

2/93

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

THEME

**EXTRACTION ET ETUDE ANALYTIQUE
DE LA SUBERINE DU LIEGE DE
LA REGION DE BEJAÏA**

Proposé par :

Mr R. BELABBES

Etudié par :

Melle ADOUR Lydia

Dirigé par :

Mr R. BELABBES

Année Universitaire 1992 - 1993

E.N.P. 10 , Avenue Hacén Badi - El-Harrach - Alger .

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

BIBLIOTHEQUE — المكتبة

Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

THEME

*EXTRACTION ET ETUDE ANALYTIQUE
DE LA SUBERINE DU LIEGE DE
LA REGION DE BEJAÏA*

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

Mr R. BELABBES

Melle ADOUR Lydia

Mr R. BELABBES

Année Universitaire 1992 - 1993

E.N.P. 10 , Avenue Hacen Badi - El-Harrach - Alger .

MINISTERE AUX UNIVERSITES
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT : GENIE-CHIMIQUE
PROMOTEUR : PROFESSEUR R. BELABBES
ELEVE INGENIEUR : ADOUR LYDIA

وزارة التعليم
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
دائرة : الهندسة الكيميائية
الموجه : الأستاذ ر. بلعباس
الطالبة : عدور ليديا

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 comes from Bejaia and neighbourhood. Among them: steam distillation, and 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 Béjaia.

L'extraction de la subérine du liège de la région de Béjaia a été menée par divers procédés : entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et extraction par solvants volatils.

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

مُلخَص : استخلاص ودراسة تحليلية للفليين الفرنان لمنطقة بجاية.

لقد تم استخلاص مادة الفليين من الفلين المتواجد بمنطقة بجاية بطرق عدة : الجذب ببخار الماء والتقطير المائي وكذا المدييات المتبخرة. تمت دراسة تحليلية في المرحلة الغازية اعتماداً على المطيافية والكروماتوغرافية من أجل التوصل إلى التركيب الكيماوي للفليين.

DEDICACES

A mes Chers ● Grands Parents ●

A mes Chers ☼ Parents ☼

A mes Frères et Soeurs

A mes Oncles et Tantes

A tous mes Chers Amis

- REMERCIEMENTS -

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'E.N.P. Il a pu être concrétisé grâce aux précieux conseils de Monsieur R. BELABBES professeur au département.

Je le remercie pour toute la patience et la bienveillance qu'il n'a sans cesse montrées tout au long de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Madame S. CHARCHARI, maître assistante 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 Monsieur E.H. BENYOUCEF, et également à Mademoiselle C. BOUTEKEDJIRET d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Les remerciements vont également à Monsieur M. BENIDDIR, à Monsieur A. ZAID ainsi qu'à tous les étudiants de MAGISTER de m'avoir conseillé et aidé de manière opportune.

Je voudrais également témoigner ma reconnaissance à Monsieur MENNAS Directeur de l'E.N.L de Cap Aokas, je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de mon jury d'examen.

Enfin, je ne saurais oublier d'exprimer ma vive reconnaissance et mes remerciements à mes parents et à mes oncles AIT KACI HACEN et SAID et GALLOU RACHID qui m'ont aidé et conseillé tout le long de mes études.

MEMBRES DU JURY

PRESIDENT :

Mme S. CHARCHARI Maître assistante
à l'E.N.P.

EXAMINATEURS :

Mme F. MEZIANI Maître assistante
à l'E.N.P.

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

Melle C. BOUTEKEDJIRET Maître assistante
à l'E.N.P.

Mr R. BELABBES Professeur à l'E.N.P.

Mr A. MENNAS Directeur de l'unité
d'aggloméré blanc
d'AOKAS.

S O M M A I R E

	<u>PAGE</u>
I - INTRODUCTION	1
II - LES CORPS GRAS	
II.1 - Introduction	2
II.2 - Définition des corps gras et ses caractéristiques	3
II.3 - Classification des corps gras	3
II.4 - L'insaponifiable	6
II.5 - Les acides gras	8
III - LE CHENE LIEGE	
III.1 - généralités	12
III.2 - Monographie du chêne liège (Quercus Suber Lin.)	13
III.3 - Description botanique du chêne liège	14
III.4 - Ecologie du chêne liège	15
III.5 - Répartition du chêne liège	15
III.6 - La subéraie algérienne	19
III.7 - La récolte du liège	20
III.8 - Les différentes utilisations du chêne liège	23
IV - LA MATIERE VEGETALE : LE LIEGE	
IV.1 - Description d'une coupe transversale d'un tronc de chêne liège	30
IV.2 - La formation du liège	32
IV.3 - La structure cellulaire du liège	32
IV.4 - La classification du liège brut	34
IV.5 - Les propriétés physiques du liège	37

	<u>PAGE</u>
V - ETUDE DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DU LIEGE	
V.1 - Etude de la constitution chimique du liège	38
V.2 - Biosynthèse de la subérine	44
V.3 - Etude de la subérine	47
V.3.A. Interprétation du modèle de la subérine	49
V.3.B. La subérine associée aux cires	51
V.3.C. La dépolymérisation de la subérine	51
V.3.D. La composition chimique de la subérine	53
VI - LES METHODES D'EXTRACTION DES CORPS GRAS	
VI.1 - Extraction par compression	57
VI.2 - Extraction par distillation	58
VI.2.A. Les modes de la distillation	58
VI.2.A.a. Distillation à l'eau	58
VI.2.A.b. Distillation mixte à la vapeur d'eau	58
VI.2.A.c. Entraînement à la vapeur d'eau	59
VI.2.B. Le dispositif expérimental	59
VI.3 - Extraction par solvants volatils appliquées aux corps gras	59
VI.3.A. Introduction	59
VI.3.B. Influence de certains paramètres sur l'extraction des matières grasses	60
VI.4 - Autres méthodes	62
VII - PARTIE EXPERIMENTALE	
VII.1 - Extraction de l'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau à partir de l'écorce du chêne liège, à l'échelle semi-pilote	63
VII.1.A. Mode opératoire	63
VII.1.B. Manipulation	64
VII.1.B.a. Caractéristiques générales	64
VII.1.B.b. Conditions opératoires	67

VII.2 - Extraction de l'huile essentielle du liège par hydrodistillation, à l'échelle semi-pilote	67
VII.2.A. Manipulation	68
VII.2.B. Conditions opératoires	68
VII.3 - Extraction de la concrète du liège de reproduction par solvants volatils	68
VII.3.A. Extraction sur soxhlet (solvant : n-hexane)	69
VII.3.A.a. Appareillage	69
VII.3.A.b. Mode opératoire	69
VII.3.A.c. Conditions opératoires	71
VII.3.A.d. Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu sur soxhlet (solvant : n-hexane)	71
VII.3.B. Extraction par solvants volatils à froid	72
VII.3.B.a. Appareillage	72
VII.3.B.b. Mode opératoire	72
VII.3.B.c. Les conditions opératoires de l'extraction par solvant volatil : n-hexane, à froid	72
VII.3.B.d. Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu par solvant volatil : n-hexane, à froid	74
VII.3.B.e. Les conditions opératoires de l'extraction par solvant volatil : éther diéthylique, à froid	74
VII.3.B.f. Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu par solvant volatil : éther diéthylique, à froid	75
VIII - ETUDE ANALYTIQUE DE LA SUBERINE DU LIEGE	
VIII.1 - Analyse spectrale	76
VIII.1.A. Spectroscopie infrarouge	76
VIII.1.B. Spectroscopie ultraviolette - visible	80
VIII.2 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse de la subérine du liège	87
VIII.2.A. Introduction	87
VIII.2.B. La dérivation	88

	PAGE
VIII.2.C. Choix de la colonne	90
VIII.2.D. Identification par C.P.G. des A.G.	90
VIII.2.E. Analyse des étalons d'EMAG sur deux colonnes capillaire et analytique	92
VIII.2.F. Analyses effectuées sur colonne capillaire PEG 20M	93
VIII.2.G. Analyses effectuées sur colonne classique DEGS 10%	99
VIII.2.H. Analyses effectuées sur colonne classique PEG 20M 6% + KOH 2%	108
VIII.2.I. Interprétations des résultats de l'analyse chromatographique	117
C O N C L U S I O N	121
B I B L I O G R A P H I E	123
A N N E X E S	-

A B R E V I A T I O N

A.G	:	Acide gras
A.G.S	:	Acide gras saturé
A.G.I	:	Acide gras insaturé
C.P.G	:	Chromatographie en phase gazeuse
E.M.A.G	:	Ester méthylique d'acide gras
I.R	:	Indice de rétention
H.E	:	Huile essentielle
T_R	:	Température de rétention
t_R	:	Temps de rétention

C H A P I T R E I

I N T R O D U C T I O N

I N T R O D U C T I O N

Bien que le liège trouve diverses applications industrielles, il nous est apparu intéressant de valoriser cette matière végétale en extrayant les acides gras de sa subérine.

L'intérêt économique d'une telle approche du sujet paraît évident à l'heure où l'huilerie algérienne souffre d'un manque flagrant de corps gras pour la fabrication du savon.

Aussi dans une première bibliographie, nous rappellerons la chimie des corps gras, ainsi que les études antérieures relatives à la matière végétale qu'est le liège et les principaux procédés d'extraction des corps gras de ce liège.

Dans la partie expérimentale, nous avons envisagé l'extraction de la subérine et son étude analytique par spectroscopies et par chromatographie en phase gazeuse.

C H A P I T R E I I

L E S C O R P S G R A S

LES CORPS GRAS

II.1 - INTRODUCTION :

Les corps gras sont des substances naturelles d'origine végétale ou animale. Ils comprennent les huiles, les graisses, les cires et certains composés qui leurs sont apparentés.

Dans la cellule, les graisses et les huiles peuvent être accumulées comme réserves d'énergie. Leur oxydation libère beaucoup de calories. Leur caractère hydrophobe (insolubilité dans l'eau) les rend impropres à former des structures cellulaires. On les trouvera dans le cytoplasme à l'état des gouttelettes ou accumulées dans les vacuoles, (1). Pour l'organisme, ils servent aussi de matériau isolant dans les tissus sous-cutanés.

Les corps gras sont des substances non volatiles, insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques (éther, chloroforme, benzène, toluène) (1).

Quand les acides gras sont insaturés, les glycérides correspondantes sont des huiles (liquides) à température ambiante. Ils sont des graisses si les acides sont saturés. (15)

L'hydrogénation d'une huile conduit à une graisse (solide), c'est ce qu'on appelle "durcissement des huiles" (2, 10).

* Chez les glycérides saturés, on distingue :

- le point de fusion croît avec le nombre d'atomes de carbone.
- La solubilité dans l'eau décroît avec le nombre d'atomes de carbone.
- La solubilité dans les solvants décroît avec le nombre d'atomes de carbone. (9, 15).

* Chez les glycérides insaturés, on distingue :

- Pour une même longueur de chaîne, le point de fusion décroît avec le nombre de doubles liaisons.
- La solubilité dans les solvants croît avec les doubles liaisons.
- Le point de fusion des cis est plus bas que le point de fusion des trans.
- La solubilité dans les solvants est plus grande pour les cis que pour les trans. (9, 15).

Les corps gras ne renferment pas d'acides à plus de 24 atomes de carbone, parmi lesquels les termes à 12, 14, 16 et 18 carbones sont des acides gras majeurs. (3, 10)

II.2 - DEFINITION DES CORPS GRAS ET SES CARACTERISTIQUES :

Les corps gras sont des esters d'acides gras et de *glycérol*. (2, 15).

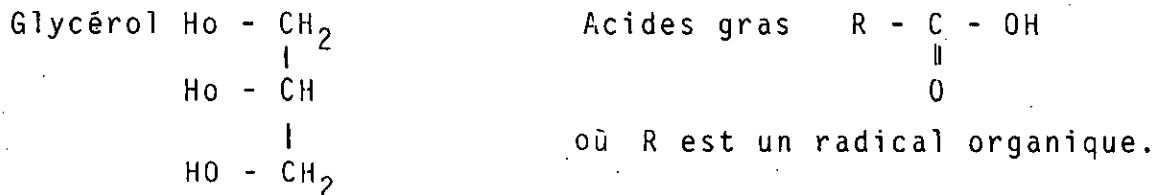
II.3 - CLASSIFICATION DES CORPS GRAS :

Les lipides dits aussi corps gras sont divisés principalement en deux groupes : lipides simples et lipides complexes.

1. Lipides simples : appelés aussi glycérides, sont des esters d'acides gras et de *glycérol*.

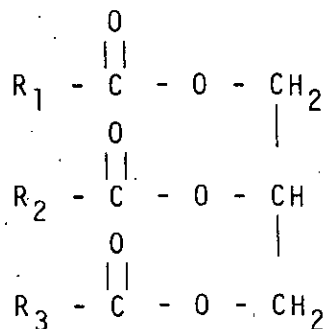
1.a. - Triglycérides : (les huiles et les graisses)

Ce sont des triesters d'un triol : le glycérol et d'acides gras. La structure chimique du :



Un triglycéride peut-être homogène ou hétérogène selon le type de molécules d'acides gras estérifiant le glycérol

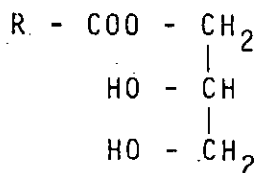
Les triglycérides naturels sont le plus souvent hétérogènes. Ils ont la structure chimique suivante :



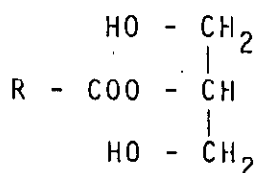
où R_1, R_2, R_3 sont des radicaux d'acides gras à chaîne droite (rarement ramifiée) dont le nombre d'atomes de carbone est pair et généralement compris entre 4 et 24.

La fraction glycéridique représente la quasi-totalité d'un corps gras (environ 99 %).

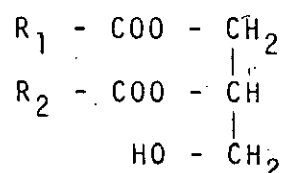
Elle contient en faibles proportions des acides gras libres ainsi que des mono et diglycérides qui résultent de l'hydrolyse partielle des triglycérides.



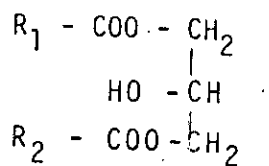
α mono glycérides



β mono glycérides



α, β diglycérides



α, α' diglycérides

Ces acides gras peuvent être saturés ou insaturés.

1.b. - Les cires : appelées aussi, les cériques, sont des esters d'acides gras à longue chaîne, de C_{26} à C_{32} et de mono alcools également à très longue chaîne, de formule, $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2 \text{OH}$. Ces alcools sont insaponiables et se retrouvent dans le résidu insoluble laissé par une hydrolyse alcaline.

Il s'agit de solides très hydrophobes, imperméables et non mouillables ; ce sont des mélanges de cériques qui forment les couches brillantes à la surface extérieure de certains épidermes.

Des cires on rapprochera deux substances, de composition encore mal connue : la cutine et la subérine (10).

1.c. - Les stérides : ce sont des esters des stérols, qui sont des lipoides, ils ont peu d'importance chez les végétaux (4, 10).

2. Lipides complexes :

Ce sont des esters d'acides gras dont la molécule contient divers groupements en plus des acides gras et de l'alcool.

2.a. - Les phospholipides :

Les phospholipides dits aussi les phosphatides sont des glycérides mixtes des acides gras et de l'acide phosphorique $\text{H}_3 \text{PO}_4$, et dans certains cas, des bases alcooliques azotées ou des acides aminés.

II.4 - L'INSAPONIFIABLE :

La fraction insaponifiable représente l'ensemble des constituants non glycéridiques des corps gras.

Ils sont présents en quantité variable de 0,3 - 2 %, les insaponifiables sont constitués par plusieurs produits :

1 - Les hydrocarbures :

On y rencontre souvent le squalène ($C_{30} H_{50}$) considéré comme le plus important de tous les tri-terpènes. Il est maintenant reconnu comme le précurseur biosynthétique des stéroïdes. (5)

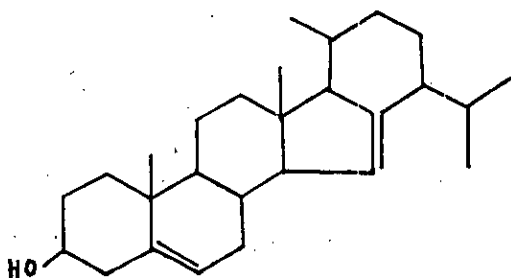
2 - Les pigments :

Ils sont responsables de la coloration de l'huile. Ils se caractérisent par une sensibilité particulière à l'oxydation. Les produits de dégradation confèrent à l'huile un aspect mauvais et indésirable. De ce fait, ils doivent être éliminés au cours du raffinage (5).

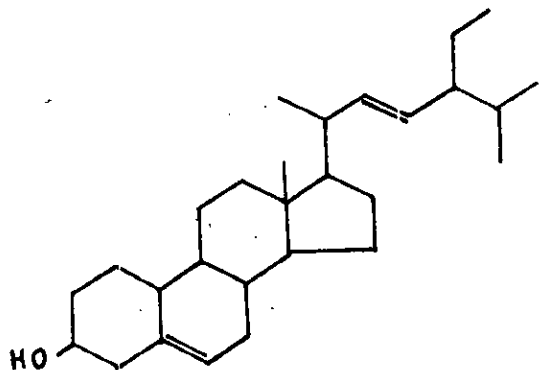
On distingue les chlorophylles et les caroténoïdes.

3 - Les stérols :

Les plus répandus sont le sitostérol et le stigmastérol et le campestérol. Ils dérivent tous du noyau cyclo-pentano perhydrophénanthrène.



Sitostérol



Stigmastérol

4 - Les tocophérols :

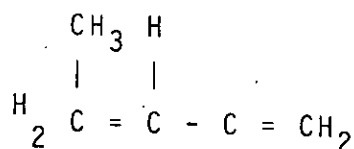
Ils constituent la vitamine E. Ce sont des antioxygènes naturels qui empêchent l'oxydation des acides gras polyinsaturés. L' α - tocophérol est le plus actif.

5 - Les alcools :

Ce sont généralement des alcools triterpéniques comme la β - amyryne et des alcools aliphatiques de haut poids moléculaire.

Les corps gras contenus dans la matière végétale, présentent une teneur généralement très faible en des produits insaponifiables. (10)

Parmi les insaponifiables, figure les lipoïdes. Ces dernières sont des carbures d'hydrogène non saturés (plus ou moins substitués), qui présentent des caractères de solubilité analogues à ceux des lipides. Chimiquement, ils peuvent être considérés (du moins ceux de quelque importance chez les végétaux) comme dérivant de polymères de l'isoprène.



On note dans les carbures d'hydrogène insaturés, les terpéniques (polyterpènes) (9, 10), qui sont des composés principaux des huiles essentielles. Il est possible, que la matière végétale : écorce du chêne-liège contient une certaine quantité d'huile essentielle.

Les huiles essentielles ou huiles éthérées sont définies comme les huiles volatiles obtenues par la distillation à la vapeur des plantes. Ce ne sont pas des combinaisons chimiques définies, mais au contraire des mélanges souvent très complexes de produits organiques appartenant aux classes les plus diverses (11).

Il est possible de classer les constituants des huiles essentielles en quatre principaux groupes, lesquels sont les caractéristiques de la majorité des huiles essentielles :

(12)

1. Les terpéniques, parmi eux :

- * les terpènes, ce sont des hydrocarbures cycliques volatils, de formule $C_{10}H_{16}$ qui se trouvent dans les essences naturelles,
- * les sesquiterpènes, ce sont des composés de formule moléculaire $C_{15}H_{22}$, $C_{15}H_{24}$ ou $C_{15}H_{26}$ et constitués de trois éléments isopréniques disposés de façon à donner des structures aliphatiques et mono ou polycyclique,
- * les diterpènes, ce sont des composés en C_{20} (quatre éléments isopréniques), ils sont cycliques ou acycliques,
- * les triterpènes, ce sont des composés en C_{30} (six éléments isopréniques). Ils sont aliphatiques ou polycycliques,
- * les tétraterpènes, ce sont des composés en C_{40} . (12)

2. Les composés à chaîne linéaire, ne contenant aucune branche, ils sont généralement reliés aux acides gras.

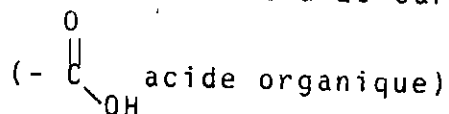
3. Les dérivés du benzène.

4. Les divers.

II.5 - LES ACIDES GRAS (A.G.) :

1. Généralités :

Les acides gras sont des acides aliphatiques (acycliques) naturels à longue chaîne, saturés et insaturés, dont les esters constituent les graisses, les cires, les huiles animales et végétales (6). Ils sont formés d'une chaîne de 2 à 20 carbones terminée par un groupe carboxyle



de formule générale $\text{CH}_3 \{ \text{CH}_2 \}_n \text{COOH}$, ils peuvent comporter un nombre variable de doubles liaisons (- CH = CH -).

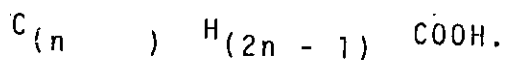
Ils sont d'autant plus hydrophobes que leur chaîne carbonée est longue. Les acides gras sont des moléculaires polaires : ils ont un pôle hydrophile (soluble dans l'eau ou ayant des affinités pour l'eau) et un pôle hydrophobe (insoluble dans l'eau). Cette propriété a des conséquences importantes sur la structuration de la matière vivante. (7)

2. Classification des acides gras :

On peut classer les acides gras en deux groupes majeurs les acides gras saturés (A.G.S.) et les acides gras insaturés (A.G.I.).

a - Acides gras saturés :

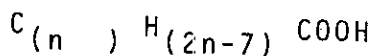
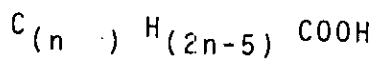
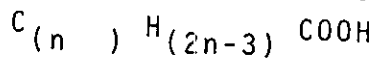
Sont représentés par la formule suivante :



L'acide palmitique et l'acide stéarique sont de loin les plus répandus, alors que les acides en $\text{C}_{20} - \text{C}_{24}$ sont pour leur part, assez rares. (8)

b - Acides gras insaturés :

Ont pour formules générales :



Les plus importants sont les acides en C_{18} : oléique, linoléique et linoléinique.

Le tableau (1) regroupe les principaux acides gras présents dans les huiles végétales.

Tableau -1- : Principaux acides gras des huiles végétales

Nom commun	NOM SCIENTIFIQUE	Formule semi-développée	Notation
	ACIDES SATURÉS		$C_{x:y} (*)$
Laurique	Dodécanoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{10} COOH$	$C_{12:0}$
Myristique	Tétradécanoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{12} COOH$	$C_{14:0}$
Palmitique	Décadécanoïque Hexadécanoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{14} COOH$	$C_{16:0}$
Stéarique	Octadécanoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{16} COOH$	$C_{18:0}$
Arachidique	Eicosanoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{18} COOH$	$C_{20:0}$
Béhénique	Docosanoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{20} COOH$	$C_{22:0}$
	ACIDES INSATURÉS		
	* Acides monoénoïques		
Palmitoléique	cis-Hexadéc-9-énoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{5} CH=CH - (-CH_2)_{7} CO_2H$	$C_{16:0}$
Oléique	cis-Octadéc-9-énoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{7} CH=CH - (-CH_2)_{7} CO_2H$	$C_{18:1}$
Gadoléique	cis-Eicos-9-énoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{9} CH=CH - (-CH_2)_{7} CO_2H$	$C_{20:1}$
Erucique	cis-Docos-13-énoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{7} CH=CH - (-CH_2)_{11} CO_2H$	$C_{22:1}$
	* Acides diénoïques		
Linoléique	cis,cis-Octadéca-9,12-diénoïque	$CH_3 - (-CH_2-)_{4} CH=CH - CH_2 - CH \begin{matrix} \\ HO_2C - (CH_2)_7 - CH \end{matrix}$	$C_{18:2}$
	* Acides polyénoïques		
Linoléinique	cis,cis,cis-Octadéca-9,12,15-triénoïque	$CH_3 - (CH_2 - CH=CH)_3 - (CH_2)_7 - CO_2H$	$C_{18:3}$
Arachidonique	cis,cis,cis,cis-Eicosa-5,8,11,14-tétraénoïque	$CH_3 - (CH_2)_3 - (CH_2 - CH=CH)_4 - CH_2 \begin{matrix} \\ HO_2C - CH_2 - CH_2 \end{matrix}$	$C_{20:4}$

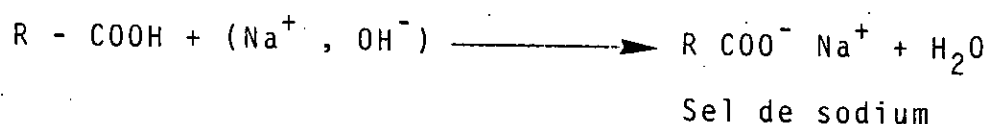
(*) $C_{x:y}$ x: le nombre d'atomes de carbone
 y: le nombre de liaisons éthyléniques

3. Propriétés des acides gras :

1 - Etat physique : A la température ambiante, les A.G. sont solides si le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 10. Ils sont tous hydrophobes et solubles dans les solvants organiques. Cette solubilité décroît quand la longueur de la chaîne carbonée croît.

