou phénoliques.

IX.2- L'extraction de la concrète de liège par macération à froid, à l'aide de l'éther diéthylique et du n-Hexane:

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 6 ci-après. Il est composé respectivement d'un ballon de 1 L surmonté d'un réfrigérant, d'un appareil d'agitation magnétique et d'un barreau magnétique.

Le mode opératoire suit les différentes étapes ci-après:

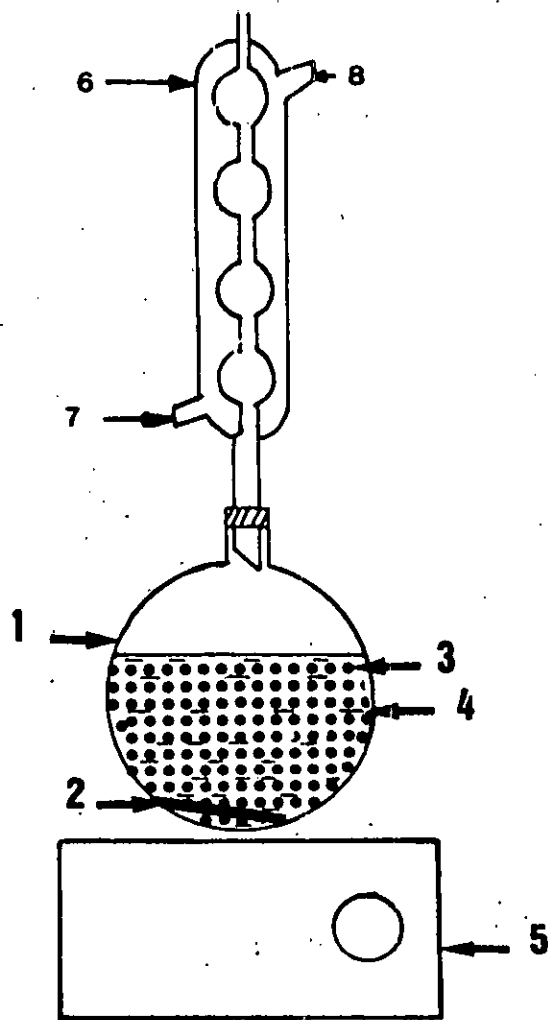
- 1- peser la quantité de liège nécessaire;
- 2- mettre le liège dans le ballon;
- 3- verser le solvant dans le ballon et ajuster son volume en fonction de l'hydromodule choisi;
- 4- mettre le barreau magnétique à l'intérieur du ballon;

Deux expériences avec chacun des solvants ont été effectuées.

IX.2.1- Extraction par macération à froid à l'aide de l'éther diéthylique:

Dans les conditions opératoires suivantes, nous avons réalisé deux extractions.

a- le premier essai a été effectué avec une masse de liège de 20 g, de granulométrie de 250-500 μm et de taux d'humidité 5 %, dans un volume de 299 ml d'éther diéthylique durant 3 h. Au-delà de ce temps d'extraction nous avons récupéré notre « micelle », solvant chargé de concrète et nous lui avons fait subir une distillation atmosphérique dans un évaporateur rotatif de type « Büchi » afin d'éliminer rapidement le maximum d'éther diéthylique. La concrète ainsi



- 1- Ballon de 1 litre
- 2- Barreau magnétique
- 3- Matière végétale
- 4- Solvant
- 5- Plaque d'agitation magnétique
- 6- Réfrigérant
- 7- Entrée d'eau
- 8- Sortie

Fig 9: Appareil d'extraction.

recueillie est laissée à l'air libre, durant toute une nuit, afin de chasser toute trace d'éther diéthylique.

Ce premier essai a permis de récupérer 0.732 g de concrète avec un rendement rapporté à la matière sèche de 3.66% .

La quantité recueillie nettement insuffisante n'a permis que l'évaluation de la densité de cette concrète. Ses propriétés organoléptiques sont reportées dans le tableau ci dessous:

Couleur	Aspect	Odeur	d ²⁰
jaune foncé	graisse	caractéristique du liège	0.9662

b-Le deuxième essai d'extraction a porté sur une masse de liège de 29.5g, de même granulométrie que précédemment soit 250-500µm, de taux d'humidité évalué à 5.5%, en utilisant un volume d'éther diéthylique égal à 440 ml .la durée de l'extraction étant de 3h 20 mn et le protocole opératoire identique à celui du premier essai.

Cette extraction a permis de récupérer 1.149g de concrète avec un rendement rapporté à la matière sèche évalué à 3.9% .

Nous avons pu mesurer les propriétés physico-chimiques de cette concrète que nous répons dans le tableau ci-après :

Couleur	Aspect	Odeur	d ²⁰	n ²⁰	I _A	I _S	I _E
jaune foncé	graisse	caractéristique du liège	0.9664	1.4849	0.026	23.8	21.8

les valeurs de ce tableau nous permettent de conclure comme précédemment.

- la concrète à l'éther diéthylique est siccativ,
- elle ne contient que très peu d'acides libres,
- par contre, de par les valeurs de ses indices d'ester et de saponification, cette concrète contient des esters saponifiables.

IX.2.2- Extraction de la concrète de liège par macération à froid, à l'aide du n-hexane:

De la même façon, deux expériences ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes, avec le n-hexane comme solvant de macération.

a) le premier essai a été réalisé avec une masse de liège de 20 g, de granulométrie 250-500 µm, de taux d'humidité de 5% et un volume de 305 ml, durant 3h. Après évaporation totale du n-hexane, cette extraction a permis de récupérer 0.3325g de concrète avec un rendement de 1.66% nettement inférieur à celui obtenu avec l'éther diéthylique.

Les propriétés organoléptiques et la densité de cette concrète sont résumés dans le tableau suivant:

Couleur	Aspect	Odeur	d ²⁰
jaune clair	graisse	caractéristique du liège	0.9814

L'on remarquera que ces caractéristiques sont très proches de celles observées, lors de l'extraction au n-Hexane sur soxhlet, cependant avec un rendement quatre fois moindre. ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à température plus élevée, l'Hexane extrait également des composés autres que la subérine, tels les cires et quelques pigments.

b-Le deuxième essai d' extraction a utilisé une masse de liège de 29.5 g, de taux d'humidité évalué à 5.5% et un volume d'Hexane égale à 447 ml .Le temps d'extraction a été fixé à 3h en suivant le même protocole opératoire.

Nous avons recueilli 0.53g de concrète correspondant à un rendement de 1.79 % de la même façon, nous présentons dans le tableau ci- dessous les propriétés organoléptiques et physico-chimiques de cette concrète

Couleur	Aspect	Odeur	d^{20}	n^{20}	I_A	I_S	I_E
jaune clair	graisse	caractéristique du liège	0.9801	1.491	0.18	68.52	68.3

Nous remarquons dans ce cas, des valeurs plus élevées des indices d'ester et de saponification, comparativement à celles obtenues par extraction sur soxhlet, avec le même solvant n-Hexane .Ceci serait probablement dû à l'extraction sélective des biopolyesters constituant la subérine, lorsque l'expérience est menée à froid; les autres composés n'étant pas extraits.

CHAPITRE X
ETUDE ANALYTIQUE DE LA
CONCRETE DU LIEGE

X.4 Introduction:

Les acides gras étant les constituants essentiels des glycérides, leur étude occupé une place prépondérante dans la chimie analytique des corps gras.

Les principales méthodes analytiques utilisées dans ce domaine font appel aux techniques chromatographiques et spectroscopiques.

PARTIE ANALYTIQUE

L'analyse qualitative des extraits a été menée par spectroscopie et par chromatographie en phase gazeuse.

X.4.4 Spectroscopie infra-rouge:

L'utilisation de l'infra-rouge dans l'analyse des différents échantillons extraits sur soxhlet, par macération à froid dans le n-hexane et par éther-diéthylique s'inscrit dans le but de:

- pouvoir identifier certains groupements fonctionnels présents dans la subérine ainsi que certaines liaisons.
- Avoir une idée générale de la présence de certaines fonctions.