2 - Utilisation en Ultra-Violet (U.V.) : se fait uniquement pour les A.G.I. à doubles liaisons conjuguées qui absorbent en U.V. cela permet leur dosage.

3 - Formation de sels : Se fait selon la réaction suivante :



Ce sel est faiblement soluble dans l'eau. Il est utilisé comme savon.

4 - Réaction d'addition :

* halogénéation : Les A.G.I. peuvent fixer un halogène comme l'iode selon la réaction suivante :

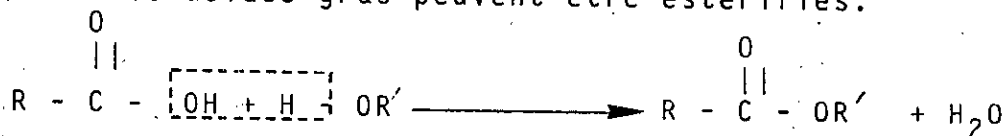


En utilisant cette propriété, on peut savoir le taux d'insaturation d'une huile (indice d'iode).

* Hydrogénation : Se fait à chaud et en présence d'un catalyseur. Une hydrogénation complète conduit à la formation d'A.G.S.

5 - Estérification :

Tous les acides gras peuvent être estérifiés.



Les esters formés sont insolubles dans l'eau.

Les esters volatils ont une odeur fruitée caractéristique. Les esters, comme les cétones, confèrent à certains parfums une odeur agréable.

C H A P I T R E I I I

L E C H E N E L I E G E .

LE CHENE LIEGE

III.1 - GENERALITES :

Le chêne-liège est une essence endémique de la Méditerranée où se trouvent réunies les conditions climatiques nécessaires à son développement.

D'un tempérament délicat, le chêne montre certaines exigences pour faire son apparition : humidité, chaleur, lumière et nature du sol (4, 5, 7, 11). Vers sa quinzième année, lorsque son tronc atteindra 70 cm de diamètre, le chêne-liège donnera le liège qui fait apprécier les forêts constituées de cet arbre.

De tous les pays où le chêne-liège prospère, c'est le Portugal qui a su le mieux profiter de cette richesse, en assurant à ces subéraies une production plus importante par unité de surface et en même temps, une remarquable amélioration de la qualité du liège. Le chêne-liège du Portugal a acquis une renommée mondiale (13).

Quant à la subéraie algérienne, elle est surtout localisée dans le Nord-Est du pays. Ces forêts couvrent une superficie de 450 000 ha (13), ce qui la classe au deuxième rang mondial après le Portugal.

Cependant, seuls 230 000 ha de ces forêts sont productifs, le reste, soit 220 000 ha, est constitué de maquis arborés non rentables. Aussi, par sa production, l'Algérie n'arrive qu'au

quatrième rang après le Portugal, l'Espagne et le Maroc. Diverses raisons ont concouru à la création de cette situation notamment : (14)

- la sur-exploitation pendant la période coloniale,
- les incendies répétés survenus surtout pendant la période de guerre de libération nationale,
- le vieillissement des subéraies,
- le surpaturage.

Les investissements consentis par l'Etat dans le secteur forestier, et une meilleure gestion de nos subéraies devraient permettre, dans un proche avenir à notre pays, de reprendre sa place parmi les grands producteurs de liège.

III.2 - MONOGRAPHIE DU CHENE-LIEGE :

Le chêne-liège appartient à (15) :

Embranchement	:	Angiospermes
Classe	:	Dicotylédones
Famille	:	Cupulifères ou fugacées
Genre	:	Quercus
Espèce	:	Quercus Suber Linné
Nom vernaculaire	:	FERNANE (Arabe) IGGUI (Berbère) Quercus Suber (Latin) Sobreiro (Portugal)

Le genre Quercus embrasse un grand nombre d'espèces. Il en comprend aux environs de 320 d'après SCHWARZ. L'espèce Quercus Suber L. est distinguée pour la première fois par le botaniste suédois LINNE en 1752. (28)

III.3 - DESCRIPTION BOTANIQUE DU CHENE-LIEGE :

Le chêne-liège (*Quercus Suber* L.) est un arbre de faible dimension, typique des régions à climat méditerranéen tempéré, chaud ou humide ou océanique (32). Il atteint ordinairement 10 à 14 mètres de hauteur et peut vivre longtemps (150 à 200 ans). (16)

La tige est assez courte, avec un aspect trapu. Le houppier est largement étalé chez les sujets isolés et de forme élançée en peuplement serré ou chez les jeunes chênes. Le couvert est léger en raison de son feuillage grêle et de sa ramification peu serrée.

Le liège est l'écorce de l'arbre appelé en botanique le "*Quercus Suber* L" ou "Aleza Surera" et "Suro" en catalan, "Chêne-Liège" en français et "Cork Oak" et "Cork tree" en anglais. Il a une épaisseur moyenne de 2 à 3 cm entre 40 et 60 ans, qui peut atteindre 20 cm sur les arbres très âgés (32).

Les feuilles sont plutôt petites, ovales ou oblongues, coriaces, souvent dentées à face inférieure tomenteuse, protégées par des bractées tomenteuses et plus développées au niveau des bourgeons terminaux.

L'essence est monoïque. Les inflorescences mâles sont des châtons filiformes qui pendent à l'extrémité des pousses de l'année précédente. Les inflorescences femelles sont des cupules écailleuses, naissant à l'aisselle des feuilles de la pousse de l'année (15).

Le fruit est une glande ovoïde enchassée dans une forte cupule à écailles.

Le chêne-liège a un enracinement robuste, pivotant chaque fois que la nature du sol le permet et en tout cas, constitué "par de fortes et longues racines qui fixent l'arbre solidement même dans les sols les plus rocheux". (32)
L'arbre rejette vigoureusement des souches jusqu'à un âge avancé.

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 et un excellent charbon comparable à celui du chêne-vert. (16)

III.4 - ECOLOGIE DU CHENE-LIEGE :

Le chêne-liège veut de la lumière, de la chaleur, de l'humidité et un sol dépourvu de calcaire et de sel marin (32)

* Le climat : Le chêne-liège se développe sous une pluviométrie de 500 à 600 mm d'eau au minimum par an. En Algérie, il s'étend sous une aire recevant une moyenne pluviométrique annuelle de 960 mm/an (15, 16). Cette essence exige une humidité atmosphérique de 50 à 60 % dans la saison la plus sèche. L'essence assez frileuse, veut un climat relativement chaud, offrant une température moyenne de 14 à 17 degrés environ (16). Ses exigences sur ce point, expliquent sa limite altitudinale qui en Algérie, est ordinairement de 1100 à 1200 m. Le chêne-liège est défini par BOUDY (34) comme essence héliophile donc de lumière. Actuellement, il est menacé par le chêne zeen qui a tendance à l'envahir de plus en plus.

* Le sol : Le chêne-liège est une essence calcifuge, fuyant les sols calcaires et argileux, et préfère des sols acides (16), profonds, frais et bien drainés.

Les sols schisteux, feldspatiques conviennent encore plus spécialement au chêne-liège (17).

Les terrains salés ne lui conviennent pas de même que les sous-sols imperméables qui aboutissent à des stagnations d'eau en hiver. Il vient indifféremment sur tous les autres sols silicieux.

III.5 - REPARTITION DU CHENE-LIEGE :

a) Dans le monde :

La répartition du chêne-liège est limitée actuellement à la région méditerranéenne occidentale où il existait déjà au

début quaternaire. Il y trouve réunies les conditions nécessaires à sa végétation grâce à l'influence atlantique qui vient adoucir le climat méditerranéen typique en corrigeant la grande amplitude thermique et en réduisant la grande aridité de la saison estivale (18).

L'aire mondiale du chêne-liège se limite selon Natividade (28) à 2 150 000 ha dont 1 545 000 ha soit plus des deux tiers en zone atlantique.

Les surfaces occupées par le chêne-liège se répartissent au niveau des pays producteurs, selon le tableau 2 (18)

TABLEAU 2 : SURFACES OCCUPEES PAR LE CHENE-LIEGE

Pays	Natividade en 10 ³ ha	Viney & Chantreil 1864 en 10 ³ ha	Institut de Développement 1971 en 10 ³ ha	MARA (*) 1978 en 10 ³ ha
PORTUGAL	740 à 820	1010	600	-
ESPAGNE	500	350	330	-
ALGERIE	440	400	200	468
MAROC	400	425	300	-
TUNISIE	140	100	100	-
FRANCE	70	70	54	-
ITALIE	50 à 70	90	70	-

(*) MARA : Ministère de l'Agriculture et de la Réforme Agraire

L'écart d'estimation des surfaces occupées proviendrait des effets répétés de dégradation (incendies, pâturages) et de substitution d'essences.

b) Dans le bassin méditerranéen :

* Le chêne-liège en Algérie :

La surface totale des feuillus en Afrique du Nord est de 3 869 000 ha, soit 56,3 % de la surface totale de la végétation forestière principale, le chêne-liège avec ses 643 000 ha représente 21,8 %. Ce dernier est en état d'équilibre instable et se maintient de justesse dans son aire. (18)

En Algérie, la culture du chêne-liège est extensive. Le chêne-liège occupe aujourd'hui sur le littoral méditerranéen au Maghreb, une bande de 600 km qui s'étend d'Alger à Bizerte en Tunisie. De cette zone côtière dont la plus grande largeur ne dépasse guère 60-75 km, 450 km appartient à l'Algérie depuis Alger jusqu'au Cap Roux, un peu à l'Est d'El-Kala. Le reste appartient à la Tunisie. (18)

La carte forestière de l'Algérie représentée sur la figure montre la dispersion actuelle des subéraies algériennes qui occupent quelques 439 000 ha répartis comme suit :

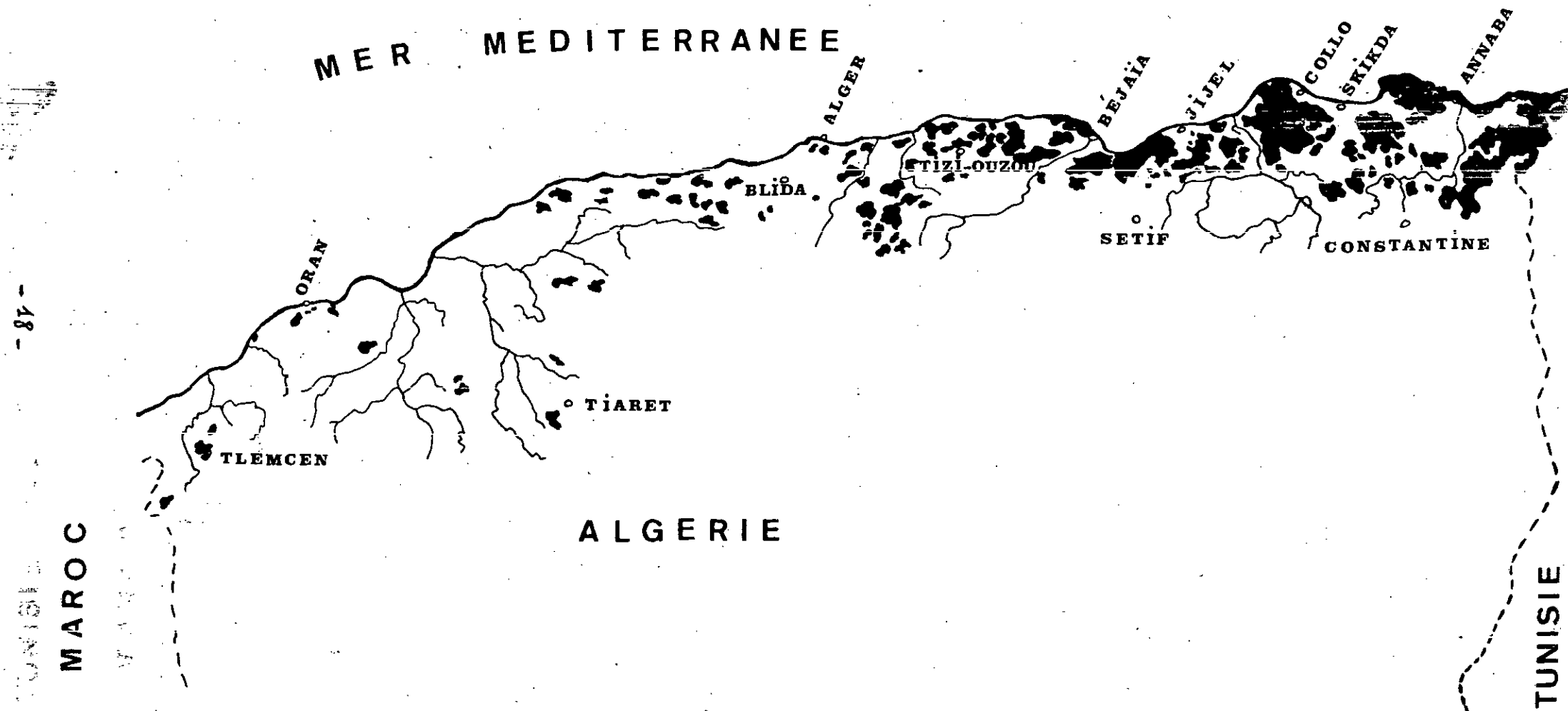
391 000 ha dans le Constantinois,
41 000 ha dans l'Algérois,
7 000 ha dans l'Oranie.

C'est dans la partie orientale du territoire algérien, mieux dotée du point de vue climatique, que sont placés les peuplements les meilleurs et les plus vastes (Akkfadou, Edough, Guerrouch, etc...).

* Le chêne-liège au Portugal :

La forêt occupe au Portugal environ 1/3 de la superficie totale du pays. Parmi celle-ci 667 000 ha sont couvertes de chêne-liège, soit 22 % de la superficie forestière nationale. C'est au Sud du Tage que se localise les peuplements les plus importants. (18) (19)

La production de liège-mâle a sensiblement baissé dans les dernières décennies, notamment en ce qui concerne le



● REPARTITION DU CHÊNE LIEGE EN ALGÉRIE (d'après QUEZEL 1956)
 (échelle 1/3600000)

liège "hâche à main" provenant des tailles.

En effet, alors que dans les années 60, on enregistrait une production moyenne annuelle de l'ordre de 80 000 tonnes; l'extraction annuelle tourne aujourd'hui autour de 35 000 tonnes.

En ce qui concerne le liège de reproduction dont le cycle minimum d'extraction légale est de neuf ans, on assiste également à une forte fluctuation annuelle de sa production ; l'on a enregistré, dans les neufs dernières années, une extraction moyenne de l'ordre de 135 000 tonnes. (22)

* Le chêne-liège en Tunisie :

Les forêts de chêne-liège en Tunisie couvrent une superficie de 180 000 ha environ. Elles occupent la presque totalité des collines et montagnes du Nord-Ouest de la Kroumirie avec une densité et une vigueur des arbres qui vont en s'améliorant de l'Est vers l'Ouest. Elles s'étendent entre le niveau de la mer jusqu'à 1 200 mètres d'altitude avec une pluviométrie allant de 700 à 1 500 mm par an. (18,20)

Les forêts de chêne-liège en Tunisie s'étendent sur trois régions : Jendouba avec une superficie de 125 500 ha, Béja avec une superficie de 18 000 ha, et Bizerte avec une superficie de 36 500 ha.

* Le chêne-liège en France :

L'aire du chêne-liège s'étend sur les départements des Landes et Lot et Garonne, pour la zone atlantique, des Pyrénées Orientales, du Var, de la Haute Corse du Sud pour la zone méditerranéenne. (18,21)

III.6 - SUBERAIE ALGERIENNE :

Les forêts de chêne-liège algériennes ont subi à travers le temps, plusieurs dégradations, qui sont d'origines multiples. (13,16,23).

* Pendant la période coloniale :

Le refoulement des paysans vers les montagnes, où le chêne-liège était implanté, a contribué à la réduction de la superficie de la subéraie. (16,22)

Pendant la guerre de libération, les forêts de chêne-liège n'ont pas été épargnées par le napalm et autres bombardements, d'où 30 % d'entre elles ont été détruites.

* Après l'Indépendance :

La subéraie continuait à être la proie des incendies causées surtout par le facteur humain. L'incendie de 1983 a été particulièrement grave de conséquences et a été à l'origine des pertes importantes pour l'économie nationale.

Le problème majeur qui se pose actuellement est la régénération des forêts de chêne-liège (16,22).

Les organismes exploitant la forêt ne font que récolter ses richesses, sans prendre en considération la production et le respect des règles de la subériculture. Il faut entendre par subériculture, tout à la fois les règles à observer pour la récolte du liège, celles qui s'appliquent à l'entretien des subéraies et celles qui contribuent à la régénération du chêne-liège. (13,16,23)

III.7 - LA RECOLTE DU LIEGE (Démasclage, pelage ou déliègeage)

Le démasclage consiste à détacher le liège du tronc du chêne. Il se fait jusqu'à présent à la manière des anciennes concessions coloniales (17,22).

La récolte du liège est un travail manuel qui utilise un outil très simple, en l'occurrence "la hâche" ; cependant, c'est un travail pénible, car il exige beaucoup d'efforts et d'énormes prudençes. (24)



la technique du démasclage



stockage du liège après la récolte

Le liège est un tissu épais, élastique et mort, issu du fonctionnement de la deuxième aire génératrice. Au cours des premières années de vie du chêne-liège et jusqu'à ce que l'arbre ait atteint une circonférence d'au moins 0,80 m, le processus de pelage et de déliègeage est effectué.

Il se forme une première couche de liège très crevas-sée appelée liège "mâle" ou liège "vierge" ; elle constitue la première récolte sur l'arbre dont l'épaisseur peut atteindre 0,30 à 0,35 m. (24,25). Cette qualité est utilisée pour la décoration et surtout pour la fabrication d'aggloméré expansé pur.

Après cette première récolte, une nouvelle couche se forme dont les qualités sont améliorées ; c'est ce qu'on appelle le liège "de reproduction" obtenu 9 à 12 ans après la première récolte. (25)

Dans cette deuxième catégorie de liège, on trouve le liège matériau pour la fabrication de bouchons.

Citons également les produits gisants qu'on ramasse dans les subéraies sur les arbres morts ou abattus qui constituent un appoint pour l'industrie de l'aggloméré expansé pur.

* Les caractéristiques du démasclage :

- La première récolte se fait sur un chêne-liège dont l'âge peut aller de 20 à 30 ans ;

- De 12 à 15 récoltes de liège sont possibles pour toute la vie de l'arbre, avec 9 à 12 ans d'espaces entre deux récoltes ;

- La hauteur du démasclage se fait de 1,30 m du sol, elle augmente à chaque nouvelle récolte ;

- La période de démasclage se situe entre début Juin et la fin d'Août.

- Il est souhaitable d'éviter des blessures à l'arbre surtout pour la première récolte ;

- La formation annuelle des couches de liège de reproduction varie entre autres, selon la nature du sol et les conditions climatiques.

Ainsi, il est nécessaire d'attendre au moins 9 ans après le démasclage du liège vierge.

- L'un des avantages du liège est sa longue durée de vie.

En effet, on compte après le 1er démasclage environ 30 ans, auxquels viennent s'ajouter 135 ans représentant environ 15 récoltes à 9 ans d'intervalles.

Ainsi, approximativement, l'espérance de vie est de 165 ans.

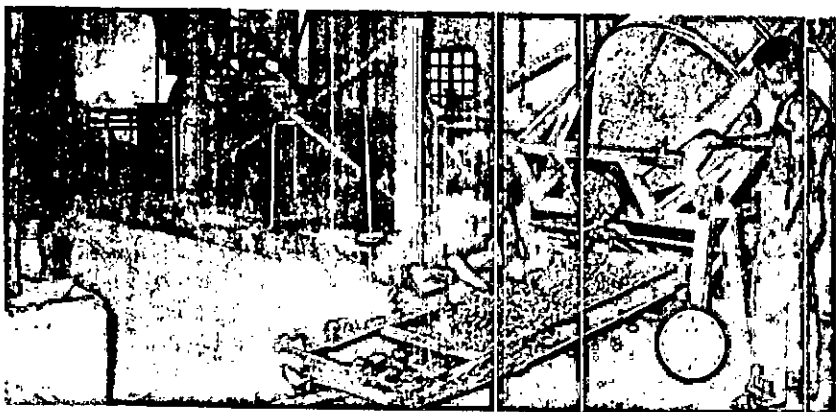
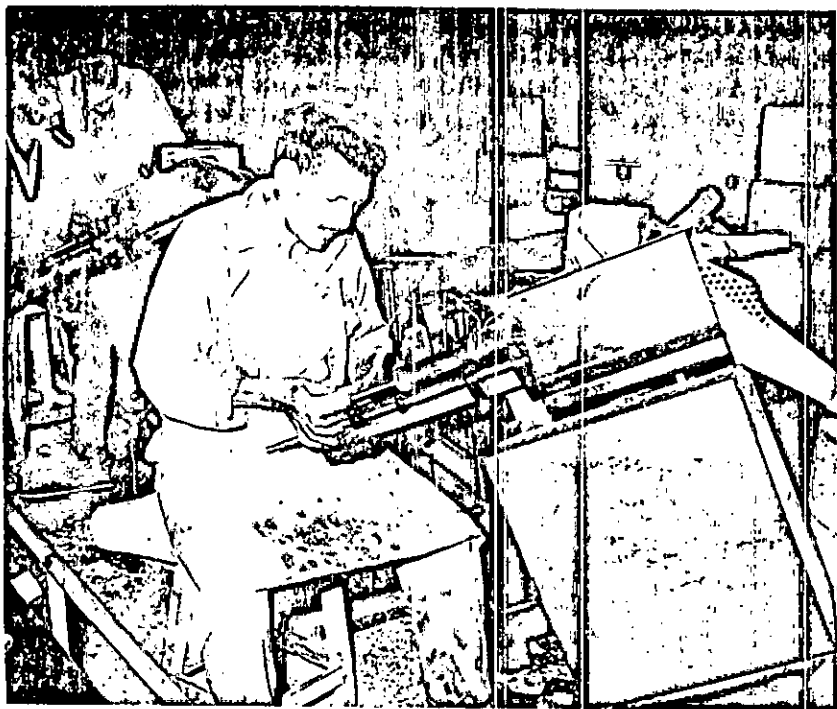
En conséquence, le liège est constamment renouvelé, il se sépare librement du tronc facilitant ainsi le démasclage. C'est un produit jamais fini d'où l'intérêt et l'importance de l'exploiter et de le valoriser.

III.8 - LES DIFFERENTES UTILISATIONS DU CHENE-LIEGE :

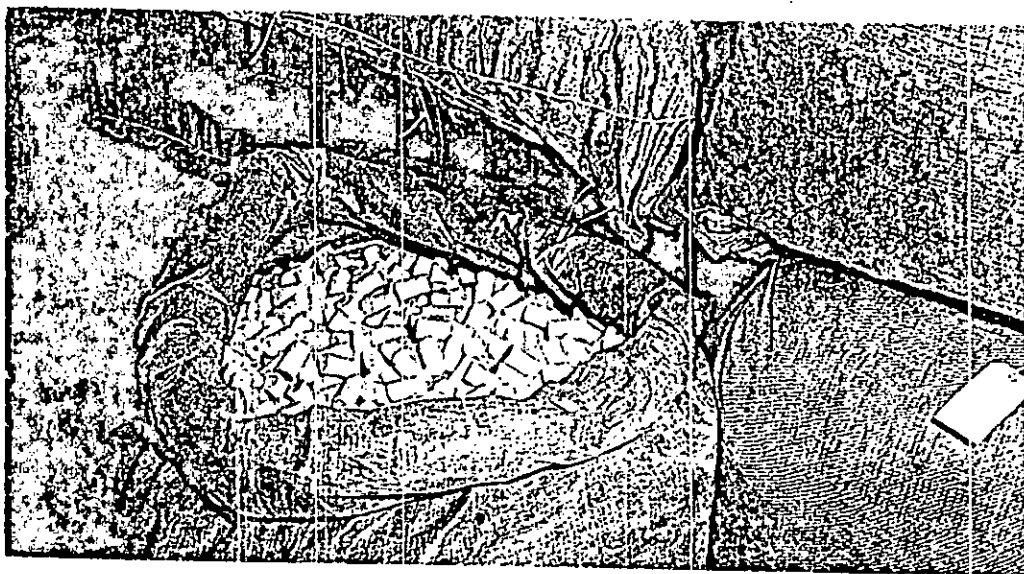
a - Le liège :

1. Le liège dans l'emballage (bouchage) (26)

- Le liège a été de tout temps utilisé pour boucher des récipients contenant des liquides ; cependant ce n'est qu'avec l'apparition au milieu du siècle dernier des récipients en verre, que le bouchon liège a été utilisé à grande échelle. Les bouchons continuent à constituer les principaux débouchés du liège, dans la mesure où ceux-ci constituent en valeur plus de 40 %. En outre, le marché du liège continue à être très sensible au niveau de la production du vin dans le monde.
- Les lièges de bonne qualité qui servent à la fabrication de bouchons deviennent insuffisants et donc, de plus en plus chers. On a développé des produits comme les disques en liège naturel, disques agglomérés, bouchons agglomérés, bouchons



LA BOUCHONNERIE



mixtes pour allier les qualités d'étanchéité, de souplesse, d'élasticité du liège à d'autres matériaux (26).

2. Le liège dans le bâtiment :

L'utilisation du liège pour l'isolation des terrasses et parois de construction a commencé à la fin du siècle dernier, lorsqu'a été connue la technique de l'expansion pure. Cette technique consiste à agglomérer des grains de liège sans apport de liant ; la résine dégagée sous l'effet de la chaleur (270 - 300° C) permet ainsi d'obtenir des plaques dont les caractéristiques en font un isolant de premier ordre.

Les déchets formés de grains noirs sont réutilisés pour obtenir un isolant sensiblement inférieur à l'aide d'agglutinant divers (brai, colle, etc...).

Les agglomérés composés ou blancs, obtenus en recyclant les déchets de liège bouillis des bouchonneries, se sont développés parallèlement aux agglomérés de particules de bois. Ils sont utilisés dans le bâtiment pour l'accroissement du confort des constructions, comme joints de dilatation, sous-couches d'isolation antiacoustique, parquets. Les qualités esthétiques du liège naturel et aggloméré sont également exploitées dans les revêtements muraux et la confection de faux plafonds. De plus, l'imputrescibilité, l'élasticité et le bon comportement au feu des lièges nous conduisent à conclure que l'utilisation du liège dans la construction est un indicateur de qualité et de confort.

3. Le liège dans la chaussure et l'habillement : (26)

L'élasticité et la faible densité du liège conviennent à l'utilisation de celui-ci dans la chaussure, en naturel ou aggloméré, en semelle apparente ou intérieure. Les chaussures orthopédiques peuvent également être à base de liège. La possibilité de laminer de plus en plus finement le liège a rendu possible son utilisation récente dans la vannerie et même l'habillement (veston, cravate, etc...).

4. Le liège dans l'industrie : (26)

Le liège lié avec des résines naturelles ou synthétiques est utilisé comme joints dans l'industrie mécanique et dans les fluides. Il est également utilisé pour l'isolation antivibratile lors d'installations d'équipements.

L'industrie du froid et les chaufferies utilisent pour l'isolation, le liège expansé pur. Sans citer les utilisations secondaires du liège (pêches, manches de cannes, bouée de sauvetage), nous constatons que le champ d'utilisation du liège est très vaste.

A côté de ces utilisations, l'Algérie extrait du liège, les tannins pour la fabrication du cuir.

b - Le bois d'oeuvre :

Le bois d'oeuvre du chêne-liège, largement utilisé autrefois pour les constructions navales, a aujourd'hui des applications très restreintes en papeterie, comme outils agricoles rudimentaires, linteaux, marteau de cheminée, etc...

Un fois poli, il présente un grain agréablement argenté, caractéristique du bois du chêne. On l'utilise pour la fabrication des meubles. (26)

c - Les glands :

Le gland du chêne-liège est moins estimé que celui du chêne-vert. Il est utilisé pour l'engraissement du bétail (27)

On connaît quelques chênes-lièges qui donnent des glands doux, plus appréciés par le bétail.

C'est le cas des subéraies du Maroc et de l'Algérie où parfois même la population s'en nourrit. (26)

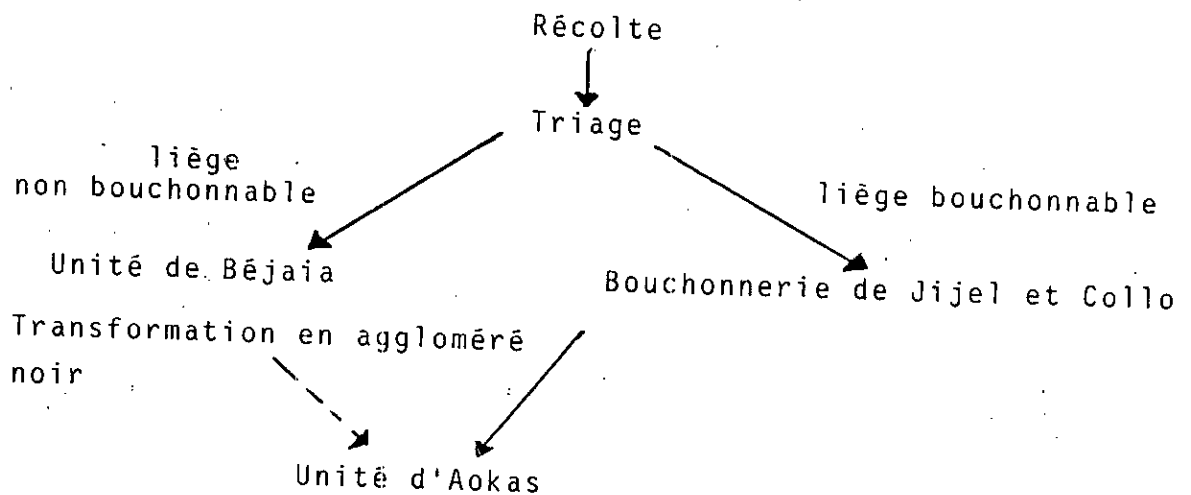
- Le fonctionnement des unités de transformation des lièges

Afin de compléter notre recherche dans l'étude de la matière végétale : le liège, nous avons jugé utile d'effectuer une visite aux entreprises nationales des lièges E.N.L. de Béjaia et de Jijel.

L'Algérie a développé à proximité des principales zones de production de chêne-liège des usines qui fabriquent l'ensemble des produits finis en liège.

Ces usines sont réparties dans différents endroits : Béjaia, Aokas, Jijel, Collo et Annaba.

Le fonctionnement de ces unités est résumé suivant le schéma qui suit :



Après la récolte, le liège de bonne qualité (liège bouchonnable) est pris à l'usine de Jijel où l'opération de bouillage prend place.

Pour extraire le tannin et les produits aromatiques solubles, et pour améliorer l'élasticité et l'homogénéité du produit, les planches de liège sont cuites dans l'eau bouillante pendant quelques heures (min. 45 minutes - max. 6 heures).

Nous avons prélevé un échantillon de cette eau dans le but de l'analyser.

Le liège non bouchonnable est transféré à l'unité de Béjaia où il subit une transformation en aggloméré noir. Le liège est soumis à de hautes températures (250 - 300° C) et dans des autoclaves durant 13 à 18 minutes. Les particules se compriment en restant parfaitement unies entre elles-mêmes grâce à leur propre liaison de résines naturelles.

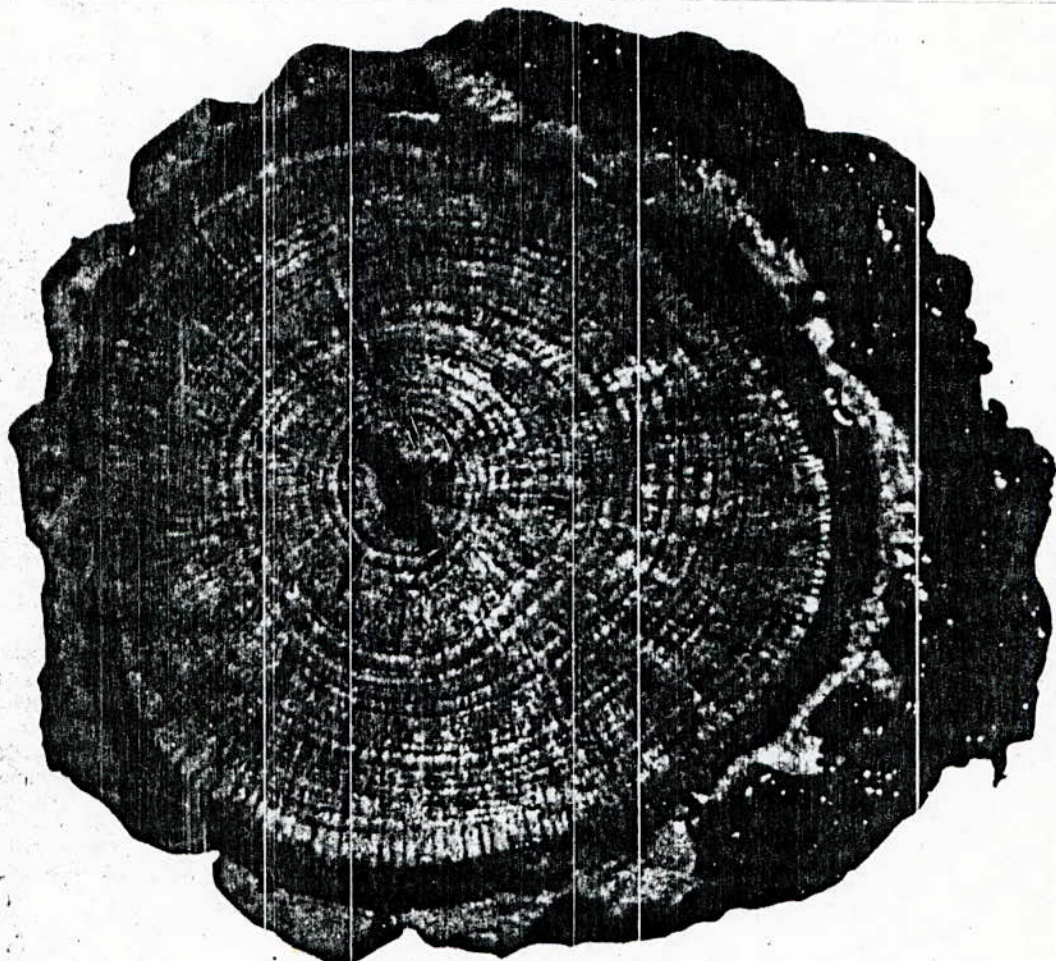
La vapeur d'eau (vapeur surchauffante) qui sert à la cuisson du liège, est récupérée. Un prélèvement d'un échantillon de cette vapeur a été réalisé dans le but de l'analyser.

Dans les deux procédés de transformation du liège, cités précédemment, la substance extraite au cours du bouillage et de la cuisson est considérée comme un résidu non exploitable.

C H A P I T R E I V

LA MATIERE VEGETALE :

LE LIEGE



UNE COUPE TRANSVERSALE
D'UN TRONC DU CHENE-LIEGE

LA MATIERE VEGETALE : LE LIEGE

IV.1 - DESCRIPTION D'UNE COUPE TRANSVERSALE D'UN TRONC DE CHENE-LIEGE :

La coupe transversale d'un tronc de chêne-liège telle que représentée sur la figure 1, fait apparaître successivement de l'extérieur vers l'intérieur, des couches (16) :

- A/ une croûte externe existante à la surface du liège, il s'agit dans le liège de reproduction, des tissus morts de la mère ;
- B/ le liège en couches successives annuelles engendrées à partir du phéllogène ;
- C/ le phéllogène en couches génératrices externes ;
- D/ le phéllo~~derme~~ : couche peu développée microscopique située entre le phéllogène et le liber ;
- E/ le liber : mère nourricière, assurant la circulation de la sève ;
- F/ le cambium : couche génératrice interne engendrant vers l'extérieur, les tissus libériens et vers l'intérieur, les tissus ligneux ;
- G/ le bois ;

Le démasclage permet de dénuder l'arbre jusqu'au liber.

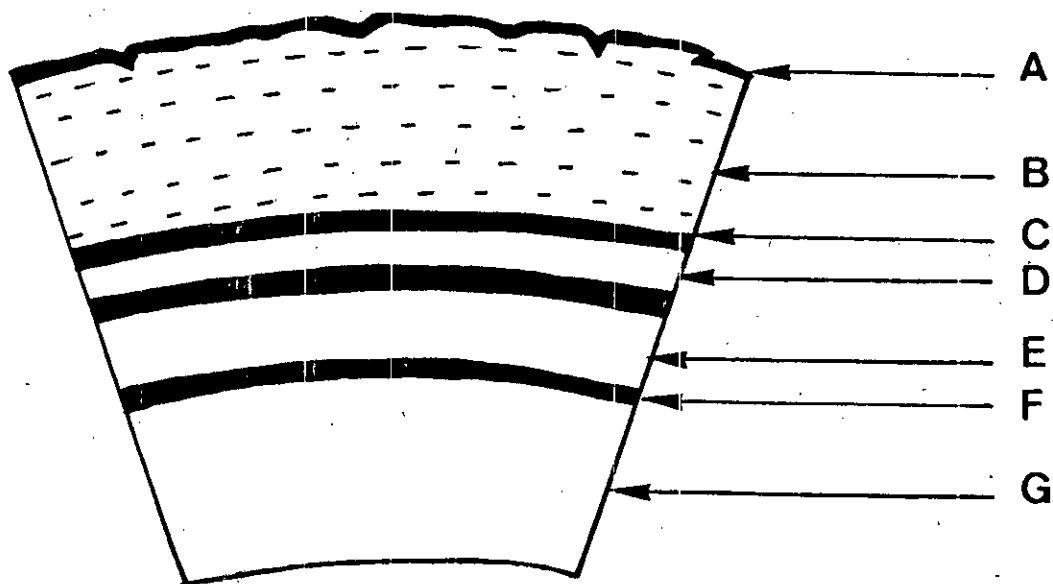


Figure 1: **COUPE TRANSVERSALE D'UN TRONC DU CHÊNE-LIEGE**

A : croûte externe

E : liber

B : liège

F : cambium

C : Phélogène

G : bois

D : Phéloderme

IV.2 - LA FORMATION DU LIEGE :

L'assise génératrice cambiale du chêne-liège donne naissance vers l'intérieur, à un bois très dur, riche en larges rayons ligneux, pauvre en zones poreuses et en vaisseaux, et vers l'extérieur, à un liber mince riche en tannins. Entre liber et liège fonctionne une seconde assise génératrice externe "subéro-phellodermique" appelée : phloem, donnant vers l'extérieur un tissu élastique mort, assurant un rôle de protection qui est le liège (16, 24).

Le liège naturel est un tissu végétal de structure cellulaire ayant la forme d'un polyèdre régulier de 14 faces. Ces cellules varient de trente à quarante millions par cm³ (29).

Les cellules du liège sont disposées en rangées radiales bien régulières et étroitement soudées les unes aux autres par leur propre résine naturelle (29).

Le liège contient ou présente des canaux lenticulaires remplis d'une matière rougeâtre et qui servent à l'échange entre le liber et le milieu extérieur.

Le tissu entre le bois et le liège, très riche en tannin, acquiert une couleur rougeâtre caractéristique et identique à celle des cellules dégénérées exposées à l'air après que le liège ait été récolté.

IV.3 - LA STRUCTURE CELLULAIRE DU LIEGE :

Les cellules du liège sont des cellules mortes, réduites à leur membrane qui est imprégnée de subérine, substance imperméable. Elles sont colorées en vert sale par le carmin-vert (16).

Le mur de séparation entre deux cellules adjacentes (figure 2) est constitué par cinq lamelles unies et d'épaisseur variable :

- deux lamelles extérieures de nature cellulosiques,

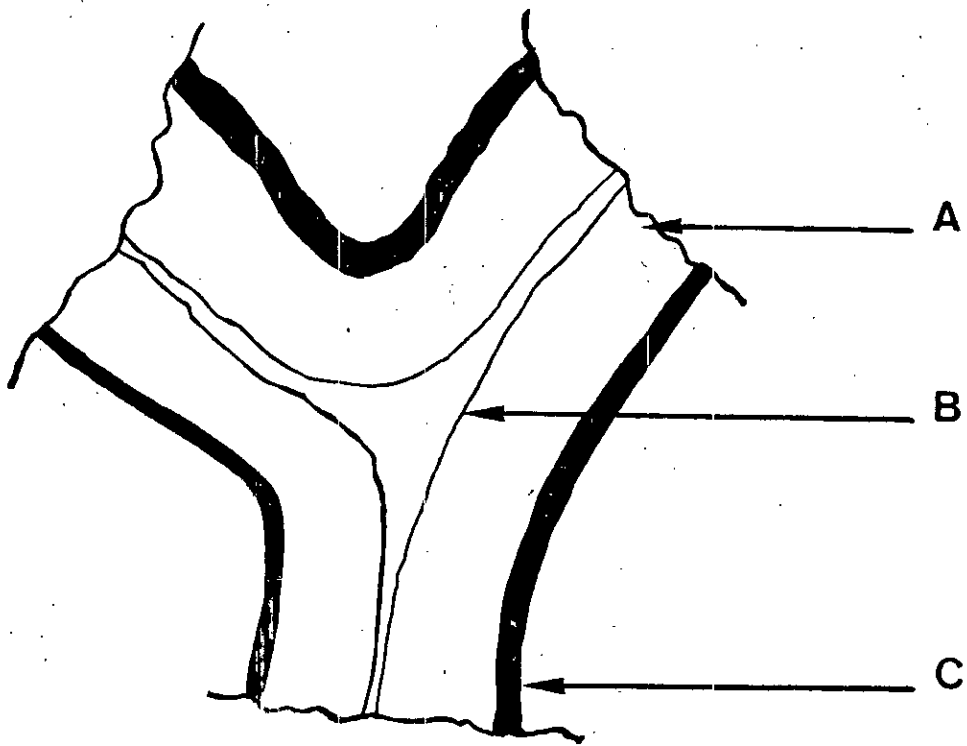


figure 2 : **JONCTION DES CELLULES**

- A : feuillets subéreux
- B : feuillets lignifiés
- C : feuillets cellulósiques

- deux lamelles plus épaisses formées à leur tour par 100 à 150 strates alternées de subérine et de cire,
- une lamelle centrale (double) lignifiée.

Etant donné que chaque mur est commun à deux cellules, chaque membrane est en réalité double (29).

Les cellules sont interconnectées entre elles par de tous petits canaux dénommés plasmodesmes (29). Les fibres celluliques, la subérine, la cire et la lignine se trouvent parfaitement rangées pour agir comme une membrane absolument imperméable et de grande résistance chimique.

La composition et la structure du liège naturel ne souffrent pas d'altération au contact de l'eau, des huiles végétales, animales ou minérales, des solvants organiques ou des gaz tels que CO_2 , N_2 , air... Par ailleurs, le liège est hautement résistant à l'action des acides dilués, des sels et d'autres composants chimiques (29).

IV.4 - LA CLASSIFICATION DU LIEGE :

La classification s'effectue de trois manières différentes (16) :

1. La classification selon la nature :

On distingue respectivement, le liège brut, les agglomérés purs et composés.

1.A. - Le liège brut : C'est le liège qui n'a été soumis à aucun traitement après levée (Anonyme, 1962). Dans cette catégorie, on citera :

- le liège mâle, liège qui constitue le revêtement d'origine du tronc et des branches :
- le liège mâle de démasclage de première levée ou liège vierge des arbres vivants exploités pour la première fois ;
- le liège de reproduction ou liège formé après levée mâle.

1.B. - Les agglomérés purs : Ce sont des agglomérés obtenus sans addition d'agents liants étrangers au liège.

Les agglomérés purs non exploités sont ceux dont le procédé de fabrication n'a pas altéré de façon sensible le tissu subéreux. Cette catégorie est utilisée dans l'isolation thermique, acoustique ou antivibratile.

1.C. - Les agglomérés composés ou agglomérés obtenus par addition d'agents liants étrangers au liège.

2. La classification selon l'épaisseur :

Les critères de classement selon l'épaisseur (sous la croûte) permet de distinguer quatre catégories :

- les lièges épais, mesurant 31 mm et plus,
- les lièges ordinaires ou marchands, mesurant entre 26 et 30 mm,
- les lièges bâtards ou justes, mesurant de 23 à 25 mm, et,
- les lièges minces mesurant moins de 22 mm.

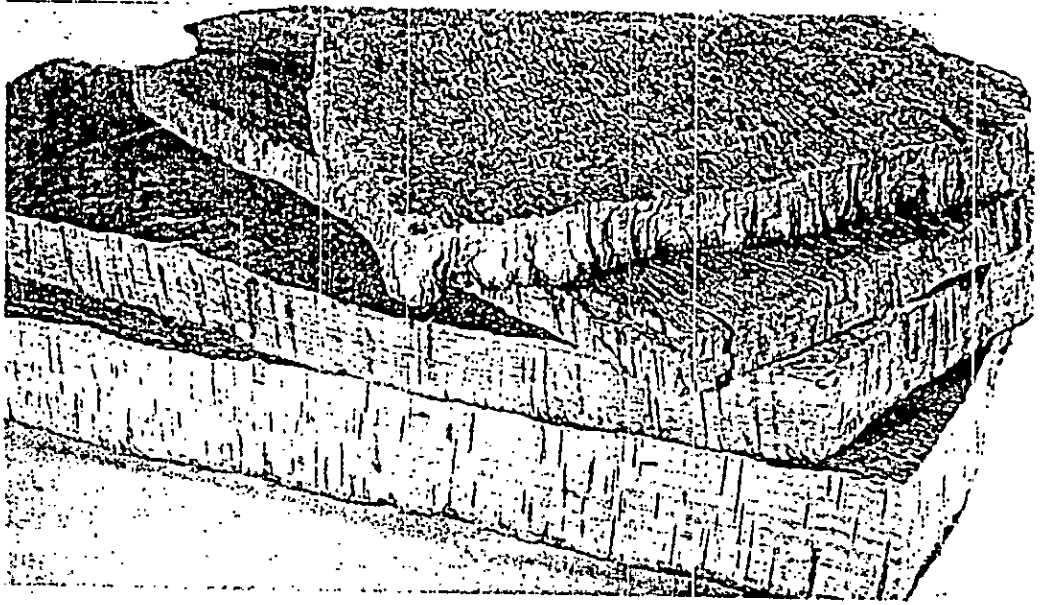
3. La classification selon la qualité et la finesse :

Le classement des lièges selon leur qualité et leur finesse est une opération dont la normalisation est délicate et qui demande une très grande expérience.

On classe ainsi les lièges en surfins, supérieurs, ordinaires et inférieurs pour les lièges épais et marchands et en bons, ordinaires, inférieurs ou rebuts pour les lièges bâtards et minces.

Parmi les éléments, conditionnant le classement des lièges selon leur qualité, on peut citer selon NATIVADADE (28) :

- la densité et l'élasticité, en liaison avec l'épaisseur des couches annuelles de liège et leur composition en cellules d'été et d'hiver,



**LIEGE DE REPRODUCTION DE BONNE
QUALITE (bouchonnable)**

- la forme, les dimensions des lenticelles et leur nombre par unité de surface, qui conditionnent la porosité du liège.