Les solides ont été examinés sous forme de pastilles dans le bromure de potassium KBr, à une teneur de 5 %.

Les spectres obtenus sont représentés sur les figures ci-dessus intitulées (6), (7) et (8).

L'examen de ces trois spectres conduit aux conclusions suivantes:

Les trois spectres ne présentent pas de bandes d'absorption correspondant aux esters mais plutôt des bandes correspondant aux acides carboxyliques dimérisés;

La bande d'absorption à 1704 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison $\text{C} = \text{O}$ caractéristique des acides aliphatiques saturés;

Les bandes d'absorption en 2850 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} et 1454 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons $\text{C} - \text{H}$ des groupements méthyles et méthylènes;

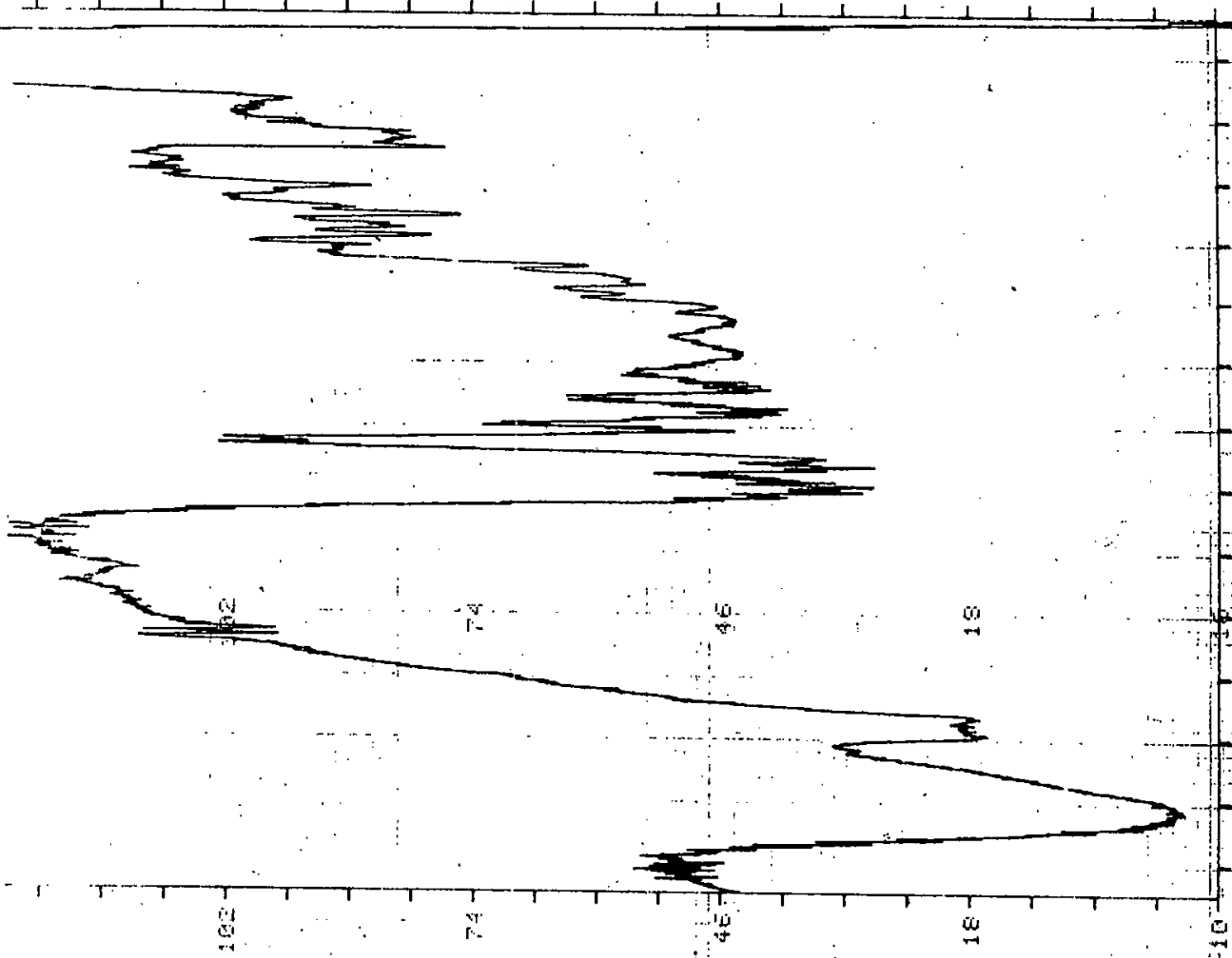


FIG (6) Sur: Soxhlet (n-hexane)