La porosité du liège "P" se définit en effet, par le rapport de la surface moyenne de section des canaux lenticellaires à 100 cm² de planches.

On appelle lièges :

- faiblement poreux, les lièges où $P = 2$,
- moyennement poreux, les lièges où $2 < P < 4$,
- très poreux, les lièges où $P = 4$.

Les lièges de porosité $P = 6$, sont appelés lièges "gras" ou "soufflés".

IV.5 - PROPRIETES PHYSIQUES DU LIEGE :

Très rares sont les matériaux naturels ou artificiels qui réunissent autant de caractéristiques physiques spécifiques. En effet, le liège se caractérise spécialement par :

- une densité peu élevée (0,12 à 0,25) due à la grande quantité d'air renfermée (= 90%) et à la légèreté relative de ses parois cellulaires ;
- une grande élasticité et compression sans dilatation latérale (Module de Poisson = 0) due à la résistance de ses parois cellulaires et à l'air renfermé ;
- une imperméabilité importante conférée par sa structure chimique (subérine et cire) et sa structure physique (cellules fermées et absence de capillarité) ;
- un grand pouvoir d'isolation thermique, acoustique et vibratile grâce à l'air sec immobile renfermé dans sa structure ;
- un haut coefficient de friction ;
- un très bon comportement devant le feu puisque même sa combustion ne s'accompagne d'aucune émission de gaz toxiques ;
- une grande stabilité et durabilité due à l'existence des tanins et cires le rendant imputrescible.

C H A P I T R E V

ETUDE DE LA

CONSTITUTION CHIMIQUE DU LIEGE.

ETUDE DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DU LIEGE

V.1 - ETUDE DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DU LIEGE :

Des travaux considérables ont été faits pendant plus de 200 ans en vue d'étudier la composition chimique du liège. (35)

Nous allons présenter, dans ce paragraphe les résultats de ces travaux réalisés par plusieurs auteurs.

- L'étude de la constitution chimique du liège a été entreprise dès 1797 par CHEVREUL (36) qui isola du liège, par simple extraction à l'alcool, une matière cireuse : la "cérine".

Par la suite, KUGLER (36) montra que, par traitement à la soude, l'on peut extraire du liège, près de la moitié de son poids, un mélange d'acides gras ou subérine.

- En 1979, l'encyclopédie de la technologie chimique (35) présente un bilan des travaux relatifs à la composition du liège. La diversité des origines et des conditions de culture du liège naturel est souvent cause de variations observées dans la composition du liège.

Toutefois une composition de base pourrait être la suivante :

PRODUITS	POIDS (%)
Acides gras	30
Composés organiques	17
Lignine	16
Autres acides	13
Céroïde	10
Tannins	4
Glycérol	4
Cellulose	3
Cendres inorganiques	3

- Selon HOHNEL et KUGLER (36), le liège serait constitué d'un mélange de cellulose, de lignocellulose et de deux composés caractéristiques : la cérine et la subérine.

- Les expériences de DOPPING et MITSCHERLICH (39) ont montré que le liège est constitué de composés voisins des graisses et des huiles naturelles mais à propriétés physiques différentes. Ils ont, en effet, obtenu du liège rapé et oxydé par l'acide nitrique, 40 % d'acides identiques à ceux donnés par oxydation des huiles végétales dans les mêmes conditions. Aussi, selon les mêmes auteurs, la composition de base du liège serait la suivante :

Subérine	58 % (en poids)
Cellulose	22 %
Lignine	12 %
Cérine	3 %
Eau	5 %

D'après CROSS et BEVAN (39), le liège serait un mélange complexe contenant non seulement des huiles et des cires mais aussi des tannins, des lignocelluloses et des résidus azotés.

- Dans les Landes de France, SALLERON réussit à isoler et à dissoudre dans l'éther, la subérine sous forme de résine ou colle spéciale pour le liège, des plus énergiques et des plus résistantes. (39)

- D'autres auteurs, parmi eux GUILLEMONAT en 1960, CARVALHO en 1968, HASTA et COLL en 1969, HOLLOWAY en 1972, PES en 1974, PARAMESWARAN et COLL en 1981 et PEREIRA en 1982 ont abouti dans les résultats de leurs expériences au fait que le constituant principal du liège est la subérine. Ainsi le tissu subéreux est imprégné de 33 à 50 % de subérine, de 5 % de cires et d'environ 7 % de tannins et autres substances phénoliques (38), la lignine et les polysaccharides, composants de défense cellulaire du liège, étant moins recherchés.

- Plus récemment en 1991, le laboratoire de l'industrie chimique CIMASA (29) a identifié les principaux constituants du liège comme étant :

Cendres	(0.1 - 0.2) %
Eau	(3.0 - 7.0) %
Tannins	(2.5 - 6.5) %
Acides gras	(24.0 - 35.0) %
Cerine	(2.0 - 3.0) %
Lignine	(20.0 - 32.0) %
Celluloses	(20.0 - 32.0) %

Ainsi les acides gras, tout comme les matières cellulosiques et leurs dérivés, sont les composés à haute teneur dans le liège naturel.

- La composition chimique du liège varie d'un arbre à un autre d'une même région, et d'une région à une autre.

PEREIRA et CALL, en 1987 (38), ont analysé les constituants chimiques du liège de deux chênes différents en provenance de Monte dos Olheiros (Mora). Les expériences ont conduit aux résultats suivants :

34 à 45 % de subérine dans un arbre et

35 à 41 % dans un autre.

Les variations similaires ont été retrouvées pour la lignine (respectivement 20 à 25 % et 22 à 25 %) et les polysaccharides (respectivement 15 à 20 % et 16 à 21 %).

Les variations observées dans la composition chimique du liège, sont dues à différents facteurs entre autres :

- . Les variations climatiques,
- . La longévité du chêne-liège,
- . La localisation géographique.

- Des travaux de recherche sur la composition chimique du liège vierge ont été réalisés au Portugal. Le résultat obtenu par PEREIRA en 1982, fait dire que le liège vierge a une composition similaire à celle du liège de reproduction sauf que ce dernier est beaucoup plus riche en subérine.

En conclusion, les résultats des travaux menés sur l'étude de la composition chimique du liège vierge ou de reproduction, permettent de conclure que la subérine est le constituant principal et majoritaire du liège, où il compte approximativement 50 % en poids. (38)

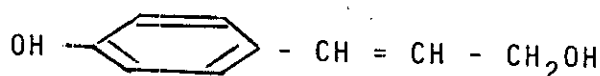
LES LIGNINES :

Les lignines sont des substances amorphes, résistantes, insolubles dans les solvants habituels, et participant avec la cellulose aux membranes squelettiques des cellules "lignifiées", telles qu'on en rencontre dans le bois. (10)

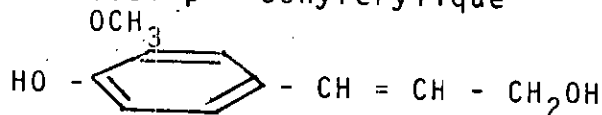
Ce sont de hauts polymères, constitués de 1 000 à 4 000 monomères, peut-être davantage, qui se déposent sur les cellules de la paroi lorsque celle-ci atteint sa maturation.

Leurs molécules sont formées de chaînes ou de réseaux non périodiques d'unités phénylpropanes, généralement méthoxylées, soudées entre elles par des liaisons non hydrolysables. La lignine résulte d'une polymérisation de trois structures phényl-propane, les plus répandues étant :

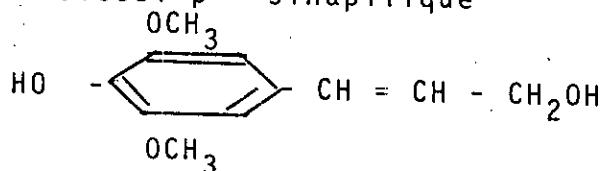
- L'alcool p - coumarique



- L'alcool p - conyferique



- L'alcool p - sinapilique



La biosynthèse des lignines est très mal connue ; elle présente certainement d'ailleurs de nombreuses variantes. Tout au plus peut-on imaginer que les maillons du type C₆-C₃ (un cycle à 6 carbones avec une chaîne à 3 carbones) se

synthétisent en aboutissant à l'acide shikinique, puis à l'acide préphénique et enfin à l'acide phénylpyruvique.

LES TANNINS :

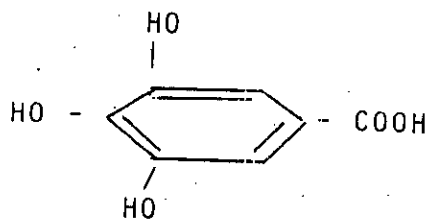
Les tannins constituent un groupe assez hétérogène de composés phénoliques à poids moléculaire moyen (de 600 à 2 000) qui se rencontrent, dissous ou précipités dans les parenchymes, principalement corticaux, du chêne, du rosier, et de nombreuses galles. D'un grand pouvoir astringent, les tannins sont susceptibles de rendre les peaux imputrescibles.

Du point de vue chimique, ils relèvent de plusieurs groupes. (1)

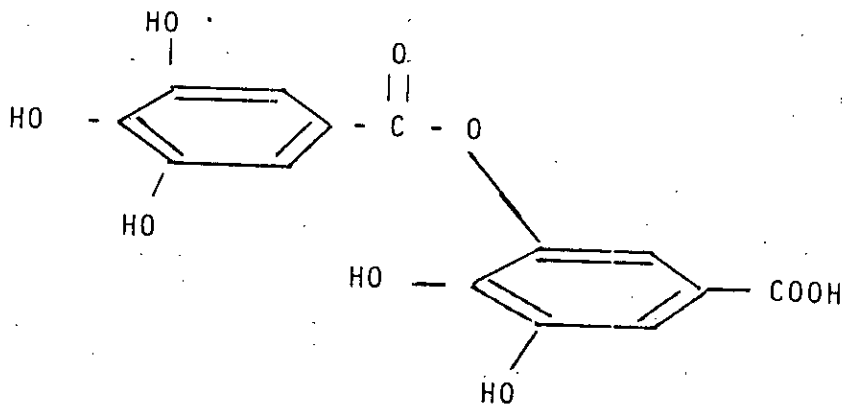
On distingue :

- Les tannins phlorogluciques : ils donnent par fusion alcaline du phloroglucinol (trihydroxy - 1, 3, 5, - benzène).

- Les tannins pyrogalliques : ils donnent à l'hydrolyse de l'acide gallique, digallique et d'autres composés triphénoliques :



ACIDE GALLIQUE



ACIDE DIGALLIQUE

- Les tannins non hydrolysables : de même structure générale que les précédents, mais beaucoup plus complexes (tannins condensés).

Les tannins apparaissent à l'heure actuelle comme des produits d'excrétion, sans fonction physiologique définie pour les plantes qui les contiennent.

V. 2 - BIOSYNTHESE DE LA SUBÉRINE :

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

Le modèle de biosynthèse des composés aliphatiques de la subérine, majoritaires, a été proposé par KOLATTUKUDY en 1977 (40) (voir figure 3).

- L'unique réaction décrite dans ce modèle, est la conversion du ω -hydroxyacide en acide dicarboxylique, lequel est un composé majoritaire de la subérine. (41)

- Comme les acides gras saturés des lipides végétaux ont tous un nombre pair d'atomes de carbone, d'où l'idée que le précurseur de leur biosynthèse peut être un fragment en C_2 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).

Dans la série des réaction enzymatiques complexes intervient la malonyl-coenzyme A formée par carboxylation de l'acétyl-coenzyme A. Ce dernier provient de la glycolyse ou de la dégradation d'autres acides gras, et dont la décar-

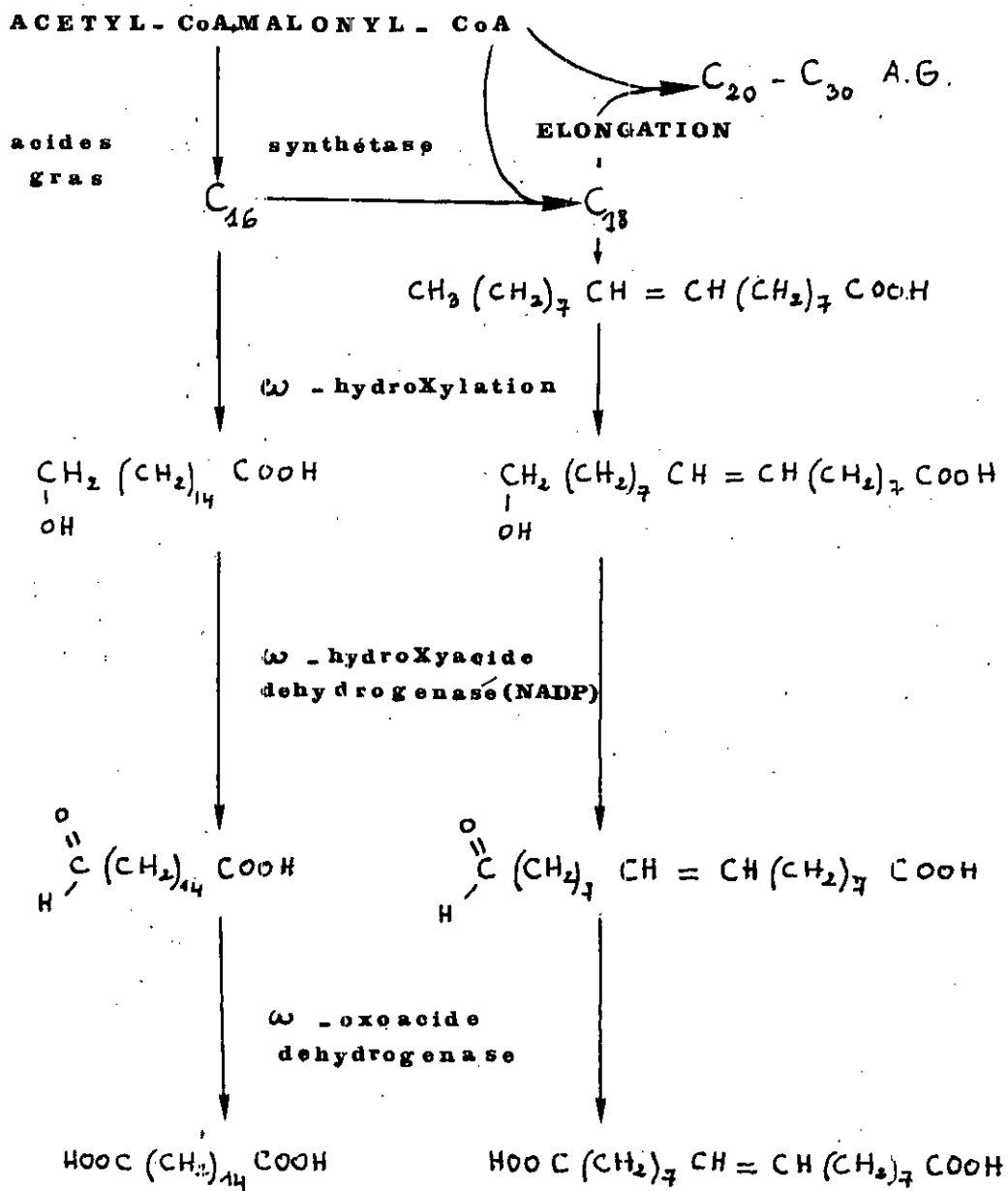


FIGURE 3: biosynthèse des monomères aliphatiques de la subérine

boxylation ultérieure joue un rôle essentiel dans ces synthèses.

Intervient également dans ces réactions une protéine particulière dénommée A C P (Acétyl - Carrier - Protéine). 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'A C P.

La formation des acides gras insaturés a lieu par désaturation 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 désaturation progressive de l'acide oléique par des enzymes encore mal connus conduit à la formation des acides poly-insaturés. (41)

Les chaînes d'acides gras se construisent progressivement par polymérisation linéaire des fragments acétiques. Divers modes de polymérisation peuvent alors être envisagés et ont été 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 des chaînes grasses, (9)

. un mécanisme cytoplasmique de biosynthèse totale des chaînes grasses (9).

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.

D'où, à l'aide du carbone marqué, l'acide stéarique résulte de l'élongation de la chaîne de l'acide palmitique par l'intermédiaire d'une série de réactions enzymatiques dans lesquelles intervient l'acétyl-coenzyme A.

La synthèse totale des acides gras à partir de fragments en C_2 s'effectue dans la phase liquide du cytoplasme (séparée par exemple des microsomes par centrifugation). Ces enzymes qui catalysent ces synthèses donnent un complexe dénommé "acides gras de synthétase".

Au cours de la synthèse des acides dicarboxyliques, il se produit des réactions d'oxydation. La ω -hydroxylation transforme les acides gras principaux (C_{16} et C_{18}) de la subérine en ω -hydroxyacides gras correspondants.

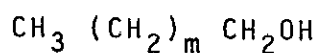
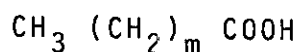
La déhydrogénase (figure 4) intervient en deux étapes dans la formation des acides dicarboxyliques. La première étape transforme le ω -hydroxyacide en ω -oxoacide, et la seconde, le ω -oxoacide ainsi formé, en acide dicarboxylique.

En ce qui concerne les composés aromatiques de la subérine, leur synthèse est générée par des réactions analogues à celles produites dans la lignification (10).

V . 3 - ETUDE DE LA SUBERINE :

- Selon KOLATTUKUDY (1978) (41, 45), la subérine est un polymère constitué des principaux monomères suivants :

Principaux monomères :



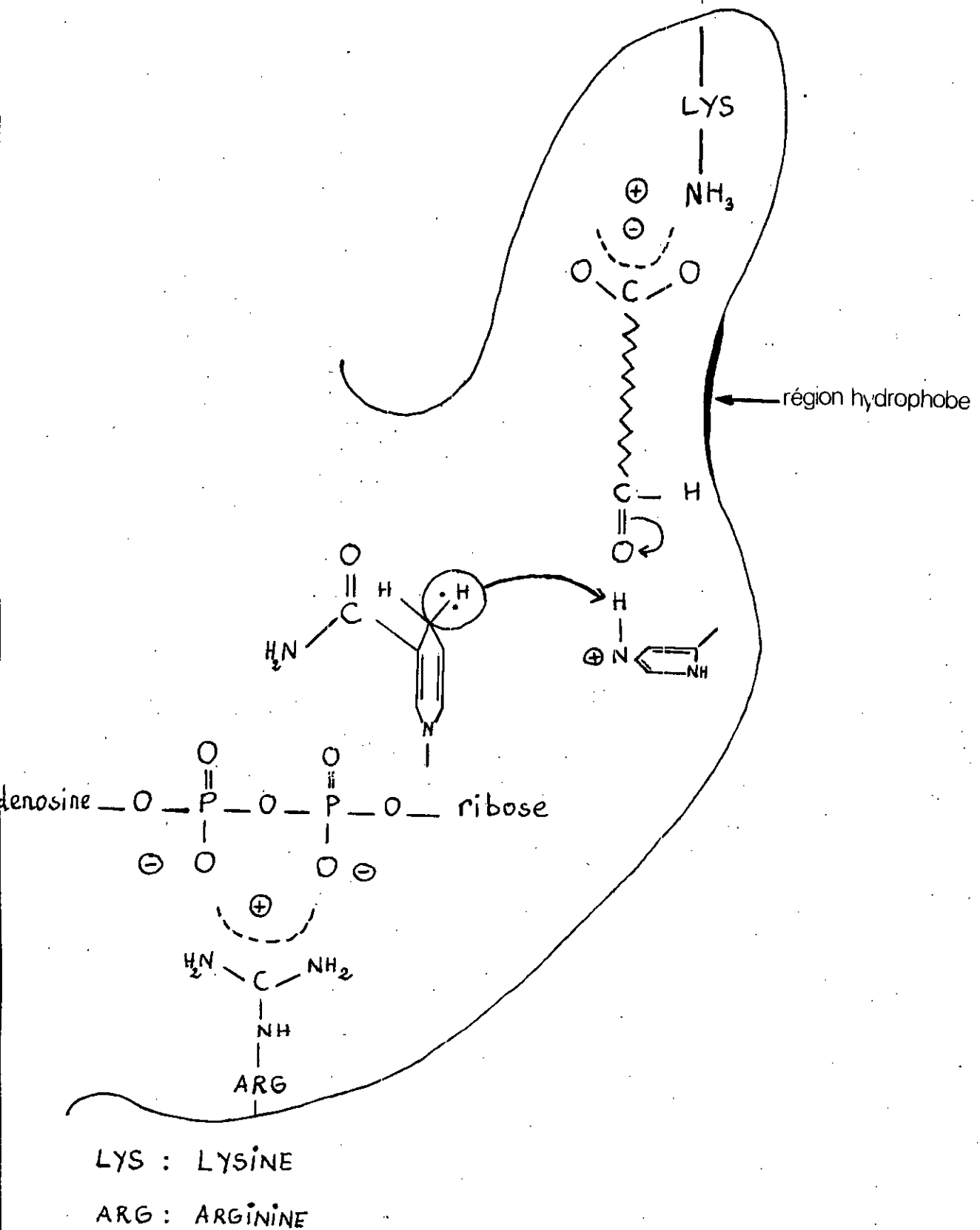
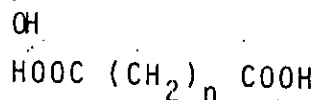
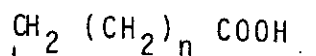


FIGURE 4: DEHYDROGENASE DU ω -HYDROXYACIDE GRAS



Monomères phénoliques

(m = 18 - 30 ; n = 14 - 20).

Le polymère de la subérine est représenté sur la figure 5.

V.3.1. - Interprétation du modèle de la subérine : (fig. 5)

Le modèle ainsi présenté est celui d'un polymère qui contient une matrice phénolique de structure identique à la lignine ; à cette matrice est rattachée une matrice aliphatique similaire à la cutine. (41)

Ce complexe est lié par covalence aux parois de la cellule par des résidus phénoliques. Ces conclusions sont basées sur les observations suivantes : (41)

- 1) Les parois de la cellule subérisées répondent positivement aux tests de tâches pour les phénols, et les techniques de dépolymérisation énergétiques, telles l'oxydation au nitrobenzène donnant lieu à des aromatiques et des aldéhydes (vaniline, et p - hydroxybenzaldéhyde).
- 2) Les composés aromatiques de la subérine sont probablement moins substitués et contiennent peu de groupements méthoxy comme dans la lignine.
- 3) La dépolymérisation par hydrolyse alcaline ou par hydrogénation (Li Al H4) libère des composés aliphatiques qui sont quelque peu similaires à ceux obtenus dans la cutine.