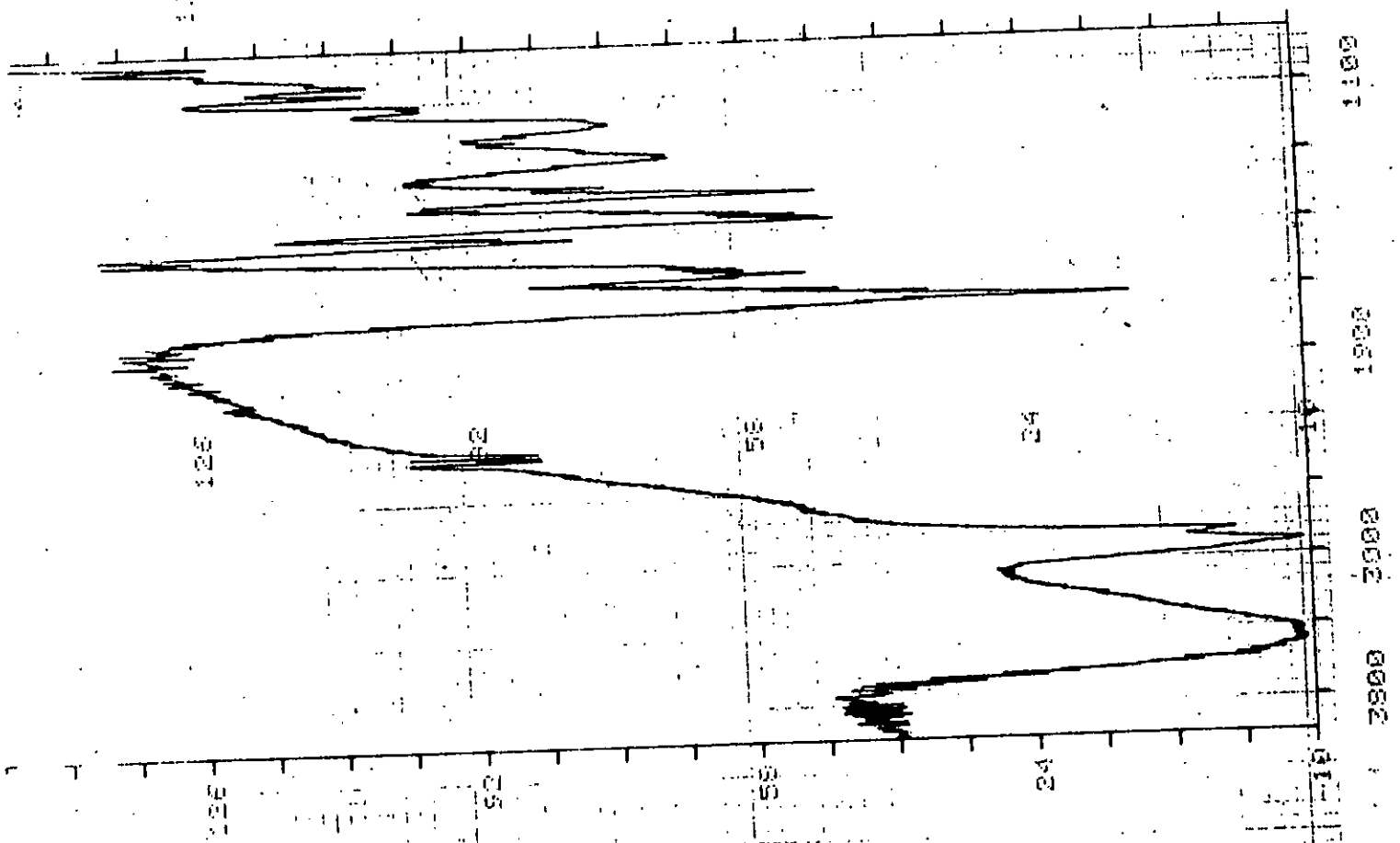


FIG (7) ether-diethyl

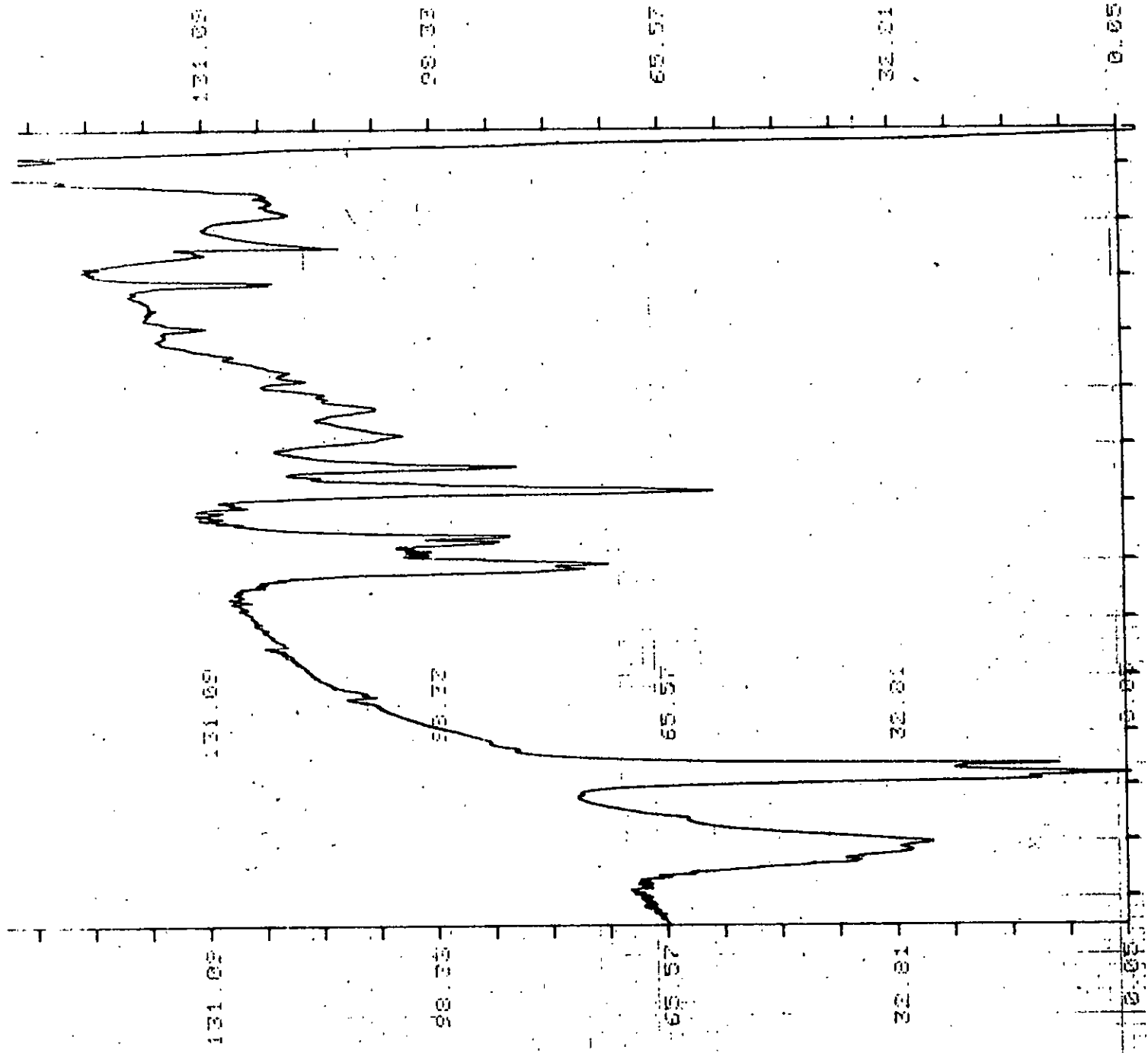


Fig (8) : n-hexane

Les bandes d'absorption de 3520 à 3414 cm^{-1} correspondent aux vibrations de la liaison (OH) du groupe hydroxyle associée mettant en évidence l'existence des acides carboxyliques sous forme de dimères;

Les bandes d'absorption à 1460 cm^{-1} et 855 cm^{-1} correspondent à la liaison époxyde CH - CH



La bande d'absorption à 1681 cm^{-1} correspond à l'existence d'un acide α, β insaturé;

Ainsi, l'examen de ces spectres laisse supposer que l'extraction a conduit à un mélange d'acides carboxyliques saturés et α, β -insaturés voire même d'hydroxyacides.

X 1.2 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

X 1.2.1 Analyse des composés très peu volatils EN CPG

X 2.2 * Dérivation:

L'analyse des composés monomères très peu volatils est souvent possible par chromatographie en phase gazeuse, si on peut les transformer en dérivés volatils.

L'exemple type de cette pratique est l'analyse courante des acides gras supérieurs à l'état d'esters méthyliques.

Plusieurs méthodes ont été proposées dans ce but:

- Soit par hydrolyse alcaline
- Soit par transestérification en utilisant KOH ou encore BF₃ dans CH₃OH
- Soit hydrogénation en utilisant du Li AL H₄ ou Li AL D₄ dans le tétrahydrofurane.

La méthode utilisée dans notre étude est la transestérification en utilisant du BF₃ dans CH₃OH.

(44)