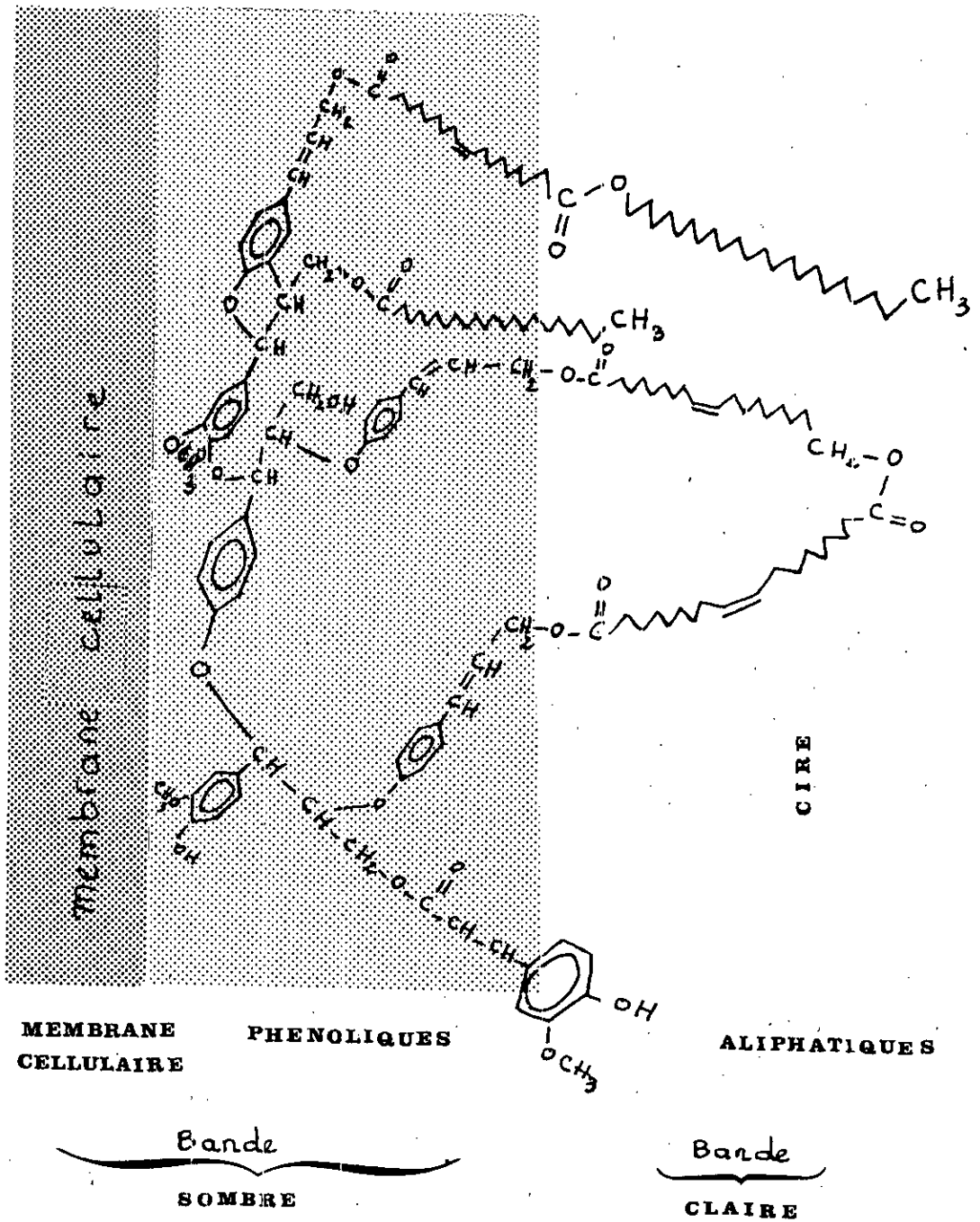


figure 5 : structure de la subérine

4) Des études sur des tissus subérisés indiquent que les acides phénoliques et les acides gras sont inclus dans la biosynthèse de la subérine.

5) La composition des monomères aliphatiques suggère que les groupes hydroxyles ne sont pas en excès par rapport au nombre de groupes carboxyles présents, et que les composés aliphatiques à eux seuls peuvent difficilement former un polymère extensif.

- L'examen au microscope électronique des régions subérisées montre une structure en lamelles comprenant des bandes claires et des bandes sombres. (40)

Ces régions peuvent probablement représenter respectivement les cires et le polymère. (40)

V.3.2. - La subérine associée aux cires :

Selon plusieurs auteurs (41) les couches de subérine telles qu'observées dans les écorces, les tiges, les racines..., contiennent des cires.

Les bandes claires présentes dans la structure de la subérine sont probablement dues aux cires (41) mais aussi aux esters, aux acides gras à longue chaîne, aux alcools et aux terpènes. (41)

V.3.3. - Dépolymérisation de la subérine :

La subérine étant rattachée aux parois cellulaires ne peut être isolée sous sa forme pure. (41, 44, 45)

Néanmoins de nos jours, l'extraction par solvants organiques permet d'obtenir un résidu final "enrichi" en subérine. Le produit polymérique ainsi obtenu peut être dépolymérisé comme le montre la figure 6 par voies chimiques: (41, 44, 45, 46, 47)

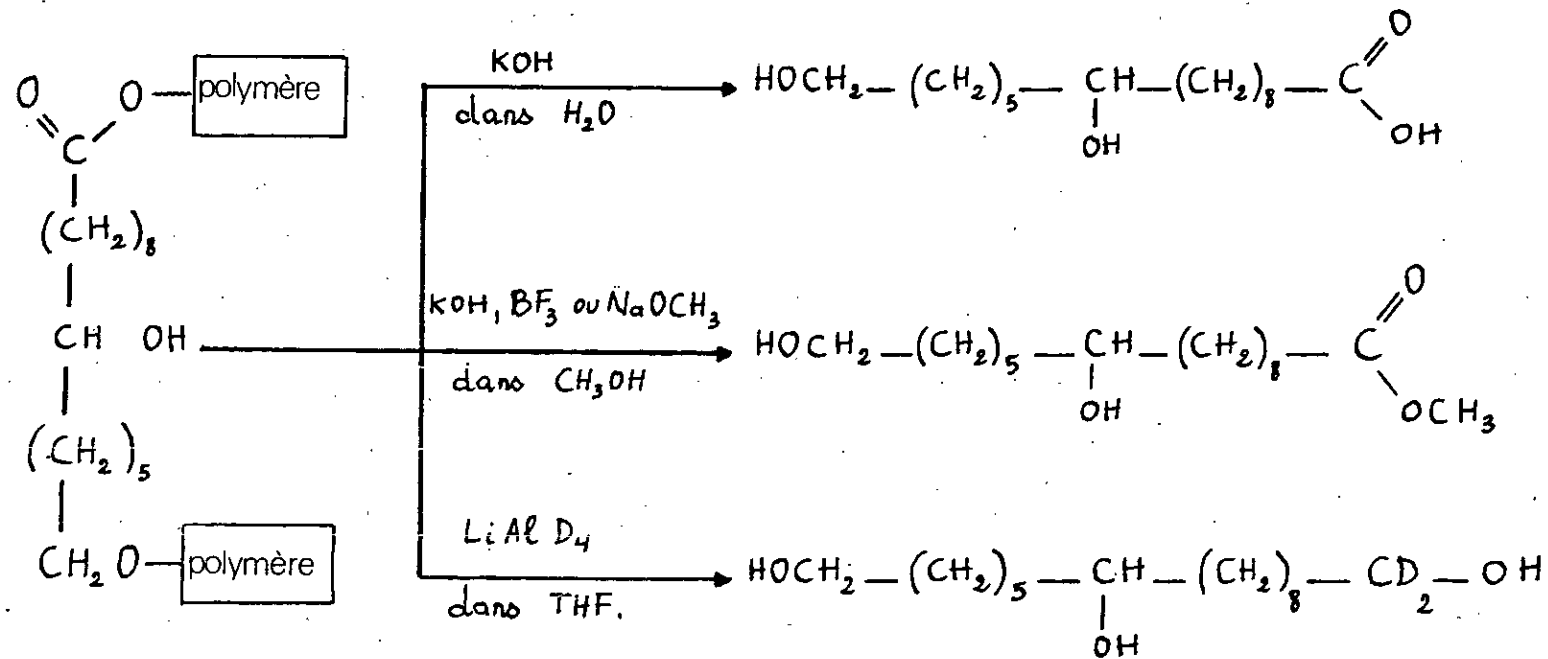


FIGURE 6 : méthodes chimiques de dépolymérisation des biopolyesters

- soit par hydrolyse alcaline
- soit par transestérification en utilisant KOH dans CH₃OH ou NaOCH₃ dans CH₃OH ou encore BF₃ dans CH₃OH
- soit par hydrogénation en utilisant du Li Al H₄ ou Li Al D₄ dans le tétrahydrofurane.

Le choix de la méthode à utiliser dépend de l'analyse envisagée (esters, hydroxyacides, ...).

Dans notre étude, nous avons choisi une méthode de dépolymérisation par transestérification en présence de potasse méthanolique.

V.3.4. - La composition chimique de la subérine :

L'étude de la composition chimique de la subérine a fait l'objet de nombreux travaux. Dans ce qui suit, nous présentons quelques résultats obtenus.

- Selon KOLATTUKUDY en 1980 (41), la subérine représentant 20 à 50 % en poids du liège est constituée principalement de ω -hydroxyacides et de leurs acides décarboxyliques correspondants, d'acides carboxyliques à longue chaîne (C₂₀) et d'alcools correspondants.

Parmi les ω -hydroxyacides, les acides mono insaturés en C₁₈ et les acides saturés en C₁₆ sont souvent les composés dominant.

- Selon EKMAN et Coll. (45), la subérine est un biopolyester comprenant des ω -hydroxyacides gras polymérisés, à chaîne linéaire, de C₁₆ à C₂₄, pairs, dont certains possèdent en outre des groupements hydroxyles ou epoxydes au milieu de la chaîne carbonée et des acides

ω-dicarboxyliques. Le constituant monomérique le plus important est l'acide époxy - 9.10 hydroxy - 18 octadécanoïque, représentant environ 30 à 40 % de la composition totale en monomères.

- La séparation et l'étude de la constitution chimique des acides gras du liège ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux (36) parmi lesquels il faut citer ceux entrepris déjà à la fin du XIX siècle par FLUCKIGER, (1890), BRAUTIGAM (1898), THOMS (1898), GILSON (1890).

En 1917, ZETSCHÉ et ses collaborateurs (36) entreprirent un travail d'ensemble et publièrent 9 mémoires sur le liège dont le dernier en date de 1937. Ils ont découvert que parmi les acides gras du liège on distingue les quatre acides suivants : acide phellonique, acide phellogénique, acide phloionique et acide phloionolique.

- De nos jours, les travaux effectués (35) conduisent à affirmer que les A. G. constituants de la subérine du liège sont les suivants :

NOM COMMUN	NOM USUEL	FORMULE
Acide phellonique	Acide 22 hydroxydocosanoïque	$C_{22} H_{44} O_3$
Acide phellogénique	Acide docosanedioïque	$C_{22} H_{42} O_4$
Acide phloionique	Acide 9.10 - dihydroxyoctadécanedioïque	$C_{18} H_{34} O_6$
Acide phloionolique	Acide 9.10, 18 - trihydroxyoctadécanoïque	$C_{18} H_{36} O_5$
Acide subéronique	Mélange	
Acide subérolique	Mélange	
Acide cordicinique	Mélange	

Récemment, la séparation des monomères de la subérine, (voir tableau 3) effectuée par AGULLO et coll. (42) en utilisant la chromatographie sur couche mince suivie

Tableau 3 : Les monomères de la subérine

<u>Monomères</u>	<u>% (en poids) dans la subérine</u>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2 \text{Me}$ ($n= 14, \dots, 22$)	2,8
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n \text{CH}_2 \text{OH}$ ($n= 14, \dots, 22$)	10,8
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_8 \text{OH}$	25,7
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{ --- } \text{CH}(\text{CH}_2)_8 \text{OH} \end{array}$	13,8
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH} \text{ --- } \text{CH}(\text{CH}_2)_8 \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	4,3
total	<hr/> = 57,4
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2 \text{Me}$ ($n=14, \dots, 22$)	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
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \text{ --- } \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2 \text{Me} \end{array}$	11,7
$\text{MeO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH} \text{ --- } \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2 \text{Me} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	8,8
total	<hr/> = 40,4
$\text{HO} - \text{p} - (\text{C}_6\text{H}_3) (\text{m} - \text{OCH}_3)\text{CH} = \text{CHCO}_2\text{Me}$	0,4
total	<hr/> = 0,4

d'une chromatographie sur gel de silice a conduit aux conclusions suivantes :

- la subérine est constituée comme le montre le tableau 3, de 57.4 % d'acide monocarboxyliques, 40.4 % d'acides dicarboxyliques, 0.4 % de composés aromatiques et d'autres polymères issus de la lignine ;

- la subérine présente des homologues prédominants de poids moléculaire moyen (C_{18} , C_{22});

- parmi les composés aromatiques majoritaires de la subérine, on retrouve surtout des acides féruliques ;

- enfin, la subérine contient des 9,10 - époxyacides et des 9,10 - dihydroxyacides dibasiques en C_{18} .

C H A P I T R E V I

ES METHODES D'EXTRACTION DES CORPS GRAS

LES METHODES D'EXTRACTION DES CORPS GRAS

LES DIFFERENTS MODES D'EXTRACTION :

L'extraction des matières grasses fait appel aux procédés suivants (48) :

1. extraction par compression,
2. extraction par distillation,
3. extraction par épuisement avec des solvants volatils,
4. autres procédés.

VI.1 - EXTRACTION PAR COMPRESSION

C'est une méthode ancienne et largement dépassée. Elle utilise des presses hydrauliques qui, après ont cédé place à des presses à vis permettant ainsi de meilleurs rendements en matière grasse.

Certaines matières végétales, avant d'être pressées, doivent subir un traitement thermique préalable (27).

Ce procédé d'extraction présente le grand inconvénient de laisser dans le résidu une quantité considérable de matière grasse (27).

VI.2 - EXTRACTION PAR DISTILLATION :

VI.2.A. Les modes de la distillation :

Il est communément admis que la vapeur pénètre les tissus de la plante et vaporise toutes les substances volatiles.

Aussi, s'est-il développé dans l'industrie des huiles essentielles une terminologie qui distingue trois types de distillation :

- distillation à l'eau,
- distillation mixte et entraînement à la vapeur que nous présenterons successivement.

VI.2.A.a. Distillation à l'eau

La matière à distiller est en contact direct avec l'eau bouillante. Elle peut soit flotter, soit être complètement immergée ; cela dépendra de sa densité et/ou de la quantité de matière de la charge.

L'avantage principal de cette méthode réside dans le contact direct entre la matière et l'eau bouillante.

Plusieurs plantes sont distillées de cette manière, car avec de la vapeur, ces matières s'agglutineraient et formeraient de larges "gâteaux" à travers lesquels la vapeur ne pourrait plus pénétrer.

VI.2.A.b. Distillation mixte :

Dans ce cas de distillation, la matière végétale n'est pas en contact direct avec l'eau de l'appareil distillatoire, mais plutôt avec de la vapeur. Cette dernière produite par une génératrice de vapeur externe traverse l'eau afin de la chauffer et arrive au niveau de la charge.

Ceci peut présenter un avantage, notamment pour des huiles possédant une certaine fragilité thermique de ces constituants, puisque la vapeur arrivant au contact de la matière est totalement saturée donc humide et de surcroît n'est jamais surchauffée.

VI.2.A.c. Entraînement à la vapeur d'eau :

La distillation à la vapeur d'eau appelée aussi entraînement à la vapeur d'eau, est le plus ancien des procédés d'extraction d'huile essentielle à partir des végétaux. Elle est basée sur le fait que la plupart des composés volatils sont susceptibles d'être entraînés par des aérosols de vapeur d'eau.

La distillation ou entraînement à la vapeur d'eau, s'accompagne simultanément de phénomènes tels que (50, 51) : l'hydrodiffusion, l'hydrolyse de certains composés de l'huile essentielle et la décomposition de certains constituants occasionnée par la chaleur.

VI.2.B. - Le dispositif expérimental :

Les extractions par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation sont réalisées sur un même appareil de distillation (figure 7), mis en conception par les étudiants du Département de Génie Chimique (50).

VI.3 - EXTRACTIONS PAR SOLVANTS VOLATILS APPLIQUEES AUX CORPS GRAS

VI.3.A. Introduction :

Il semble que le brevet le plus ancien concernant l'extraction industrielle des matières grasses par solvants fût pris en 1856, par le français DEISS, qui préconisait le sulfure de carbone pour le dégraissage de la laine, des os, et des graines oléagineuses. Il citait également le chloroforme, le benzol, l'éther et la benzine comme susceptibles d'être utilisés. En 1870, ce nouveau procédé se développa en Amérique pour l'extraction de la graisse des os et des cretons, ainsi qu'en huilerie d'olives.

En Europe, pendant ce temps, la tendance évoluait vers l'utilisation de l'essence comme solvant d'extraction.

En 1920, les premiers appareils continus firent leur apparition avec les procédés allemands HILDEBRANDT et BOLLMANN qui furent, dès cette époque utilisés sur graines de SOJA d'où dérivent la plupart des appareils modernes.

Dans les laboratoires des corps gras, l'extraction par solvants, reste la méthode la plus utilisée. La matière végétale est mise en contact avec un solvant approprié au moyen d'un extracteur.

Ce procédé permet l'extraction de 95 à 99 % des corps gras présents dans la végétale utilisée. Le reste est considéré comme étant l'ensemble des lipides de structure non accessibles au solvant.

D'autre part, cette technique est aussi basée sur la propriété qu'ont la plupart des solvants organiques et particulièrement les hydrocarbures aliphatiques (Pentane ou hexane) ou aromatiques (Benzène) de dissoudre les huiles essentielles.

Cette extraction consiste à épuiser le produit odorant par un solvant qui provoquera l'apparition d'une phase nouvelle.

Le passage du soluté de la phase solide (la plante) dans la phase liquide (solvant) constitue un transfert de matière à la suite duquel, il suffit de chasser le solvant de l'extrait, soit par distillation, soit par précipitation.

Le produit obtenu après évaporation du solvant est appelé : concrète.

VI.3.B. Influence de certains paramètres sur l'extraction des matières grasses :

Plusieurs facteurs interviennent dans le procédé d'extraction des matières grasses. Parmi eux, on distingue (48) :

a- Méthode d'extraction :

La bonne précision que donne l'extraction par solvants au moyen d'un extracteur de type Soxhlet justifie l'intérêt de ce procédé et son choix en tant que méthode modèle dans les laboratoires des matières grasses.

La macération est une opération consistant 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 (48).

b - Solvant d'extraction :

Le choix du solvant est très important. VAZQUEZ et Coll. (48), travaillant sur l'influence du solvant sur la qualité de l'huile de gland, ont pu mettre en évidence le potentiel extractant remarquable de l'hexane et par conséquent l'obtention d'un bon rendement en matière grasse.

D'un point de vue industriel, le procédé d'extraction par l'hexane au moyen d'un soxhlet peut apporter les avantages suivants :

- . D'une part, les lipides sont extraits et récupérés. D'autre part, cette technique permet de récupérer un résidu qui, séché, peut être exploité par ailleurs.
- . Economie d'énergie : l'hexane a une température d'ébullition égale à 69° C. Sa chaleur latente de vaporisation est beaucoup plus faible que celle de l'eau. L'extraction à l'hexane est donc un procédé peu énergivore.

Il existe d'autres solvants, leur classement par leur pouvoir dissolvant des corps gras peut être considéré comme étant le suivant : sulfure de carbone, dichloréthane, trichloréthane, trichloroéthylène, ...

Les qualités souhaitables pour un solvant utilisable sont les suivants :

- être inoffensif sur l'organisme humain, à l'état liquide ou de vapeur ;

- être ininflammable ;
- avoir un point d'ébullition assez bas pour distiller ;
- avoir un pouvoir sélectif en faveur du corps gras, le séparant ainsi des mucilages, pigments, résines, hydrocarbures et autres matières étrangères ;
- être peu coûteux.

c - Granulométrie du matériel végétal :

Dans le but d'augmenter la vitesse d'extraction de la matière grasse, les matières végétales doivent être finement broyées. En effet, les lipides présents dans une farine sont peu protégés et deviennent facilement extractibles.

d - Humidité :

La teneur en eau de la farine peut agir sur la vitesse d'extraction. C'est ainsi que ARNOLD L.K et Coll en 1953 ont marqué leur travaux par la nécessité d'un traitement thermique au préalable de cette farine.

En effet, un séchage vers 100° C entraîne l'éclatement des structures cellulaires et facilite ainsi la sortie de l'huile et sa récupération.

VI.4 - AUTRES PROCEDES :

Quelques méthodes spécifiques à certaines huiles sont à signaler :

- a. Pression à froid : cas de l'huile d'olive vierge
- b. Essorage centrifuge : cas de l'huile de palme.

C H A P I T R E V I I

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

PARTIE EXPERIMENTALE

VII.1 - EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU A PARTIR DE L'ECORCE DU CHENE-LIEGE A L'ECHELLE SEMI-PILOTE :

Nous présentons ci-dessous le mode opératoire entrepris des huiles extraites.

L'appareillage de distillation est représenté schématiquement sur la figure 7.

VII.1.A. - Mode opératoire :

- 1 - Peser la matière végétale et l'étaler uniformément sur chaque plateau par quantités égales.
- 2 - Nettoyer l'alambic et le condenseur, en faisant circuler la vapeur d'eau à vide, afin d'éliminer les traces d'huiles essentielles précédentes.
- 3 - Remplir la chaudière d'eau jusqu'au niveau fixé par le constructeur.
- 4 - Brancher, les deux thermoplongeurs à la tension 220 V, et les fils résistants chauffants à la tension 110 V.
- 5 - Placer les plateaux ainsi chargés dans l'alambic et fermer hermétiquement l'appareil.

- 6 - Vérifier que les robinets de purge sont bien fermés.
- 7 - Les premières vapeurs doivent circuler dans la double paroi d'abord.
- 8 - Ouvrir l'eau de refroidissement qui circulera dans le condenseur.
- 9 - Une fois la double paroi bien chauffée, la vapeur est envoyée à l'intérieur de l'alambic vers la matière végétale.
- 10 - La fraction de distillat obtenue après chaque demi-heure est récupérée dans un récipient.
- 11 - L'huile, phase surnageante est séparée de l'eau par simple décantation à l'aide d'un solvant organique : éther diéthylique.
- 12 - Pour cette fraction, l'huile essentielle est récupérée dans une tube à essai.
- 13 - Après refroidissement du système, ouvrir l'alambic, vider les plateaux.

VII.1.B. - Manipulation :

VII.1.B.a. Caractéristiques générales :

L'extraction des huiles essentielles de liège par entraînement à la vapeur d'eau a été menée dans l'appareillage décrit plus haut et selon le mode opératoire précédent.

Le liège de reproduction, objet de notre étude, provient de la région de Béjaia.