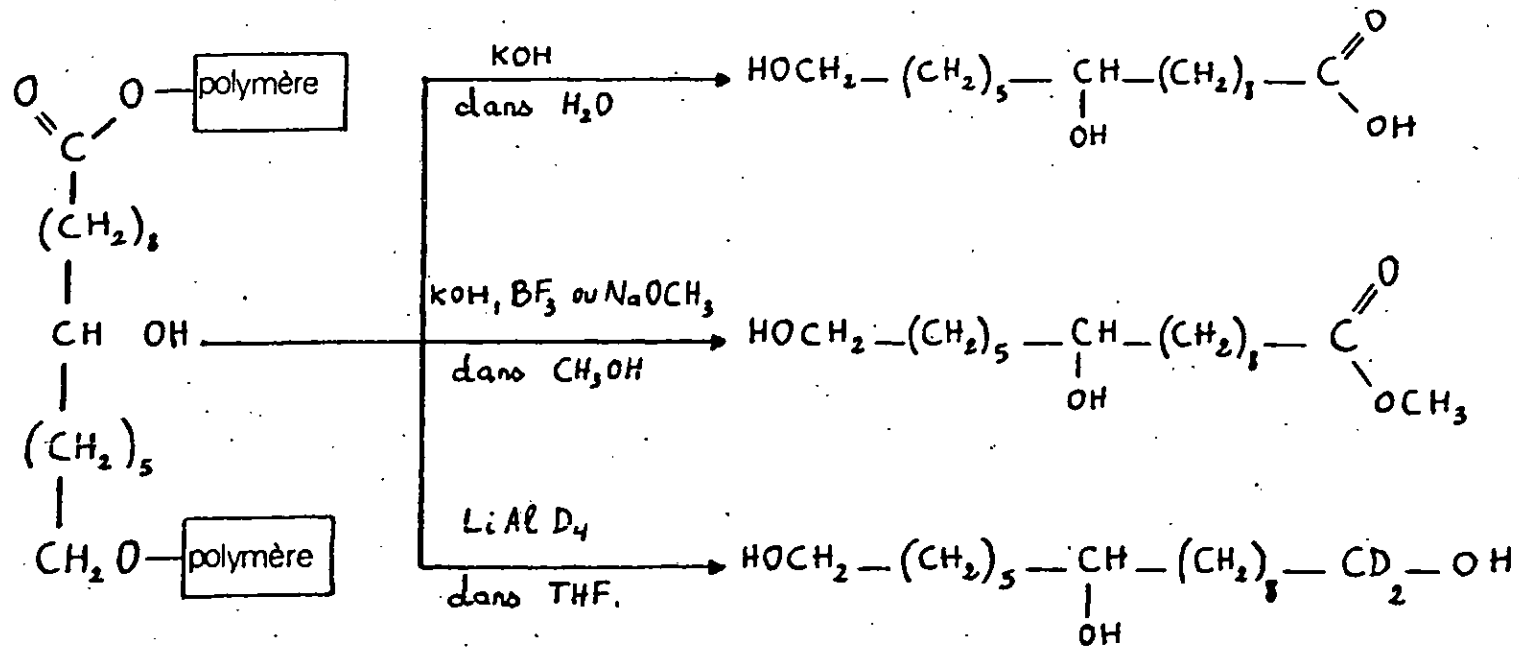


figure : méthodes chimiques de dépolymérisation des biopolyesters .

a. Préparation de l'échantillon pour essai [13]

L'échantillon pour essai doit être sec et limpide. En conséquence, opérer selon la norme NFT 60-200, mais en chauffant l'échantillon juste au dessus de son point de fusion.

Prise d'essai

Une pesée précise n'est pas nécessaire. L'importance de la prise d'essai a seulement besoin d'être connue pour choisir la taille du ballon et les quantités de réactifs à utiliser selon le tableau suivant:

Prise mg	Capacité du ballon ml	Solution NaOH ml	Solution de BF ₃
100 - 250	50	4	5
250 - 500	50	6	7
500 - 750	100	8	9
750 - 1000	100	10	12

Dans le cas où les esters méthyliques sont destinés à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, la prise d'essai doit être de préférence d'environ 350 mg.

Si elle est plus faible, il y a lieu de prendre des précautions pour que l'échantillon prélevé soit représentatif.

b. Préparation des esters méthyliques:

Introduire la prise d'essai dans le ballon approprié; ajouter la quantité prescrite de la solution méthanolique d'hydroxyde de sodium et un régulateur d'ébullition. Adapter le réfrigérant sur le ballon.

- Porter à l'ébullition à reflux jusqu'à disparition des gouttelettes de matières grasses.
- Dans le mélange maintenu à l'ébullition, ajouter la quantité prescrite de la solution méthanolique de (BF₃) par le haut du réfrigérant en utilisant la pipette graduée munie d'une poire ou la pipette automatique. Poursuivre l'ébullition pendant 2 min.
- Ajouter ensuite au mélange bouillant 2 à 5 ml d'heptane par le haut du réfrigérant et poursuivre l'ébullition pendant 1 min.
- Arrêter le chauffage, puis débrancher le réfrigérant. Ajouter un peu de solution saturée de chlorure de sodium et agiter doucement le ballon plusieurs fois par rotation.
- Continuer à ajouter de la solution saturée de chlorure de sodium pour amener la hauteur du liquide au niveau du col du ballon.
- Laisser décanter et transférer environ 1 ml de la couche supérieure (solution heptanique) dans un tube à essai et ajouter du sulfate de sodium anhydre pour éliminer les traces d'eau. No. 2 800
- Si la prise d'essai est d'environ 350 mg, la solution heptanique obtenue contient environ 5 à 10 % d'esters méthyliques et peut être injectée directement dans la colonne dans le cas de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.
- Si la prise d'essai est supérieure, diluer la solution héptanique pour obtenir une concentration de 5 à 10 % en esters méthyliques.
- Si l'on veut obtenir la totalité des esters à l'état sec, recueillir le liquide (solution saline et phase leptanique) contenu dans le ballon dans une ampoule à décanter de 250 ml. Recueillir la phase heptanique et extraire la solution saline deux fois avec des fractions de 50 ml d'éther de pétrole ou d'hexane.

Réactifs utilisés

Hydroxyde de sodium : 0,5 N

Trifluorure de BORE² (BF₃): solution méthanolique 12 à 15 %

Sulfate de sodium : anhydre

Chlorure de sodium : Solution aqueuse saturée

Les échantillons extraits à partir du liège sur soxhlet à l'hexane et par macération à froid à l'éther diéthylique, ayant subi une estérification au BF₃ méthanolique ont été analysés sur colonne capillaire en isotherme et sur colonne remplie carbowax 20 M en programmation de température.

Les conditions opératoires générales sont reportées sur le tableau (a) suivant:

Appareil de CPG	Fisons instrument GC 9000	PYE UNICAM Série 304
Colonne Diamètre intérieur Longueur Epaisseur du film	Colonne capillaire en silice fondue 0,25 mm 30 m 0,25 mm	Colonne remplie en acier Inoxydable
Phase stationnaire	DB WAX	Carbowax 20 M sur chromosorb W; AW; DWCS; 80 - 100 mesh
Détecteur	ionisation de flamme	ionisation de flamme
Gaz vecteur Débits: Azote H ₂ Azote	H₂ 2 ml/min 25 ml/min 350 ml/min	N₂ 30 ml/min 20 ml/min 200 ml/min
Températures: Détecteur Injecteur Colonne	240°C 240°C 240°C	Programmation de la température de la colonne. Température initiale: 100°C Température finale: 200°C Vitesse de programmation 4°C/min
Quantité injectée	4 µl	4 µl
Etalons esters de référence	C ₁₆ , C ₁₇ , C ₁₈ , C _{18:1} , C _{18:2} , C _{20:1} , C ₂₂ , C ₂₄	C ₁₀ , C ₁₁ , C _{11:1} , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₆ , C ₁₇ , C ₁₈ , C _{18:1} , C _{18:2}

Interprétation des résultats de l'analyse chromatographique:

Les échantillons de subérine extraite à l'hexane sur soxhlet et *al ether diethylique* ayant subi une estérification métham^olique au BF₃, ont été analysés sur les deux colonnes chromatographiques précitées.

A partir des étalons d'esters méthyliques, il nous a été possible d'approcher l'identification de certains constituants majoritaires de la subérine.

Il s'agit en l'occurrence des acides tant saturés que mono et polyinsaturés (deux doubles liaisons) en C₁₀ jusqu'à C₁₈.

Ces derniers sont reportés dans le tableau (b) suivant.

Constituants de la subérine et teneur relative en %				
Extraction	Colonne capillaire DB WAW		Colonne classique Carbowax 20 M	
	Composés	Teneurs (%)	Composés	Teneurs (%)
A l'éthanol sur Au soxhlet	C ₁₆	5,182	C ₁₀	0,381
	C ₁₇	59,844	C ₁₁	
	C ₁₈	0,787	C ₁₂	13,431
	C _{18:1}	4,342	C ₁₄	8,333
	C _{18:2}	10,728	C ₁₆	5,402
	C _{18:3}	3,466	C ₁₈	28,442
à l'éther- diéthylique	C ₁₆	0,477	C ₁₀	3,129
	C ₁₇	0,476	C ₁₁	4,586
	C ₁₈	0,329	C ₁₂	0,759
	C _{18:1}	0,428	C ₁₃	0,329
	C _{18:2}	0,597	C ₁₄	7,570
			C ₁₆	7,880
			C ₁₇	1,035
			C ₁₈	
			C _{18:1}	6,458
			C _{18:2}	
		C _{18:3}		

C_{X,Y} où : X : nombre de Carbone
 Y : nombre de doubles liaisons

CONCLUSION

Dans le cadre de notre travail, qui est une suite des travaux effectués auparavant, nous nous sommes intéressés notamment, à l'extraction par solvants (hexane et éther-diéthylique) de la subérine du liège de la région de Béjaïa et à son étude analytique par spectroscopie infra-rouge et par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus nous permettent d'avancer certaines conclusions, à savoir que:

- La granulométrie préconisée par les travaux antérieurs (250 à 500 μm) s'avère effectivement efficace puisque elle donne de bons rendements,
- La méthode au BFA méthanolique utilisée pour la dépolymérisation de la subérine, conduit à une transestérification efficace,
- Les conditions opératoires de la chromatographie avec programmation de température de 70 à 200°C semblent être optimales,
- Pour une bonne identification, il y a lieu d'utiliser une gamme complète d'étalons d'esters méthyliques de référence,
- Ce travail mériterait d'être poursuivi pour une meilleure connaissance de la subérine extraite du liège. Pour cela, nous préconisons d'effectuer des extractions plus nombreuses et successives à l'aide de plusieurs solvants.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- JEAN DENISE *RAFFINAGE DES HUILES ALIMENTAIRES* 1981
- 2- Manuel des corps gras
 Coord A KARLESKIND
 Paris; Lavoisier 1992
- 3- MARATINAT: Le liège ses produits et ses sous produits
- 4- ALILI: Thèse de Magister INA
 Contribution à l'étude de la régénération de chêne-
 liège dans la forêt domaniale de Beni-Ghobri W.Tizi-Ouzou
- 5- AOUKA: Thèse d'ingénieurat INA 1980
 Etude de la régénération naturelle de chêne-liège
 (Quercus suber L)
- 6- PERREIRA: Chemical composition and variability of cork from
 Quercus suber L
 Wood science and technology 1988
- 7- E.KOLATTUKUDY and C.L SOLIDAY
 Cellular and molecular biology og plant stress
 Page 380-400 1985
- 8- E. KOLATTUKUDY: Biopolyester membranes of plantes: Cutin and
 suberine May 1980
- 9- Revue Française sur les céréales AVRIL
- 10- ADOUR: Thèse d'ingénieurat ENP 1993
- 11- F.MEZINI: Thèse d'ingénieurat ENP 1994
- 12- BENKACI : Thèse d'ingénieurat ENP
- 13- *LES HUILES ESSENTIELLES* ANFOR 1989

- 14- Chimie organique: Structure des molécules
 ALLINGER - CAVA - Jonson-De Jongh- Le Bel Stevens
 Tome 1, 2, 3 Paris 1984
- 15- CONSUELO AGULLO and ELISED SEOANE
 Free hydroxyl groups in the cork suberin
 Chemical and industrie 5 september 1981
- 16- C. SEDANE, M. ARMO, JR PEDRO and J SANCHEZ PARAREDA
 A stereospecific synthesis of cis - civetone from
 phloionic acid of cork.
 Chemical and industry 4 mars 78
- 17- Two new epoxy-acids from the cork of Quercus suber
 E SEOANE, M C SERRA and C AGULLO, 6 august 77.
- 18- J. TRANCHANT
 Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse
 Ed. MASSON, Paris 1982.
- 19- J.P WOLFF
 Manuel d'analyse des corps gras
 Azoulay Editeur, Paris 1968.
20. K. OTHMER : Encyclopedia of chemical technology, Vol. 7
 third ed. John Willey et Sony, New York, 1979
21. EKMAN C. ECKERMAN . A. MATTILA et E. SUOKAS:
 CONVERSION de substances végétales en produits chimiques
 Brever. 1986.
22. A. STRICH : LIEGE, acides gras, preparation, structure.
 ALGER : IMPRIMERIE La typo - Litho et Jules Carbonet
 Roumis, 1952

ANNEXE I

LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES CORPS GRAS

1- Propriétés physiques:

Densité relative à 20°C (d)

C'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, à la masse d'un égal volume d'eau distillée à 20°C.

La densité relative d^{20} est donnée par la formule:

$$d = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_2} \quad (1)$$

où M_0 : est la masse en grammes de la fiole

M_1 : est la masse en grammes de la fiole remplie d'eau

M_2 : est la masse en grammes de la fiole remplie d'huile

- Indice de réfraction (n_D^t):

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile maintenue à température constante.

L'indice de réfraction n_D^t à la température de référence est donnée par la formule:

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0,00035 (t' - t) \quad (2)$$

0,00035 étant la variation par degré pour les acides gras, ainsi que pour les glycérides au voisinage de 40°C.

n_D^t est la valeur de lecture à la température t' à laquelle a été effectuée la détermination.

- Le point de fusion et le point de solidification qui permettent d'apprécier le degré de pureté d'un corps gras.

2- Propriétés chimiques:

Les propriétés chimiques des glycérides dépendent essentiellement de celles des acides gras qui les constituent.

- Indice d'acide IA

L'indice d'acide (IA) est le nombre de milligrammes (mg) d'hydroxyle de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme (g) d'huile

L'IA est donnée par la formule:

$$IA = \frac{5,61 V}{m}$$

V: est le volume en millimètres, de la solution de KOH utilisée

m: est la masse en grammes de la prise d'essai

- Indice de saponification (Is)

L'indice de saponification d'un corps gras est le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour neutraliser les acides et saponifier 1 gramme d'huile.

L'Is est égal à:

$$Is = \frac{56,1 (V_0 - V_1) \cdot T}{m}$$

V_0 : est le volume en ml de la solution d'HCl utilisé pour le témoin

V_1 : est le volume en ml de la solution d'HCl utilisé pour l'échantillon à analyser

m : est la masse en gr de la prise d'essai

T : est le titre exact de la solution d'HCl utilisée

Indice d'ester (I_E)

L'indice d'ester (I_E) est le nombre de milligrammes de KOH nécessaire à la neutralisation des acides libérés par hydrolyse des esters contenus dans un gramme d'huile.

L' I_E peut être calculé à partir de l'expression

$$I_E = I_S - I_A \quad (5)$$

Les trois indices vont nous renseigner sur un certain nombre des propriétés des huiles.

$$\text{Pour un acide gras pur } I_E = 0 \quad I_S = I_A \quad (6)$$

$$\text{Pour un ester pur } I_A = 0 \quad I_S = I_E \quad (7)$$

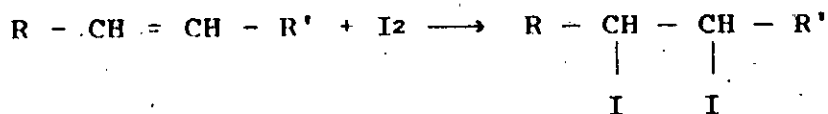
Le pourcentage d'impuretés est exprimé en mûles d'acides gras libres pour 100 mûles d'acides gras totaux (libres et combinés).

$$\% \text{ impuretés} = \frac{I_A}{I_S} \times 100 \quad (8)$$

Indice d'iode (I_I)

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 grammes de corps gras.

Le principe est basé sur la fixation de l'halogène (L'iode) sur les liaisons éthyléniques du corps gras.



cette réaction facile à réaliser se fait à température ambiante est à l'obscurité.

L'I₂ est donné par:

$$I_2 = \frac{12,69 (V_0 - V_1) \cdot T}{m}$$

où:

V₀: est le volume, en millilitres, de la solution Na₂S₂O₃ utilisée par le témoin,

V₁: est le volume, en millilitres, de la solution Na₂S₂O₃ utilisée pour l'échantillon.

T: est le titre exact de la solution de Na₂S₂O₃ utilisée.