Les principales caractéristiques sont les suivantes :

- . Récolte datée du : Août 1992
- . Epaisseur de l'écorce : 26 mm
- . Age de l'écorce : plus de 165 ans

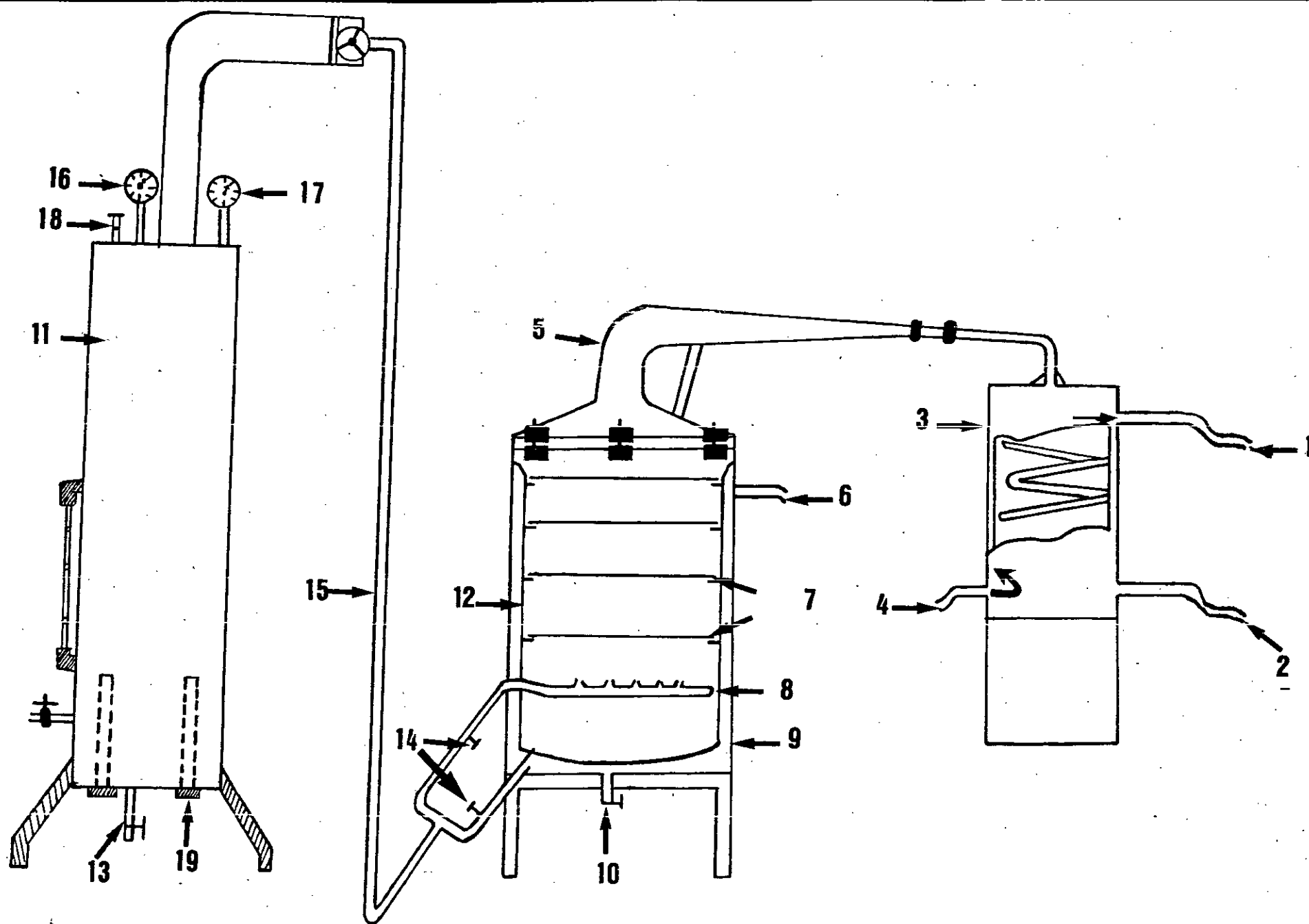


figure 7 : APPAREIL DE DISTILLATION

LEGENDE DE LA FIGURE 7

- 1 - Sortie d'eau
- 2 - Récupération du distillat
- 3 - Condenseur
- 4 - Entrée d'eau
- 5 - Chapiteau à col de cygne
- 6 - Sortie de vapeur
- 7 - Plateaux
- 8 - Distributeur de vapeur
- 9 - Alambic
- 10 - Vanne de récupération des eaux de condensation
- 11 - Chaudière
- 12 - Paroi intérieure de l'alambic
- 13 - Purge
- 14 - Vannes de contrôle
- 15 - Conduite de vapeur
- 16 - Sonde thermométrique
- 17 - Sonde barométrique
- 18 - Soupape de sécurité
- 19 - Thermoplongeurs

Vu que le tissu du liège est imperméable à l'eau, nous avons estimé de le découper en des tranches de faible épaisseur et dont les dimensions moyennes sont les suivantes :

Longueur . . : 26 mm
Largeur . . . : 3 cm
Epaisseur . . : 0,5 cm

Au cours de notre travail, nous n'avons pas pu optimiser les conditions opératoires de distillation et cela est causé par le mauvais fonctionnement de la chaudière.

Cependant, nous avons réussi à la remettre en marche et à réaliser quelques essais.

VII.1.B.b. Conditions opératoires :

Les conditions opératoires choisies lors de nos extractions sont les suivantes :

- Débit du distillat : 1,3 l/h
- Nombre de plateaux : 1
- Masse de la matière végétale par plateau . . . : 300 g
- Matière fraîchement coupée en tranches . . . :
- Temps d'extraction : 4 h

Il est à remarquer que la faiblesse du débit du distillat est due à la défaillance des résistances de la chaudière. Ainsi le rendement obtenu est très faible. Le rendement en HE est de 0,047 %.

VII.2 - EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU LIEGE DE REPRODUCTION PAR HYDRODISTILLATION, A L'ECHELLE SEMI-PILOTE :

L'extraction de l'HE par hydrodistillation est menée dans le même appareil que l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau. Le mode opératoire est identique à celui cité lors de l'entraînement à la vapeur, seules deux étapes s'ajoutent.

La première étape : remplir l'alambic d'eau et faire immerger le liège découpé en tranches dans l'eau.

La seconde étape : la fraction d'eau d'hydrodistillation est récupérée à la fin d'opération d'extraction dans un récipient.

VII.2.A. - Manipulation :

Le liège de reproduction à analyser et provenant de Béjaïa possède les mêmes caractéristiques que celui utilisé dans la distillation par entraînement à la vapeur.

VII.2.B. - Conditions opératoires :

Les conditions opératoires choisies lors de notre extraction sont les suivantes :

- débit du distillat	:	0,26 l/h
- nombre de plateaux	:	1
- masse de la matière végétale par plateaux	:	470 g
- matière fraîchement découpée en tranches	:	
- temps d'extraction	:	2 h

La faiblesse du débit du distillat (mauvaise résistances) a limité le temps d'extraction, d'où, la raison du faible rendement.

Le rendement en HE est de 0,024 %

VII.3 - EXTRACTION DE LA CONCRETE DU LIEGE DE REPRODUCTION PAR SOLVANTS VOLATILS :

Nous avons envisagé, au cours de notre travail, deux méthodes d'extraction par solvant volatil :

- Extraction sur Soxhlet (solvant : n-hexane)
- Extraction par solvant volatil à froid.

VII.3.A. - Extraction sur Soxhlet (Solvant : n-hexane) :

VII.3.A.a. Appareillage :

L'appareillage d'extraction représenté schématiquement sur la figure 8, est composé :

- d'un soxhlet de 1000 ml ;
- d'un ballon de 1000 ml ;
- d'un réfrigérant ;
- et d'un chauffe ballon réglé.

VII.3.A.b. Mode opératoire :

Le liège utilisé lors de l'extraction par solvant est finement broyé, afin d'extraire une plus grande quantité de matière grasse.

Les étapes suivies lors de la manipulation sont résumées comme suit :

- 1 - peser la quantité de liège nécessaire,
- 2 - mettre le liège finement divisé dans le récipient du soxhlet (la cartouche),
- 3 - remplir le ballon avec le solvant choisi (hexane : point d'ébullition 69° C), (remplir au 2/3 le ballon)
- 4 - préparer et assembler le montage,
- 5 - mettre en marche le chauffe ballon,
- 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 le récipient du soxhlet, et entre au contact avec le liège finement divisé,
- 9 - quand le solvant condensé atteint son plus haut niveau, il retourne par un trop-plein ou par siphonnage dans le ballon, et le cycle évaporation - condensation se poursuit jusqu'à épuisement total de la matière,
- 10 - l'extrait avec le solvant est recueilli dans le ballon.

1 réfrigérant

2 " "

3 charge végétale

4 ballon

5 solution + matière végétale

6 siphon

7 entrée d'eau

8 sortie d'eau

9 chauffe ballon

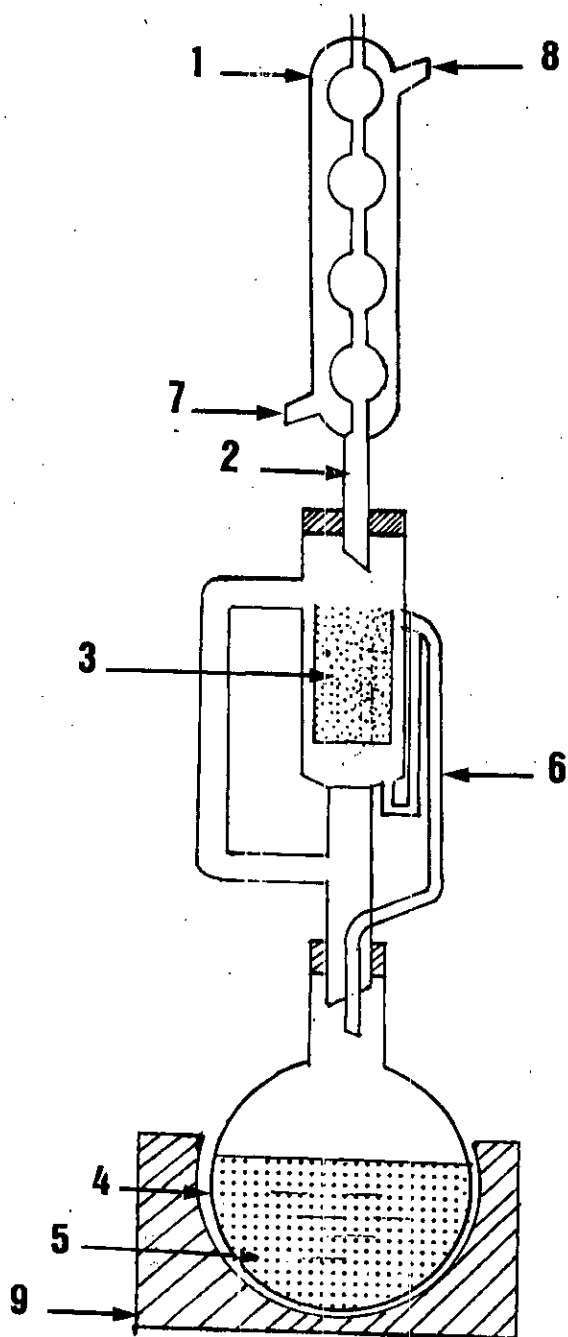


figure 8 : EXTRACTEUR SOXHLET

VII.3.A.c. Conditions opératoires :

Les conditions opératoires ainsi choisies sont les suivantes :

- Solvant : hexane
- Masse de liège finement broyé : 33 g
- Temps d'extraction : 24 h
- Matière végétale fraîche
- Taux d'humidité (H) : 20 %

Les caractéristiques générales du liège sont identiques à celles citées en distillation. On effectue la distillation de l'hexane, en fin d'opération, afin de le récupérer.

La récupération de l'extrait a été effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif "Buchi" à pression atmosphérique afin d'éliminer entièrement le solvant.

VII.3.A.d. Propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu sur soxhlet (solvant : n-hexane) :

Les propriétés organoleptiques sont essentiellement : l'aspect, la couleur et l'odeur.

Les résultats des propriétés organoleptiques et physico-chimiques sont rassemblés dans le tableau 4

TABEAU 4 : Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu sur soxhlet (solvant : n-hexane)

Le rendement est de : 5,2 % par rapport à la matière fraîche.

PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES			PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES					
COULEUR	ASPECT	ODEUR	d	n_D^{20}	INTERVALLE $T_{f1} - T_{f2}$ (°C)	IA	IE	IS
Jaune foncé	Graisse	Caractéristique du liège	0,9945	1,4974	202 - 213 Fusion lente sans décomposition	0,027	6,8	6,83

VII.3.B - Extraction par solvant volatil à froid :

La macération à froid du liège, de reproduction finement broyé, a été réalisée dans deux solvants différents.

L'appareillage et le mode opératoire étant identiques.

VII.3.B.a. Appareillage :

Le procédé d'extraction représenté schématiquement sur la figure 9, est composé :

- d'un appareil d'agitation,
- d'un barreau magnétique,
- d'un ballon de 1000 ml et d'un réfrigérant.

VII.3.B.b. Mode opératoire :

Les étapes suivies lors de la manipulation sont les suivantes :

- 1 - peser la quantité de liège nécessaire,
- 2 - mettre le liège finement broyé dans le ballon,
- 3 - remplir le ballon de solvant,
- 4 - mettre le barreau magnétique à l'intérieur du ballon.

VII.3.B.c. Les conditions opératoires de l'extraction par solvant volatil : n-hexane à froid.

Les conditions opératoires ainsi choisies sont les suivantes :

- | | | |
|---------------------------------|---|----------|
| - solvant hexane | : | 500 cc |
| - masse du liège finement broyé | : | 33 g |
| - matière végétale fraîche | | |
| - rapport solvant-végétal | : | 10 mg/mg |
| - temps d'extraction | : | 3 h |
| - taux d'humidité (H) | : | 19 % |

Les caractéristiques du liège de reproduction sont celles citées en distillation.

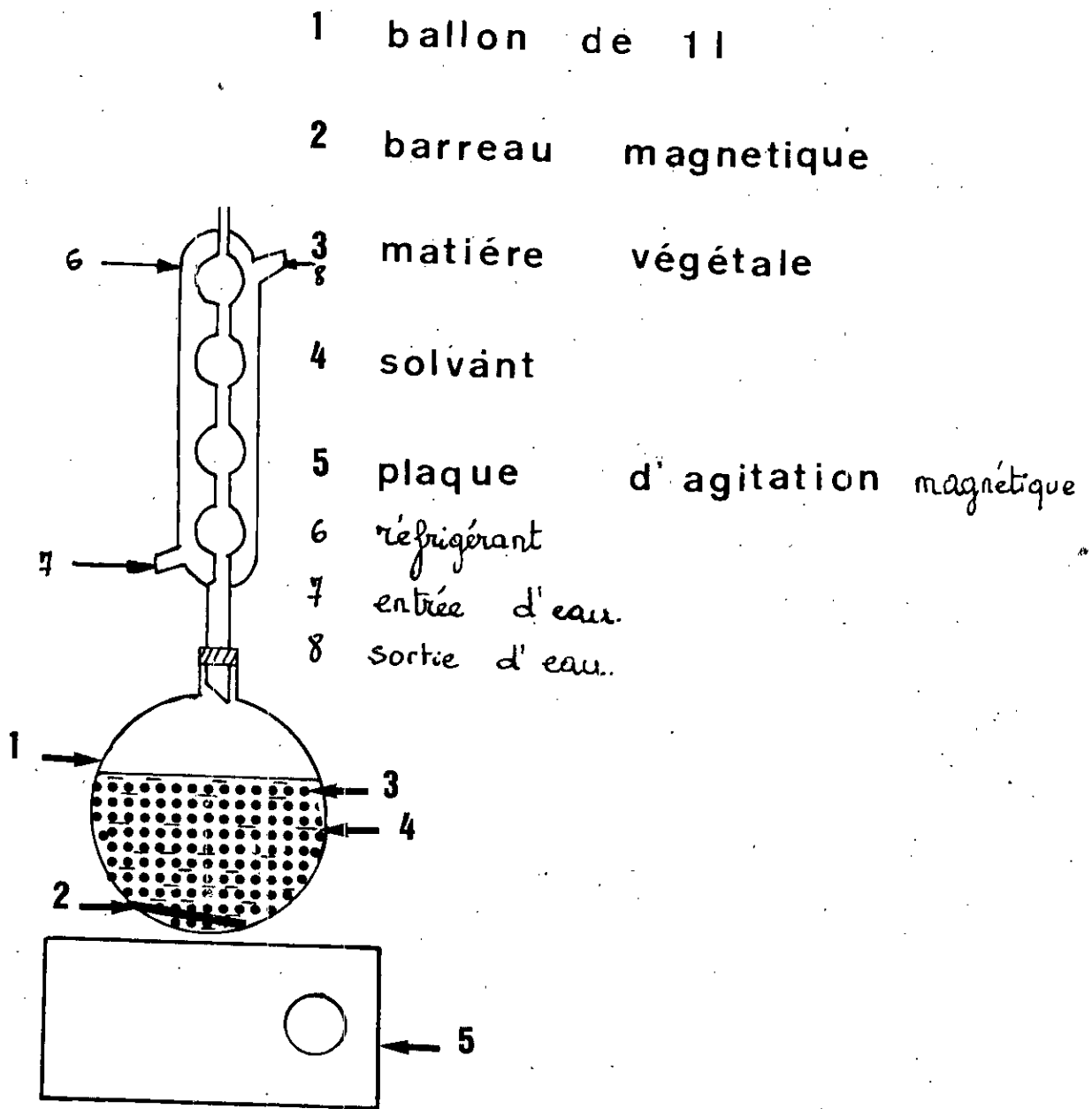


figure 9: APPAREIL D'EXTRACTION

A la fin de la durée d'extraction, on filtre le mélange (solvant + matière végétale).

Le solvant est récupéré par un simple appareillage de distillation, l'extrait est récupéré à l'aide d'un évaporateur rotatif "Buchi" à pression atmosphérique afin d'éliminer entièrement le solvant.

VII.3.B.d. Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu par solvant volatil : n-hexane à froid.

Les résultats des propriétés organoleptiques et physico-chimiques sont rassemblés dans le tableau 5.

TABEAU 5 : Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu par solvant volatil (n-hexane) à froid.

Le rendement est de : 0,56 %

PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES			PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES					
COULEUR	ASPECT	ODEUR	d	20 n _D	INTERVALLE Tf ₁ - Tf ₂ (°C)	IA	IE	IS
Jaune clair	Graisse	Caractéristique du liège	0,9824	1,4963	190 - 210 fusion lente sans décomposition	0,225	71,07	71,3

CII.3.B.e. Les conditions opératoires de l'extraction par solvant volatil : éther diéthylique, à froid.

Les conditions opératoires ainsi choisies sont les suivantes :

- solvant éther diéthylique : 500 cc

- masse du liège finement broyé : 35,5 g
- matière végétale fraîche
- rapport solvant - végétal : 8 mg/mg
- temps d'extraction : 3 h
- taux d'humidité : 18 %

Les caractéristiques générales du liège sont identiques que celle citées en distillation.

La récupération du solvant et de l'extrait se réalise de la même manière que celle effectuée à l'extraction au solvant (n-hexane).

VII.3.B.f. Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu par solvant : éther diéthylique, à froid.

Les propriétés organoleptiques et physico chimiques sont rassemblées dans le tableau 6.

TABLEAU 6 : Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques de l'extrait obtenu par solvant volatil (éther diéthylique) à froid.

Le rendement est de : 2 %

PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES			PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES					
COULEUR	ASPECT	ODEUR	d	n _D ²⁰	INTERVALLE Tf ₁ - Tf ₂	IA	IE	IS
Jaune foncé	Graisse	Caractéristique du liège	0,9679	1,4825	218 - 238 fusion lente sans décomposition	0,02	21,36	21,38

Tf₁ : Point eutectique (°C)

Tf₂ : Point de fusion (°C)

C H A P I T R E V I I I
E T U D E A N A L Y T I Q U E
D E L A S U B E R I N E D U L I E G E

PARTIE ANALYTIQUE

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

VIII . 1 - ANALYSE SPECTRALE :

Chaque extrait obtenu expérimentalement est soumis à une étude de ses propriétés spectrales.

Nous nous sommes intéressés principalement aux deux formes de spectroscopie :

- la spectroscopie infrarouge,
- la spectroscopie ultraviolette et visible UV/VIS.

VIII.1.A. - Spectroscopie infra-rouge :

L'appareil utilisé pour cette étude infrarouge est "un spectromètre à transformée de FOURIER FITR de type MATTSON 1000".

Nous avons analysé des échantillons tant liquides que solides.

a) Les échantillons liquides sont respectivement ceux obtenus :

- sur soxhlet en utilisant le n-hexane comme solvant (échantillon 1) ;
- par macération à froid dans le n-hexane (échantillon 2) ;
- par macération à froid dans l'éther diéthylique (échantillon 3) ;
- par hydrodistillation (échantillon 4) ;
- par cuisson (échantillon de BEJAIA), (échantillon 5) ;
- par bouillage (échantillon de JIJEL) (échantillon 6) ;

Nous avons constaté à l'examen des spectres de ces extraits, ~~qu'aucune~~ conclusion ne pouvait être tirée. En effet, nous ne retrouvions que les spectres des solvants utilisés, du fait que le système est à simple faisceau.

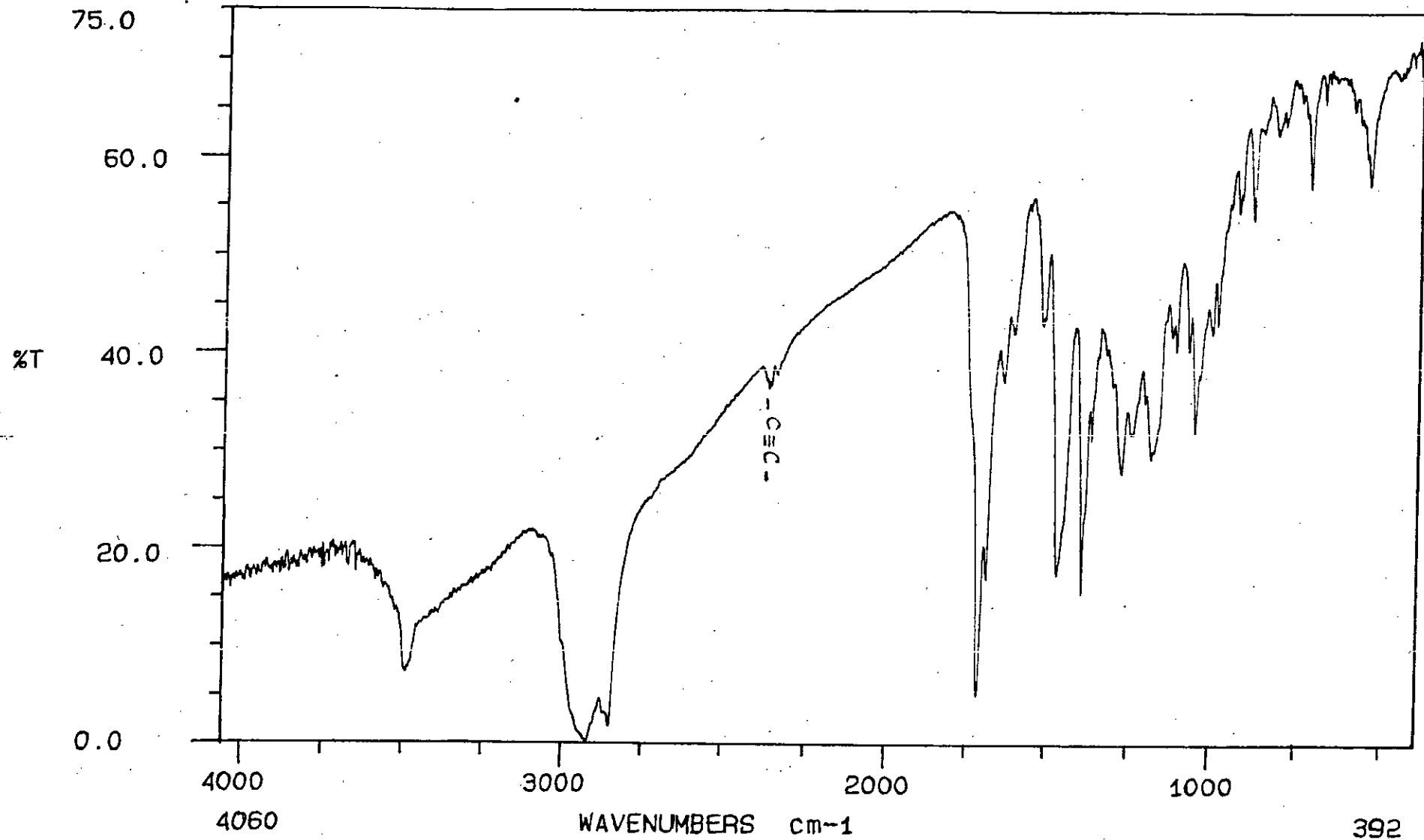
b) Les échantillons solides analysés sont respectivement les échantillons 1 et 3.

Ces solides ont été examinés sous forme de pastilles dans du bromure de potassium KBr, à une teneur de 4 %. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous intitulées spectres I-R 1 et 3.