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

L'insaponifiable:

Est la masse, en grammes, de composés non saponifiables qui ne réagissent pas avec une base forte pour donner des savons, insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques contenus dans 100 grammes de corp gras.

La teneur en niptier insaponifiables, exprimée en pourcentage massique, est donnée par l'expression:

$$\frac{M_1}{M_0} \cdot 100$$

où:

M₀: est la masse, en grammes, de la prise d'essai

M₁: et la masse, en grammes, du résidu séché.

Détermination du taux d'humidité:

Pour ce faire, il faut se munir de l'appareil de STARK, le réactif utilisé et le xylène (benzène ou toluène).

Nous procédons de la manière suivante:

Dans un ballon de 500 ml, nous introduisons 20 à 30 grammes ($\pm 0,001$ g) de matière végétale.

Nous versons ensuite 200 ml de xylène dans le ballon, que nous surmontons d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué.

Ensuite nous portons à reflux, (2 à 4 gouttes par seconde); jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide, vers la fin du dosage, nous augmentons le chauffage afin de récupérer toutes les gouttes déposées sur les parois du réfrigérant; enfin, nous laissons refroidir ensuite nous notons le volume d'eau dans le récipient.

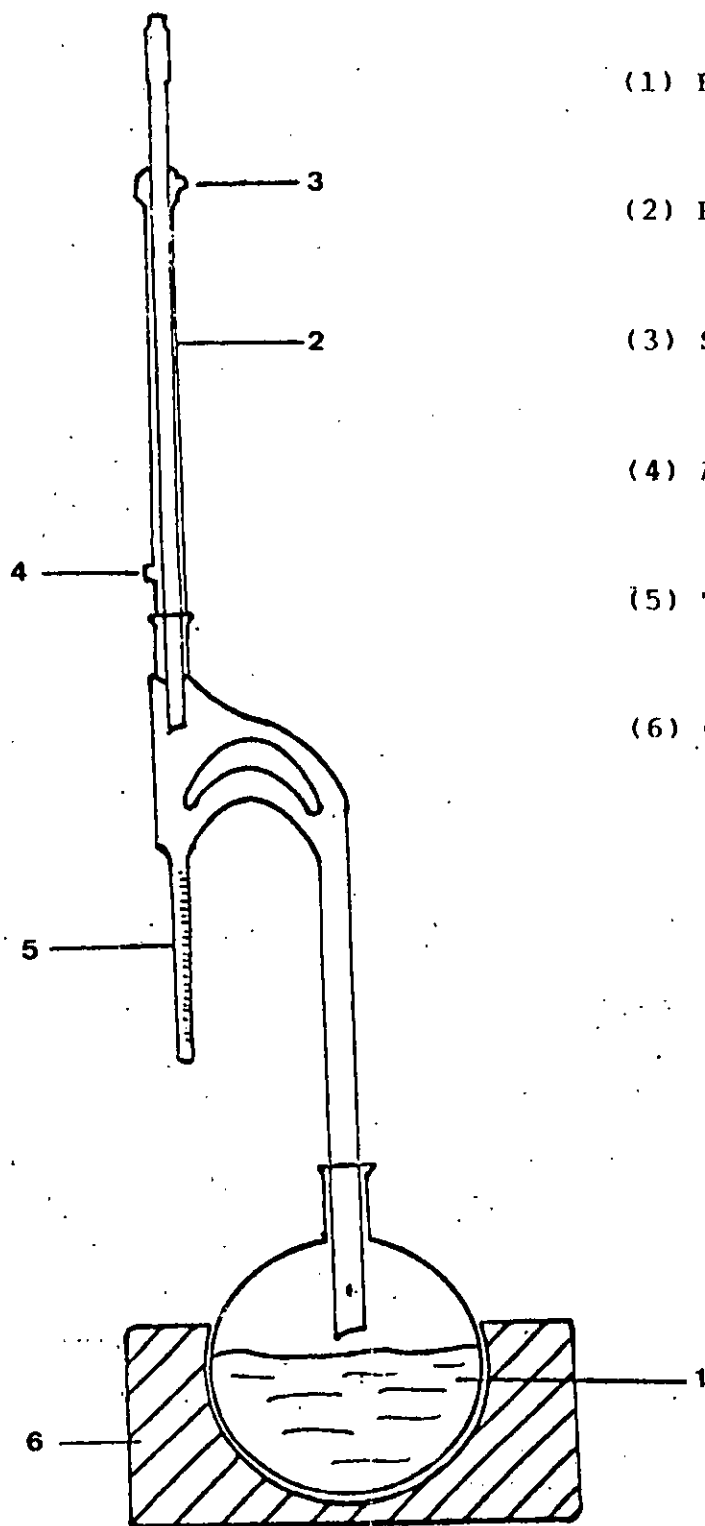
La teneur en eau dans la matière végétale est calculée par la formule suivante:

$$H = (V \cdot 0,998) 100/G$$

H: Teneur en eau (%)

V: Volume d'eau (ml)

G: Masse de la matière végétale (g).



(1) Ballon de distillation

(2) Réfrigérant

(3) Sortie d'eau

(4) Arrivée d'eau

(5) Tube de recette gradué

(6) Chauffe ballon

Fig : Appareil DEAN et STARK.

ANNEXE II

Nom scientifique	Nom usuel	Formules développées	Cx
<u>-Acides saturés</u>			
Héxanoïque	Caproïque	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	C_6
Octanoïque	Caprylique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	C_8
Décanoïque	Caprique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	C_{10}
Dodécanoïque	Laurique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	C_{12}
Tétradécanoïque	Myristique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	C_{14}
Héxadécanoïque	Palmitique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	C_{16}
Octadécanoïque	Stéarique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	C_{18}
Eicosanoïque	Arachidique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	C_{20}
Décossanoïque	Béhénique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	C_{22}
<u>-Acides éthyléniques</u>			
Héxadécène-9 oïque	Palmitoléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C_{16}^1
Octadécène-9 oïque	Oléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	C_{18}^1
Docosène-13 oïque	Erucique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$	C_{22}^1
Octadécadiène 9-12 oïque	Linoléique	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	C_{18}^2
Octadécatriène 9-12-15 oïque	Linoléniqne	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	C_{18}^3

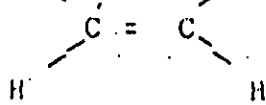
ACIDES SATURÉS

Acide Palmitique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CO}_2\text{H}$

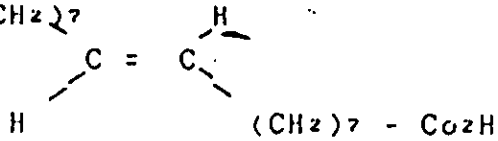
Acide stéarique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{CO}_2\text{H}$

ACIDES INSTATURÉS

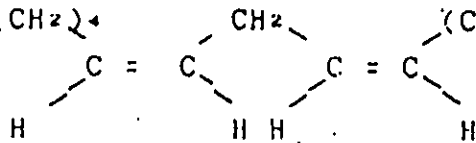
Acide oléique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{C} = \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H}$



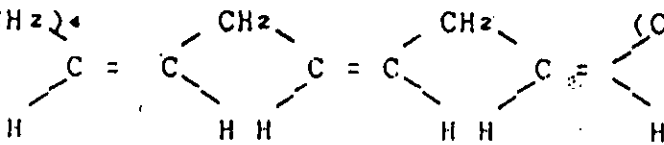
Acide oléidique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{C} = \text{C} - \text{H}$



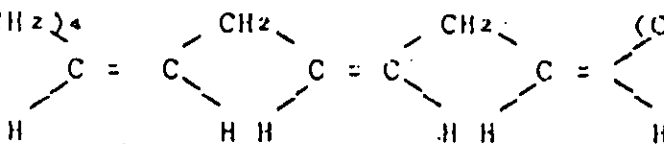
Acide Linoléique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H}$



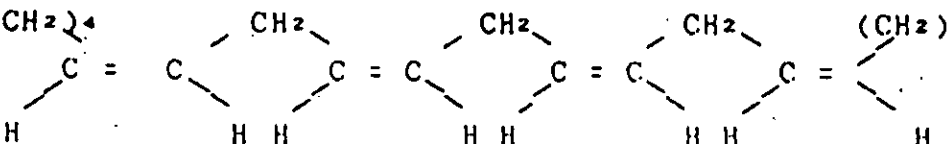
Acide α Linoléique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H}$



Acide γ Linoléique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}_2\text{H}$



$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{CO}_2\text{H}$



Acide arachidique

COLONNE CAPILLAIRE

DATA SAVED TO BIN # 4

16/06/94 11:47:14

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 6 INDEX 6 BIN 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.342	4.72	2864	01
2	3.177	5.44	6782	01
3	0.933	6.38	1991	01
4	3.831	6.7	8177	01
5	4.599	7.32	9818	02
6	25.551	8.31	54542	02
7	6.317	8.47	13484	02
8	54.251	9.3	115809	03
TOTAL	100.		213467	

ETALONS

STANDARTS

C16; 0+C17; 0+C18: 0+C18; 1+C18; 2+C18; 3+C20; 0+C22: 0+C24: 0

CHANNEL A

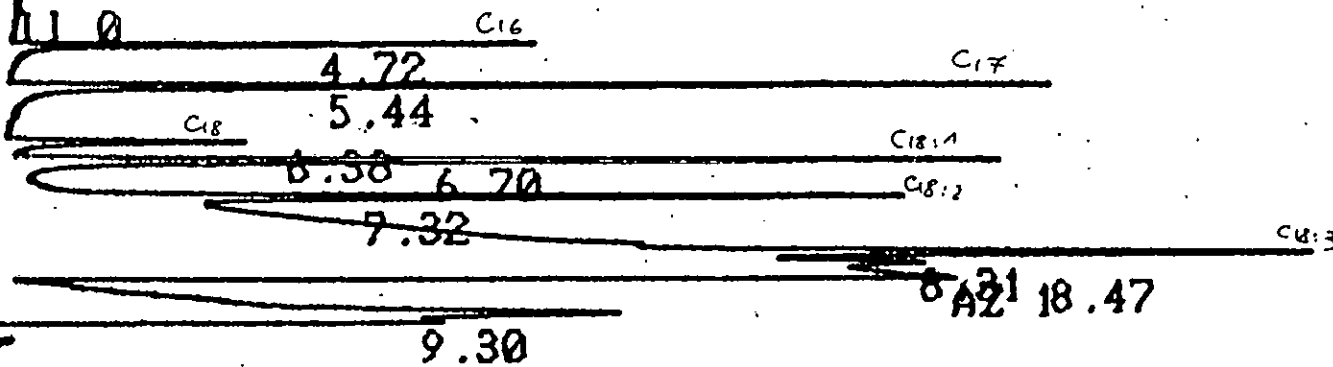
INJECT

16/06/94 11:47:14

STORED TO BIN #

4

11 1



AZ 1

ECA

ECHANT

N1

20/06/94

CHANNEL A INJECT 16/06/94 10:39:20 STORED TO BIN # 1

11 1 AZ 1

4.62 11.0
4.69

5.42
5.88
6.63

7.27

8.34

11.06

12.89 12.75

DATA SAVED TO BIN # 1

16/06/94 10:39:20

CH= "A" PS= 1.

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

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC	
1	0.617	4.62	105	02	
2	5.182	4.69	882	03	C16
3	59.844	5.42	10186	01	C17:0
4	0.87	5.88	148	01	
5	0.787	6.33	134	01	C18:0
6	4.342	6.63	739	01	C18:1
7	10.728	7.27	1826	01	C18:2
8	3.466	8.34	590	01	C18:3
9	0.875	11.06	149	01	
10	1.61	12.75	274	02	
11	9.753	12.89	1660	03	
12	1.927	14.47	328	01	

TOTAL 100.

17021

ECHANTN; 2

CHANNEL A INJECT 16/06/94 11:22:33 REPLAYED FROM BIN # 3

11 1

11 0 3.79

~~.41~~ 4.71

5.43

~~6.66~~ 6.36

7.29

12.07

12.90

16.81

16/06/94 11:22:33

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 5 INDEX 5 BIN 3

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.04	3.79	74	01
2	0.017	4.41	31	01
3	0.477	4.71	884	01
4	8.476	5.43	15695	02
5	0.329	6.36	609	02
6	0.428	6.66	792	03
7	0.597	7.29	1106	01
8	88.57	12.07	164004	08
9	0.336	12.9	622	05
10	0.73	16.81	1351	01