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

- Les spectres 1 et 3 ne présentent pas de bandes d'absorption correspondant aux esters mais plutôt des bandes correspondant aux acides carboxyliques dimérisés ;
- La première bande d'absorption faible apparaissant aux environs de $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration de

84-48



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE: ECHT: 1

DATE: 09-06-93

RESOLUTION: 4 cm-1

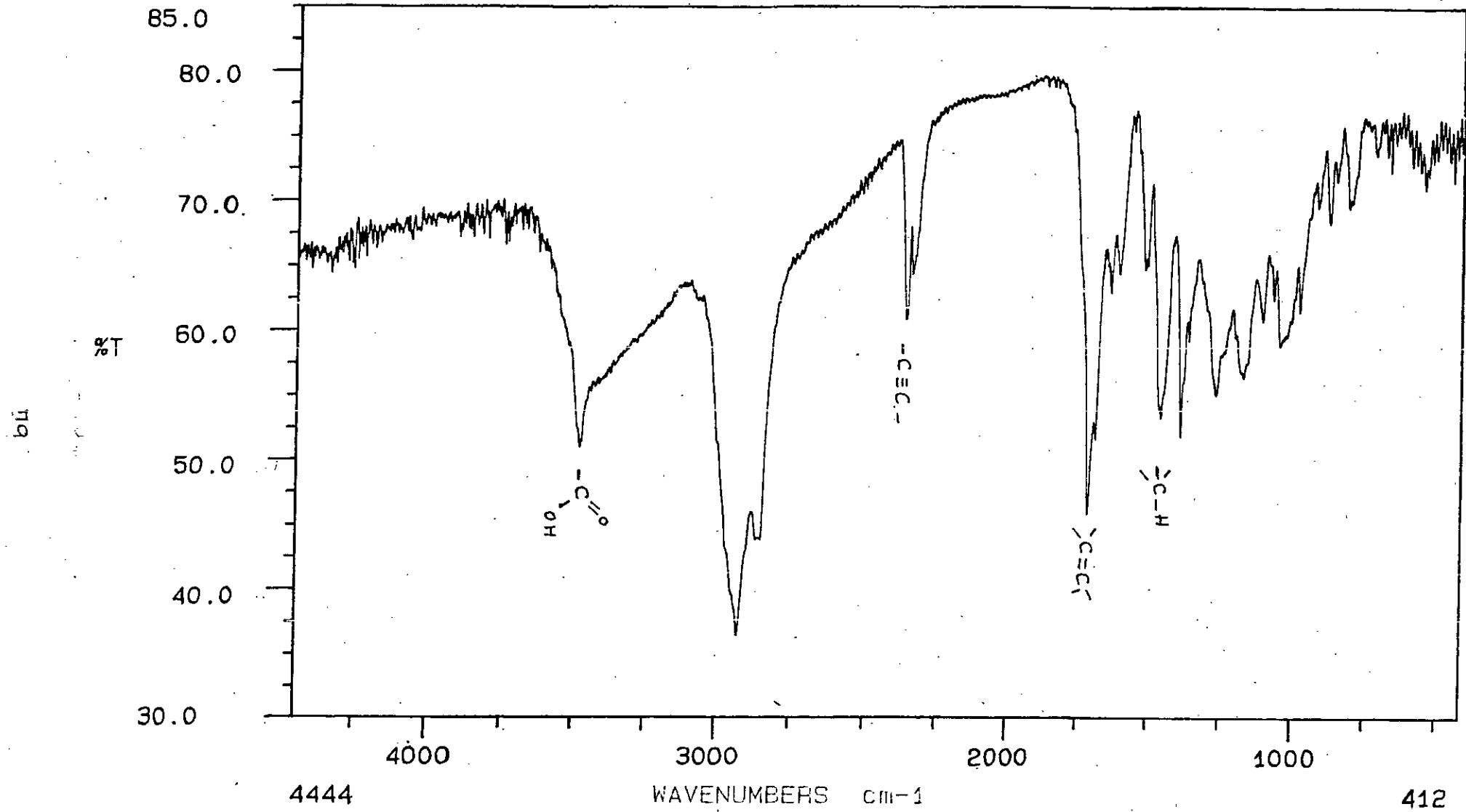
SCANS COMPLETED: 20

GAIN: Normal

HISTORY:

OPERATOR: _____

COMMENTS: **SPECTRE IR 1**



MATTSON 1000 FTIR SPECTROMETER

SAMPLE: ECHT:3

DATE: 09-06-93

RESOLUTION: 4 cm-1

SCANS COMPLETED: 10

GAIN: Normal

HISTORY:

OPERATOR: _____

COMMENTS: — SPECTRE IR 3

la liaison O-H du groupe hydroxyle *associé* mettant en évidence l'existence des acides carboxyliques sous forme de dimères ;

- La bande d'absorption à 1706 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation de la liaison C = O caractéristique des acides aliphatiques saturés ;

- La bande d'absorption à 1680 cm^{-1} correspond à l'existence d'un acide α, β - insaturé ;

- Les bandes d'absorption dans la région de 3000 à 2840 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons C - H des groupes méthyles et méthylènes.

La bande d'absorption à 1450 cm^{-1} correspond à la vibration d'allongement de la liaison C - H des groupes méthyles.

~~La bande d'absorption à 2350 cm^{-1} correspond à la liaison triple $\text{C}\equiv\text{C}$.~~

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.

VIII. 1. B. - Spectroscopie UV/VIS :

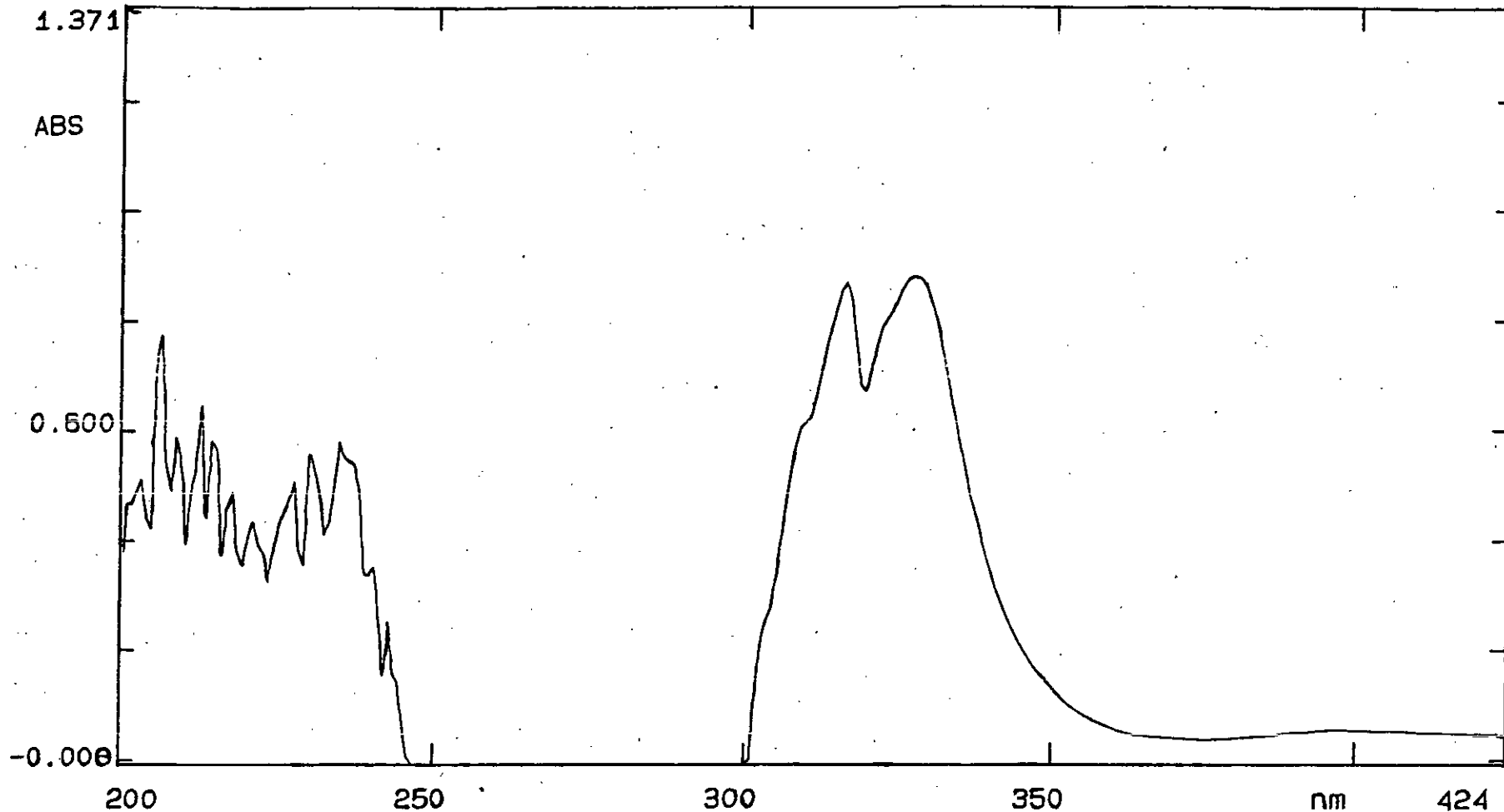
L'appareil utilisé pour cette étude est un "spectrophotomètre UV/VIS de type Philips analytical PU 8710 Fixed Band width".

L'échantillon est analysé sous forme de solution diluée dans un solvant transparent (n-hexane, éther diéthylique).

Nous avons analysé les 6 échantillons (échantillon 1 à échantillon 6) ; leurs spectres sont respectivement intitulés spectre UV1 à spectre UV6.

Des analyses préliminaires ont montré que nos six échantillons n'absorbent pas dans le visible, mais plutôt dans la région de l'UV proche entre 200 et 400 nm.

- 81 -



Filename: ECHT: 1
Bandwidth: 2.0 nm

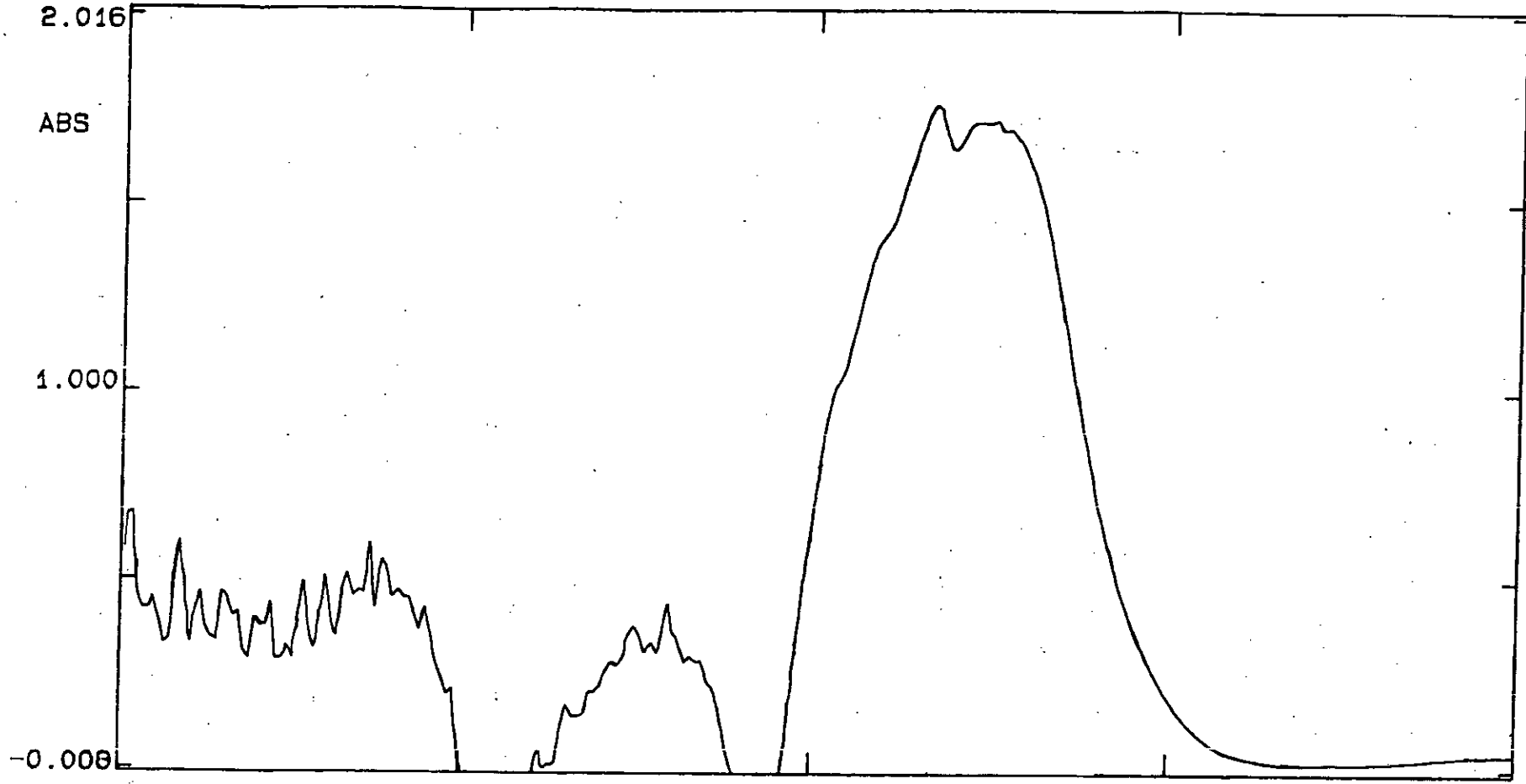
Scanned at: 12:58:46
Data Int: 0.8nm

Date: 09-06-93
Speed : 2000 nm/

Memo: SPECTRE UV4

Processed
Operator:

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER



-88-

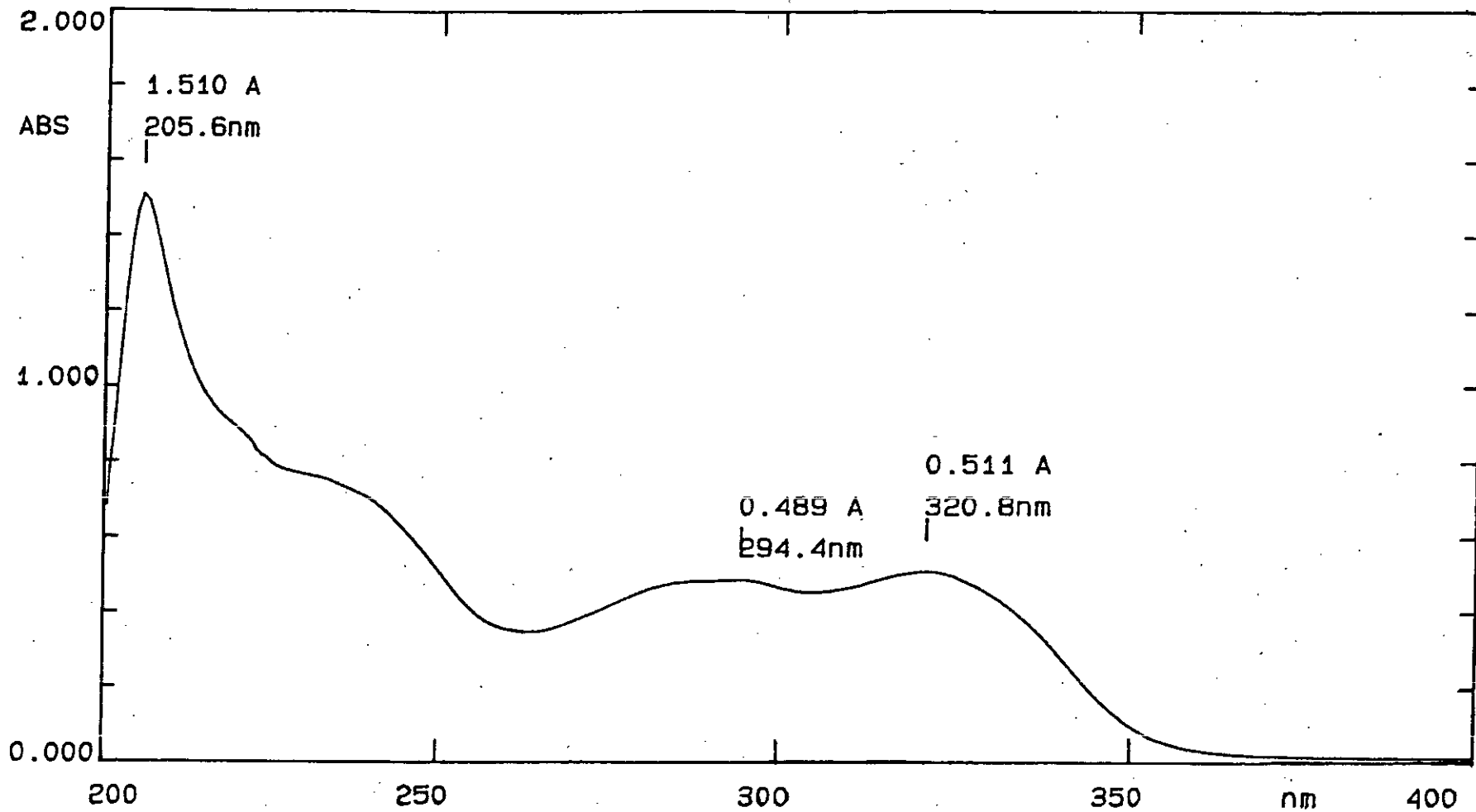
200 250 300 350 400
nm

Filename: ECHT: 2	Scanned at: 13:13:27	Date: 09-06-93
Bandwidth: 2.0 nm	Data Int: 0.8nm	Speed : 2000 nm/

Memo: SPECTRE UV 2

Processed
Operator:

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

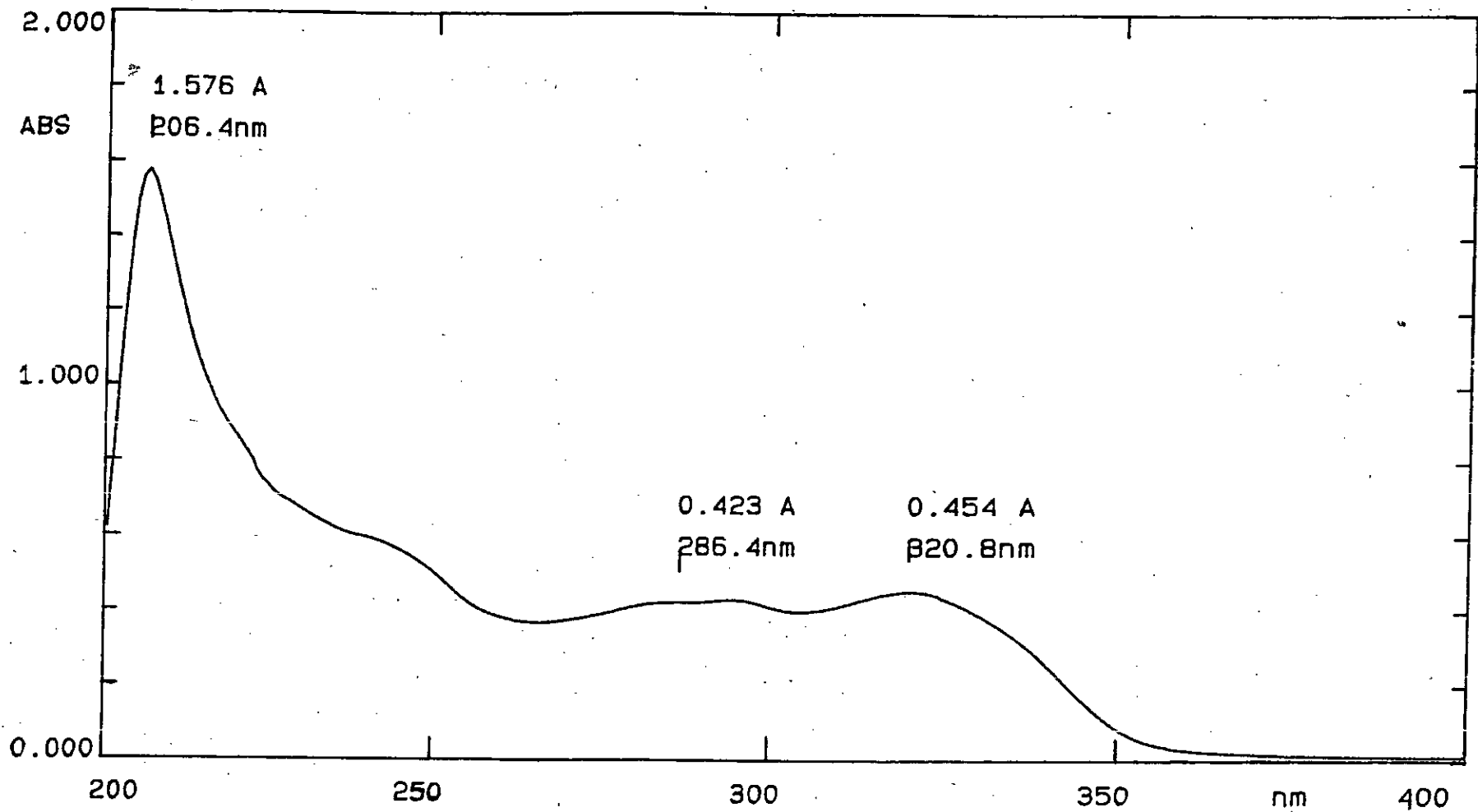


200 250 300 350 400
 Filename: ECHT: 3 Scanned at: 11:00:58 Date: 08-06-93
 Bandwidth: 2.0 nm Data Int: 0.8nm Speed : 2000 nm/

Memo: SPECTRE UV 3

Processed
 Operator:

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER



Filename: ECHT; 4 Scanned at: 11:14:09 Date: 08-06-93
 Bandwidth: 2.0 nm Data Int: 0.8nm Speed : 2000 nm/