C16

C17

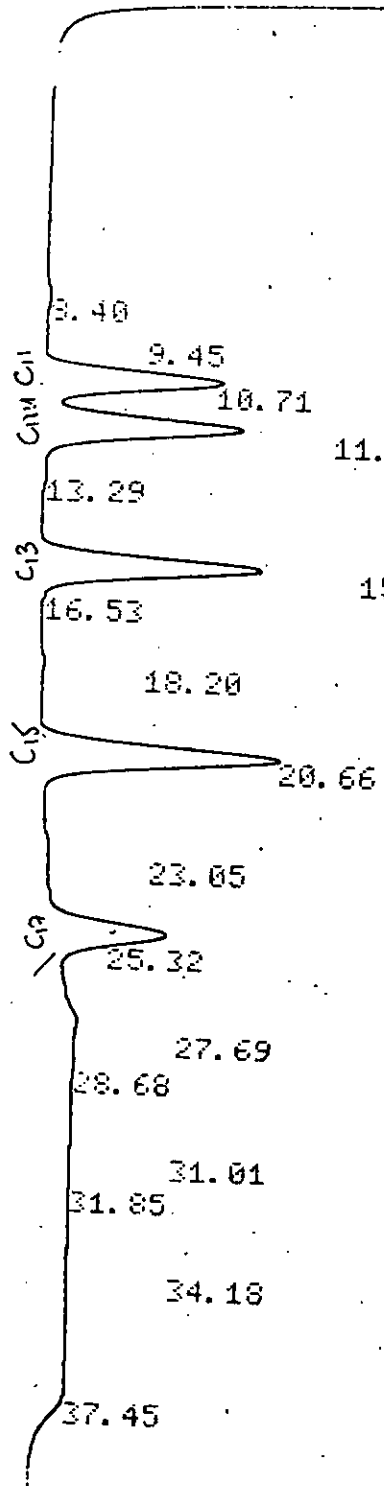
C18

C18:1

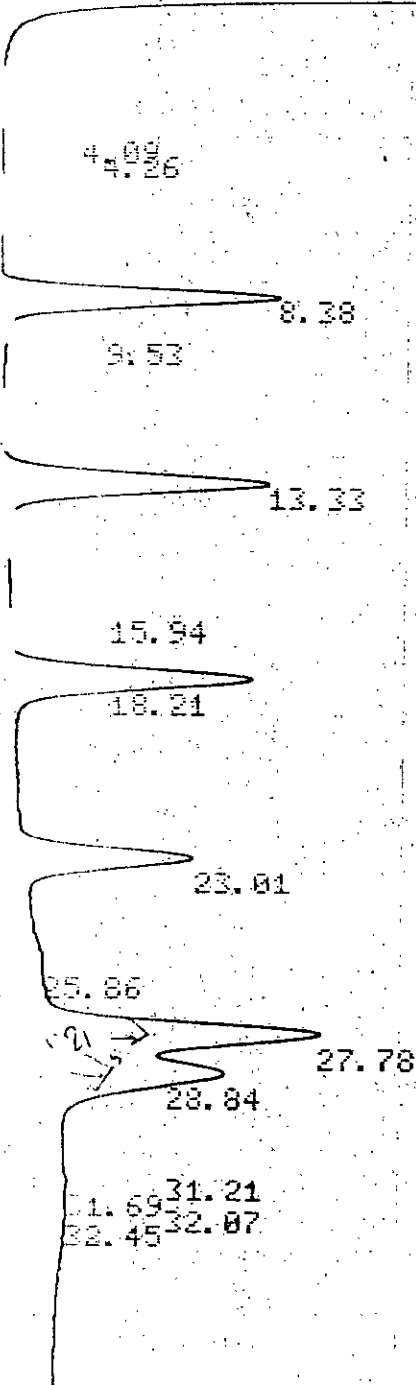
C18:2

TOTAL 100. 185168

COLONNE CLASSIQUE



Extra peaks:
C11, C11.1, C13, C15, C17



C10

C12

C14

C16

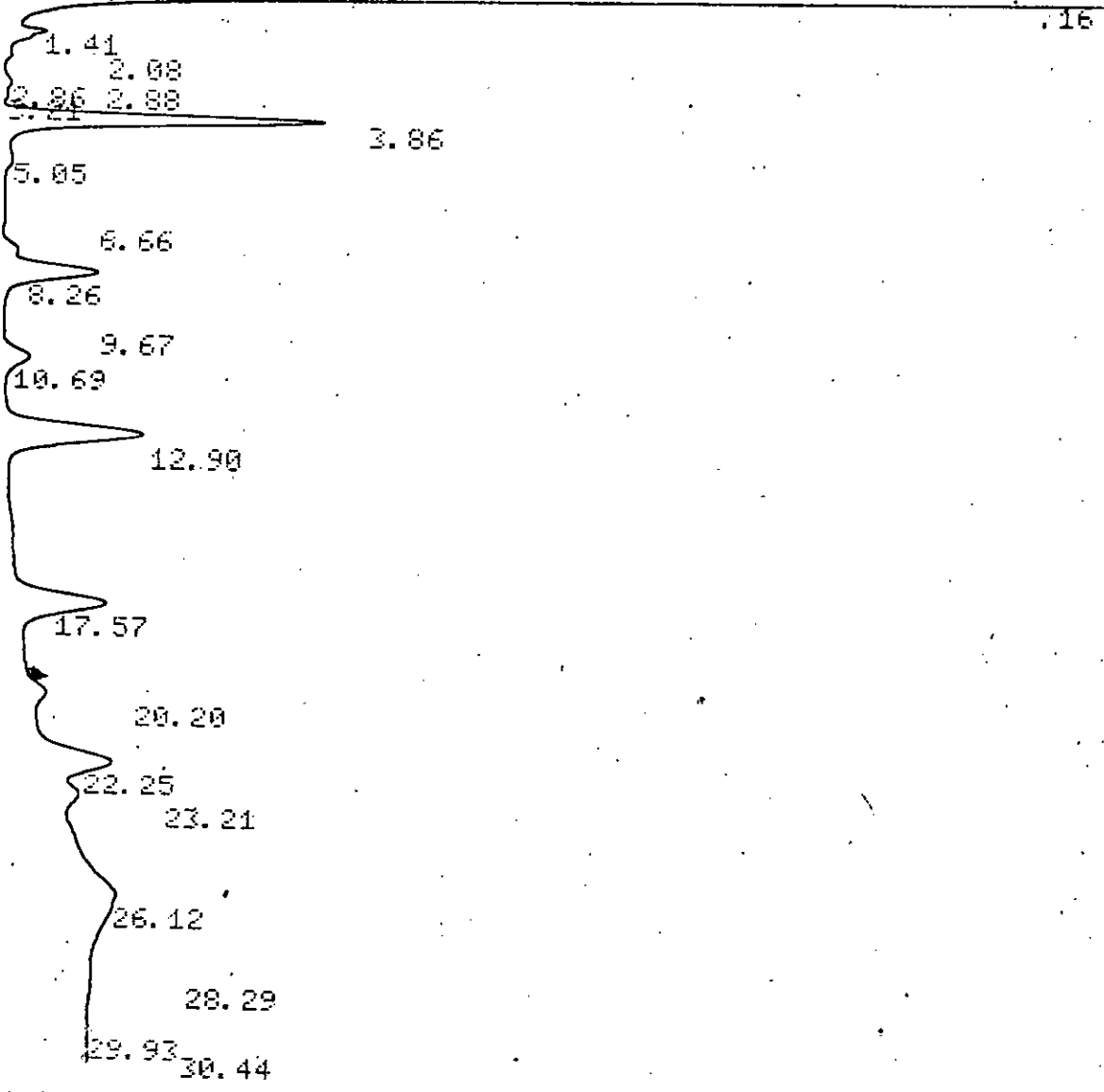
C18:0 C18:2

C18:1 C18:3

Ethylons:
C10, C12, C14, C16, C18, C18:1, C18:2

Soxhlet

CHANNEL R INJECT 03:28:33 STORED TO BIN # 4



INPUT OVERRANGE AT RT= 0.3

03:28:33

CH= "A" PS= 1.

LE	1.	METHOD	0.	RUN	4	INDEX	4	BIN	4
EA#		AREA%		RT		AREA	BC		
1		95.704		0.16		35896599	01		
2		0.053		1.41		19882	01		
3		0.003		2.08		1244	01		
4		0.01		2.86		3651	02		
5		0.008		2.88		3185	02		
6		0.005		3.21		1731	02		
7		0.836		3.86		313511	02		
8		0.037		5.05		14046	03		
9		0.004		6.66		1419	02		
10		0.403		8.26		151178	08		
11		0.003		9.67		1035	06		
12		0.102		10.69		38243	06		
13		0.577		12.9		216519	02		
14		0.358		17.57		134445	02		
15		0.06		20.2		22387	02		
16		0.415		22.25		155653	02		
17		0.186		23.21		69765	02		
18		1.084		26.12		406693	02		
19		0.134		28.29		50379	02		
20		0.011		29.93		4108	02		
21		0.006		30.44		2197	03		

OTHL 100. 37507870

131

Ether diethylique

CHANNEL A INJECT

02:49:17 STORED TO BIN # 3

~~1.83~~
1.62 1.42 .29
~~2.81~~
~~2.95~~

5.08 3.94

6.81
7.69
8.35

9.99
9.75
10.80

12.49
13.03

14.97
15.47

16.89
17.69

18.81

20.27
21.01

22.33
23.28

24.71
25.21

26.21
27.01

27.80
28.92

29.96
30.37

07

OVERRRANGE AT RT= 0.31

02:49:17

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 3 BIN 3

#	AREA%	RT	AREA	BC
1	79.328	0.29	14218148	08
2	0.009	1.03	1577	05
3	0.221	1.42	39555	06
4	0.237	1.62	42466	07
5	0.008	2.51	1444	02
6	0.629	2.95	112658	02
7	11.13	3.94	1994789	08
8	0.051	5.08	9108	05
9	0.028	6.81	4938	01
10	0.647	7.69	115978	02
11	0.03	8.35	5379	02
12	0.004	8.99	695	03
13	0.047	9.75	8411	02
14	0.948	10.8	169843	02
15	0.006	12.49	1086	02
16	0.157	13.03	28090	02
17	0.017	14.97	3057	02
18	0.068	15.47	12166	02
19	0.001	16.89	177	02
20	1.565	17.69	280409	02
21	0.042	18.81	7545	02
22	0.503	20.27	90201	02
23	0.024	21.01	4276	02
24	1.629	22.33	291909	02
25	0.899	23.28	161149	02
26	0.211	24.71	37900	02
27	0.214	25.21	38312	02
28	0.762	26.21	136644	02
29	0.112	27.01	20162	02
30	0.001	27.8	214	03
31	0.46	28.92	82515	02
32	0.007	29.96	1327	02
33	0.006	30.37	1055	03

TOTAL

100.

17923183