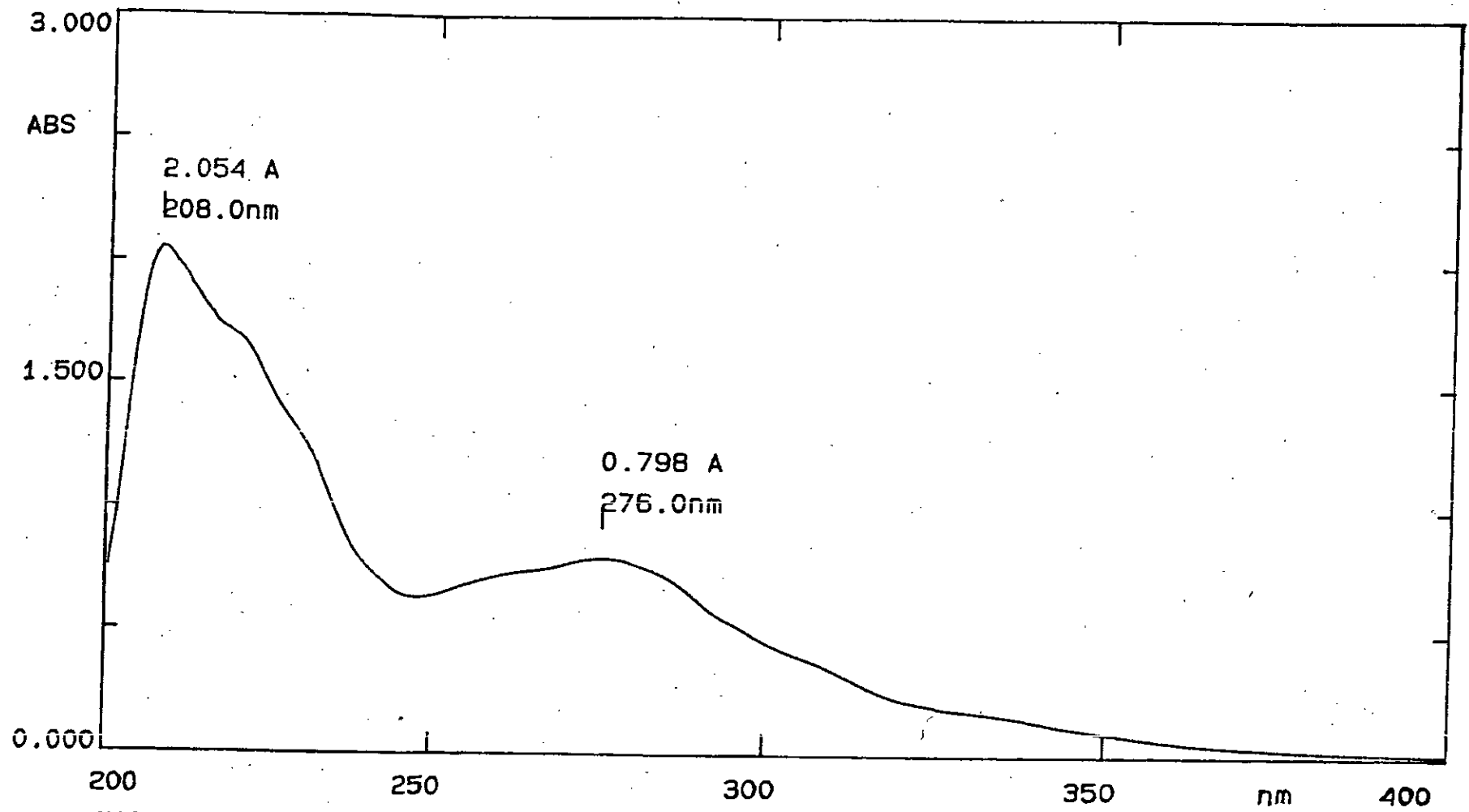
Memo: SPECTRE UV 4

Operator: RIAD/INSP

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

- 824 -

-85-



Filename: ECHT: 5
Bandwidth: 2.0 nm

Scanned at: 12:52:17
Data Int: 0.8nm

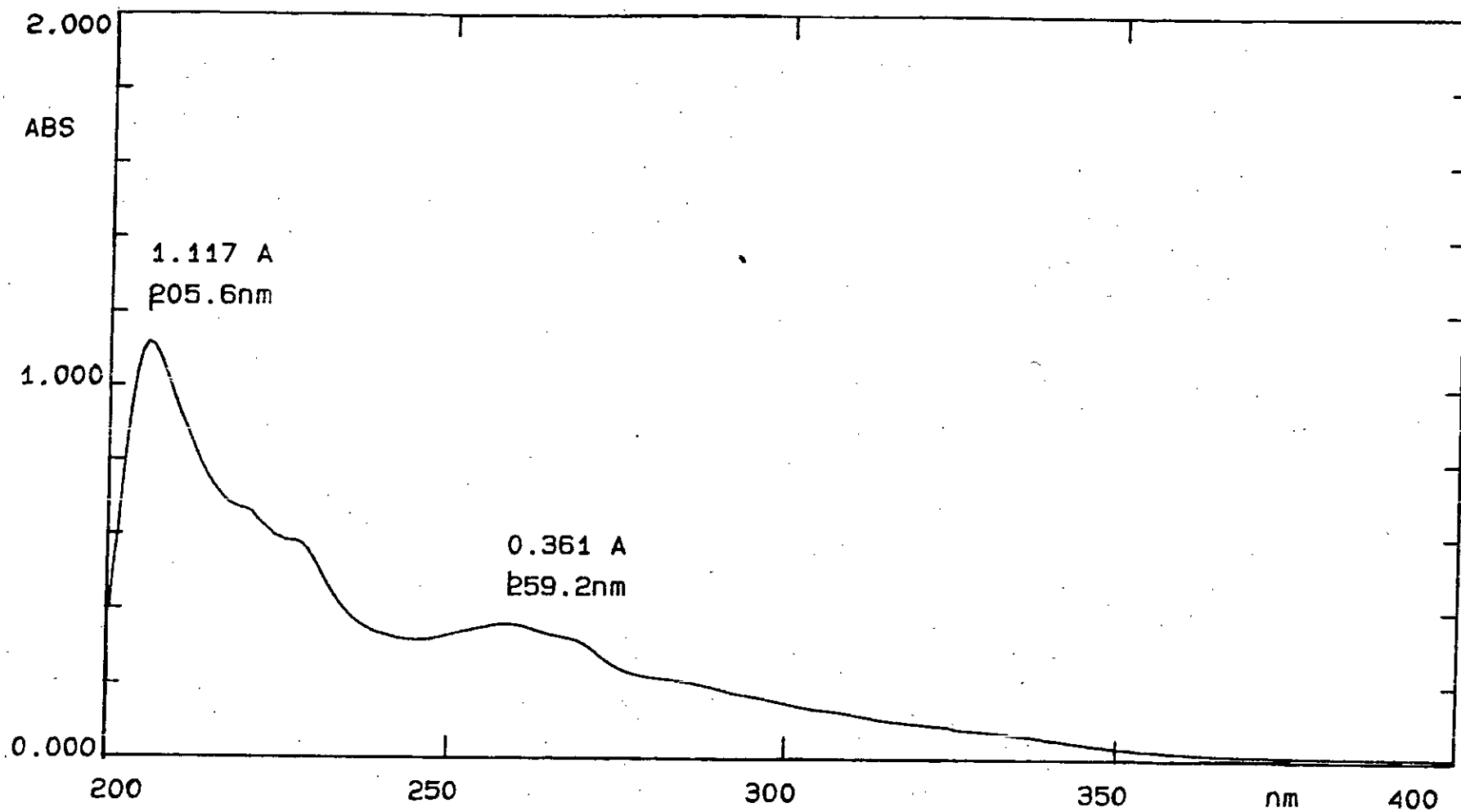
Date: 08-06-93
Speed : 2000 nm/

Memo: SPECTRE UV 5

Processed
Operator:

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

-98-



Filename: ECHT: 6
Bandwidth: 2.0 nm

Scanned at: 12:28:23
Data Int: 0.8nm

Date: 08-06-93
Speed : 2000 nm/

Memo: SPECTRE UV 6

Operator: RIAD/INSP

PHILIPS ANALYTICAL PU 8710 UV/VIS SPECTROPHOTOMETER

un premier examen de ces spectres montre une différence notable entre les échantillons extraits à l'hexane et à l'éther diéthylique. En effet, les intensités des bandes d'absorption présentent de grandes différences. Aussi, l'on pourrait interpréter de la façon suivante :

- a - Dans les extraits à l'éther diéthylique, l'on remarque :
- une bande relativement intense aux environs de 206 nm caractéristiques des acides carboxyliques insaturés ;
 - une bande large et peu intense comprise dans la région de 310 à 330 nm caractéristique de la bande radicalaire R (transition $e^- n \longrightarrow \pi^*$).
- b- Dans les extraits hexaniques, l'on constate une ou deux bandes intenses à 315 - 330 nm résultant d'un effet bathochromique important dû probablement à l'existence d'un ou deux groupements hydroxyles sur l'acide.

Il reste cependant, que pour étayer ces propositions et interprétations, il serait utile et judicieux de comparer avec des spectres de substances étalons d'acides carboxyliques saturés, α , β - insaturés et peut être même d'hydroxyacides.

VIII.2 - ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE LA SUBERINE DU LIEGE :

VIII.2.A. - Introduction :

Les A.G. étant les constituants essentiels des glycérides, leur étude occupe une place prépondérante dans la chimie analytique des corps gras (52).

Les principales méthodes analytiques utilisées dans ce domaine font appel aux techniques chromatographiques et spectrométriques. Quelques déterminations reposent cependant sur d'autres principes (52).

C'est en 1952 que JAMES et MARTIN (51) ont réalisé la première tentative de séparation des mélanges complexes d'A.G.

Une analyse directe par C.P.G. des A.G. est possible. Cependant, elle donne lieu à des pics dissymétriques traînant et souvent mal séparés (4, 51, 53, 54). Cette analyse présente encore beaucoup plus de difficultés, citons cependant la tendance des A.G. à s'associer en dimères (2, 5, 7).

Pour pallier ces inconvénients, les A.G., très peu volatils, sont transformés en dérivés volatils par l'opération de la dérivatisation. Les A.G. sont analysés sous la forme de leurs esters méthyliques, par exemple (55, 56).

Il s'est avéré que ceux-ci donnent des chromatogrammes remarquables (55, 56).

VIII.2.B. - La dérivation :

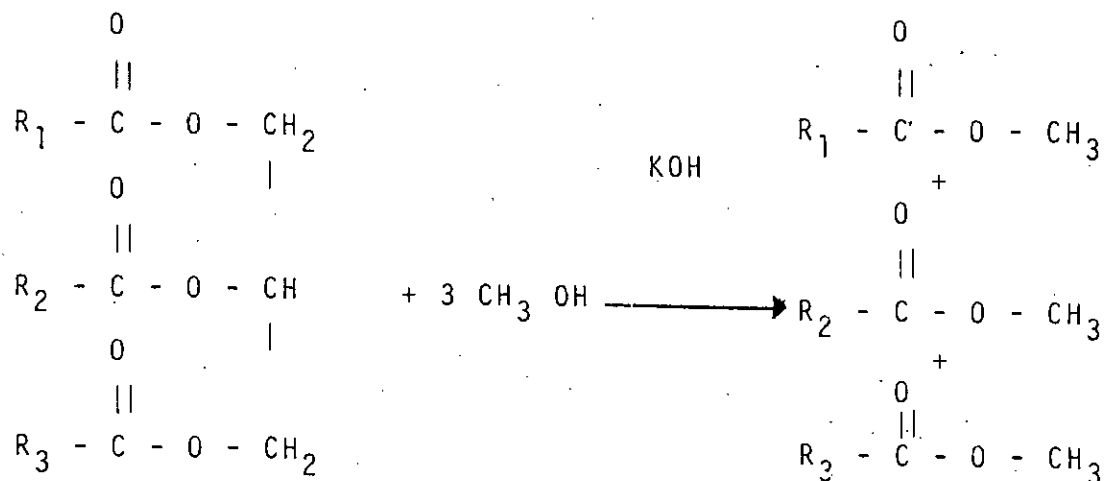
Les dérivés les plus utilisés ordinairement pour les analyses chromatographiques en phase gazeuse des composés des cires sont les méthyl esters d'A.G., les acétates ou triméthyl silyl éthers d'alcools gras ; les diols et les hydroxy esters, et les O-méthyl oximes des aldéhydes (TULLOCH, 1976 ; KOLLATUKUD, 1977) (40). Dans notre travail, nous avons procédé à l'une de ces méthodes: la méthylation.

- La méthylation : (préparation des esters méthyliques d'A.G.)

Plusieurs méthodes d'estérification ont été proposées pour estérifier les A.G., cependant, la transestérification demeure une méthode de choix pour l'obtention des E.M.A.G.

Elle protège la colonne de toutes les impuretés des A.G., améliore la limite de détection et donne alors plus de précision (57).

La réaction de transestérification est la suivante :



(Glycérider)

Les esters méthyliques libre

Pour orienter la réaction vers la formation d'esters, il y aura avantage à déplacer l'équilibre dans le sens de l'estérification, en utilisant un excès d'alcool et en extrayant les esters par un tiers de solvant apolaire (n-hexane). Le choix de la méthode à adopter pour la préparation des esters dépendra de la teneur en A.G. libres de l'échantillon et, éventuellement, de la présence d'A.G. particuliers : à chaînes courtes, à fonctions secondaires oxygénées, polyinsaturées. On utilisera des catalyseurs acides (HCl, H₂SO₄), acide de LEWIS (BF₃), ou basique (NaOH, KOH, Méthylates alcalins, bases faibles...) (55)

. Mode opératoire :

Préparation d'esters méthyliques à partir d'un corps gras.

Dans une tube de 5 ml pouvant être fermé :

- . Introduire 2 gouttes de corps gras, soit environ 40 mg,
- . Ajouter 1 ml d'hexane,
- . Agiter 2 secondes,
- . Introduire à la pipette 0,2 ml de NaOH 2N dans le méthanol - Boucher,
- . Agiter vigoureusement pendant 10 secondes,

- . Porter au bain-marie à 50° C durant 20 secondes,
- . Agiter 10 secondes,
- . Ajouter 0,2 ml (*) méthanolique 2N,
- . Agiter et laisser décanter,
- . Prélever à la seringue une quantité nécessaire de phase supérieure et, éventuellement, procéder à une dilution pour l'injection.

VIII.2.C. - Choix de la colonne :

Les colonnes utilisées pour l'analyse par C.P.G. des A.G. sont très nombreuses et leur choix devient délicat.

En règle générale, si la composition chimique du mélange à analyser est inconnue, on utilise une colonne dont la polarité est du même ordre que celle des solutés présentes dans le mélange en question (27).

Comme la subérine est un mélange très complexe et inconnu, nous proposons d'effectuer l'analyse chromatographique sur deux colonnes différentes et de comparer les chromatogrammes obtenus.

Pour notre cas, nous nous sommes contenté de trois types de colonnes :

- * l'une est une colonne analytique polaire DEGS à 10%,
- * l'autre est une colonne capillaire polaire PEG 20M,
- * et la dernière est une colonne classique PEG 20M 6% + KOH 2%.

VIII.2.D. - Identification par C.P.G. des A.G. :

L'identification par C.P.G. des E.M.A.G. se fait par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux des esters étalons injectés dans les mêmes conditions chromatographiques que les esters préparés.

(*) HCl peut être remplacé par H₂ SO₄, ou CH₃ - CO - Cl

Ne disposant pas de tous les étalons d'A.G., nous avons utilisé comme moyen d'identification : l'indice de KOVATS.

Pour pallier l'insuffisance d'étalons souvent fort onéreux, KOVATS en 1958, a pensé à établir une comparaison par rapport à 2 hydrocarbures paraffiniques normaux dont les pics encadrent celui du soluté et, en principe il se trouvera toujours des pics voisins du soluté aussi lourd que soit ce dernier.

En isotherme, si le soluté X est analysé dans les mêmes conditions chromatographiques que l'échelle des n-paraffines sur indice de rétention I_x peut être calculé par la formule suivante : /1/

$$I_x = 100 z + 100 \frac{\log (t_{R,x} / t_{R,z})}{\log (t_{R,z+1} / t_{R,z})} \quad (1)$$

où : $t_{R,z}$ désigne le temps de rétention en mn de la n-paraffine dont le pic sort immédiatement avant celui du soluté et dont le nombre d'atomes de carbone est z, et $t_{R,z+1}$ le temps de rétention en mn de la n-paraffine à (z+1) atomes de carbone, sortant immédiatement après le soluté.

Pour éviter les valeurs décimales, KOVATS a multiplié par 100 toutes les valeurs de z, c'est-à-dire que par définition quelque soit la colonne utilisée et la température, l'indice de rétention d'une paraffine normale est égale à 100 fois son nombre d'atomes de carbone.

* En programmation de température, on fait appel à l'équation de VAN DEN DOOL (2) qui généralise l'indice de rétention à l'élution par chromatographie avec programmation linéaire de température en réécrivant l'équation (1) comme suit :

$$I_{\text{prog}} = 100 z + \frac{100 T_{R,x} - T_{R,z}}{T_{R,z+1} - T_{R,z}} \quad (2)$$

$$\text{et } T_R \equiv T_0 + r \cdot t_R$$

où : $T_{R, x}$, $T_{R, z}$ et $T_{R, z+1}$ sont respectivement les températures de rétention en °C du soluté, de la n-paraffine à z atomes de carbone et de la n-paraffine à z+1 atomes de carbone.

T_0 , r et t_R désignent respectivement la température initiale de la colonne en (°C), le gradient de température en (°C/mn) et le temps de rétention en (mn).

VIII.2.E. - Analyse des étalons d'EMAG sur deux colonnes capillaire et analytique :

Les quelques étalons d'EMAG que nous disposons, on distingue :

- les AG : acide palmitique $C_{16} H_{32} O_2$,
acide pentadécylique $C_{15} H_{30} O_2$,
acide nonadécanoïque $C_{19} H_{38} O_2$

Ces acides sont estérifiés par méthanolyse en milieu acide (59) ensuite analysés par CPG.

- les EMAG : ester méthylique d'acide caprylique $C_9 H_{18} O_2$,
ester méthylique d'acide stéarique $C_{19} H_{38} O_2$,
ester méthylique d'acide oléique $C_{19} H_{36} O_2$,
ester méthylique d'acide linoléique $C_{19} H_{34} O_2$.

Pour les EMAG à d'autres atomes de carbone, nous avons effectué une lecture graphique.

En isotherme, nous avons tracé le logarithme de temps de rétention en fonction du nombre de carbone pour les EMAG connus. Les droites obtenues devant être parallèles entre-elles selon le degré d'insaturation (52).

Alors qu'en programmation, nous avons tracé la température de rétention en fonction du nombre de carbone pour les étalons d'EMAG connus.

De la même façon qu'en isotherme, les droites obtenues devant être parallèles entre-elles, selon le degré d'insaturation (52).

VIII.2.F. - Analyses effectuées sur la colonne capillaire PEG 20M :

Les HE extraites du liège par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation sont analysées sur colonne capillaire PEG 20M en programmation de température.

Dans les conditions citées dans le tableau 7, nous avons analysé :

- la série de référence des n-alcanes allant de C_{10} à C_{22} pairs. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps et les températures de rétention sont reportés sur le tableau 10,

- les étalons EMAG ($C_{17} H_{34} O_2$, $C_{16} H_{32} O_2$, $C_{20} H_{40} O_2$, $C_9 H_{18} O_2$, $C_{19} H_{38} O_2$, $C_{19} H_{36} O_2$ et $C_{19} H_{34} O_2$). Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps, les températures et les indices de rétention sont reportés sur le tableau 11,

- l'HE extraite du liège brut par entraînement à la vapeur d'eau. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps, les températures et les indices de rétention sont reportés sur le tableau 12,

- l'HE extraite du liège brut par hydrodistillation. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps, les températures et les indices de rétention sont reportés sur le tableau 13,

Nous avons proposé dans notre travail d'analyser sur colonne capillaire PEG 20M notre HE estérifiée dans le but de comparer les chromatogrammes des HE avant et après estérification et en conclure.

Tableau 7 :

Conditions opératoires des analyses chromatographiques

1ère analyse
* Chromatographe du type PYE UNICAM série 304 * Détecteur à ionisation de flamme : FID * un enregistreur intégrateur du type PU 4810
* Colonne capillaire, en silice fondue 25 m de longueur 0,32 mm de diamètre intérieur, épaisseur du film 0,21 µm 0,45 mm de diamètre extérieur
* phase stationnaire PEG 20 M Polyéthylène glycol
* Gaz vecteur l'azote (N ₂) débits : 10 psi pour N ₂ 11 psi pour H ₂ 20 psi pour l'air
* températures : Programmation de la température de la colonne : Température initiale : 70 °C Détecteur : 300°C Température finale : 200 °C vitesse de programmation : 2 °C/min Injecteur : 200°C

Tableau 10 :

Temps et températures de rétention de la série des n alcanes éluée sur colonne capillaire PEG 20 M en programmation de température (70 - 200°C à raison de 2°C/mn).

n-alcanes	tr (mn)	Tr (°C)
n-C ₆	1,6 (*)	73,2
n-C ₇	1,9	73,8
n-C ₈	2,25	74,5
n-C ₉	2,5	75
n-C ₁₀	2,81 (*)	75,62
n-C ₁₁	3,2	76,4
n-C ₁₂	3,53 (*)	77,06
n-C ₁₃	5,3	80,6
n-C ₁₄	7,1	84,2
n-C ₁₅	8,89 (*)	87,78
n-C ₁₆	12,75 (*)	95,5
n-C ₁₇	17,3	104,6
n-C ₁₈	22	114
n-C ₁₉	26,62 (*)	123,24
n-C ₂₀	31,37 (*)	132,74
n-C ₂₁	36	142
n-C ₂₂	40,62 (*)	151,24
n-C ₂₃	45,35	160,7
n-C ₂₄	49,8	169,6
n-C ₂₅	54,5	179
n-C ₂₆	59,25	188,5
n-C ₂₇	63,75	197,5
n-C ₂₈	68,5	207
n-C ₂₉	73,25	216,5

(*) : Valeurs expérimentales

Tableau 11 : Temps, températures et indices de rétention des étalons d'esters méthyliques d'AG élués sur colonne capillaire PEG 20M en programmation de température (70-200°C / 2°C/mn).

E.M.A.G	Saturés			1 double liaison			2 doubles liaisons		
	t _R (mn)	T _R (°C)	IR	t _R (mn)	T _R (°C)	IR	t _R (mn)	T _R (°C)	IR
C ₉	5,49	80,98	1311	-	-	-	-	-	-
C10	9,4	88,8	1513	8	86	1450	-	-	-
C11	13,78	97,56	1623	12,2	94,4	1586	-	-	-
C12	18,2	106,4	1719	16,6	103,2	1685	-	-	-
C13	22,26	114,52	1806	21	112	1779	-	-	-
C14	27,1	124,2	1910	25,5	121	1876	7,4	84,8	1517
C15	31,5(*)	133	2003	29,8	129,6	1967	11,6	93,2	1570
C16	25,86	141,72	2097	34	138	2057	16	102	1571
C17	40,50(*)	151	2197	38,5	147	2154	20,4	110,8	1766
C18	44,5	159	2282	42,8	155,6	2246	25	120	1865
C19	49,46(*)	168,92	2392	47,32(*)	164,64	2344	29,71(*)	129,42	1965
C20	53,69	177,38	2483	51,5	173	2436	34	138	2057
C21	57,4	184,8	2561	55,8	181,6	2527	28,7	147,4	2158
C22	61,5	193	2650	60	190	2616	43,4	156,8	2259
C23	65,7(*)	201,4	2741	-	-	-	48,2	165,4	2364
C24	70	210	2832	-	-	-	53	176	2468
C25	-	-	-	-	-	-	57,8	185,6	2569

(*) : Valeurs expérimentales

Tableau 12 : Temps, températures, et indices de rétention de l'H.E obtenue par entraînement à la vapeur sur colonne capillaire PEG 20 M en programmation de température. (70-200°C à raison de 2°C/mn):

Pic	t _R (mn)	T _R (°C)	IR	Identification probable.
1	5,61	81,22	1317	n-heptanoate d'isopropyle; trans-2-hexenyl acétate; n-hexanol
2	7	84	1394	n-heptanoate de n-propyle.
3	7,91	85,82	1445	n-heptanoate d'isobutyle.
4	9,43	88,86	1514	-
5	11,91	93,82	1578	-
6	13,61	97,66	1619	-
7	16	102	1671	1,3-Butanediol ; Néral.
8	17,17	104,34	1697	Terpèneol; Neryl acétate; n-Dodecanal.
9	18,16	106,32	1718	Acétate de Néryle.
10	19,41	105,82	1745	Benzoate de n-propyl.
11	21,46	112,92	1789	-
12	22,41	114,82	1809	-
13	27,14	124,28	1911	-
14	31,62	133,24	2006	-
15	35,96	141,92	2099	Cinnamate d'isopropyle.
16	38,57	147,14	2156	-
17	39,22	148,44	2170	Isobutyrate de cinnamyle.
18	40,28	150,56	2193	Diméthyl sebacate.
19	42,95	155,9	2249	-
20	43,78	157,56	2269	Isoeugenol 2; n-Heptyl phenylacétate
21	44,74	159,48	2287	Dihydro coumarin.
22	49,46	168,92	2392	-
23	53,73	177,46	2484	-
24	57,46	184,92	2562	-
25	61,33	192,66	2646	-
26	65,41	200,82	2735	-

Tableau 13 : Temps, températures, et indices de rétention de l'H.E obtenue par hydrodistillation sur colonne capillaire PEG 20 M en programmation de température (70-200°C à raison de 2°C/mn) :

Pic	t _R (mn)	T _R (°C)	IR	Identification probable
1	5,52	81,04	1312	Formate de n-heptyle.
2	5,61	81,22	1317	n-heptanoate d'isopropyle; trans-2 hexenyl acétal.
3	7,17	84,34	1403	2-éthyl n-hexanoate d'isobutyle.
4	7,84	85,68	1441	n-heptanoate d'isobutyle.
5	9,93	89,86	1527	2-Hexoxyacétaldéhyde di méthyl acétal.
6	11,36	92,72	1564	Propylène glycol; cis-3-octenol.
7	11,81	93,62	1576	2-Méthyl-1-octanol.
8	13,52	97,04	1617	n-decanoate d'isopropyle.
9	15,89	101,78	1669	1,3-Butanediol ; Néral
10	21,37	112,74	1787	n-Dodecanoate de méthyle; salicylate d'éthyle.
11	27,77	125,54	1924	n-Dodécanol.
12	29,18	128,36	1954	-
13	30,85	131,7	1989	-
14	34,59	139,18	2070	anisate de méthyle.
15	35,86	141,72	2097	cinnamate d'isopropyle.
16	37,08	144,16	2123	Benzoate cis-3-hexenyle, n-heptanoate.
17	38,47	146,94	2153	de Néryle.
18	40,17	150,34	2190	-
19	40,43	150,86	2196	Allyl. anthranilate 1.
20	42,86	155,72	2247	-
21	43,01	153,02	2251	delta -Un decalactone.
22	43,69	157,38	2265	n-Heptyl phenyl acétate; Isoeugenol-2.
23	44,95	159,9	2292	-
24	46,17	162,34	2318	-
25	48,49	166,98	2371	-
26	49,03	168,06	2385	-
27	51,85	173,7	2444	-
28	53,69	177,38	2483	-

Suite du tableau -12- :

Pic	t _R (mn)	T _R (°C)	IR	Identification probable
1'	2,25	74,5	800	aldéhyde d'isobutyle.
2'	2,75	75,50	981	diethyl ceton; acrylate d'éthyle.
3'	2,79	75,58	994	sec-Butyl ethyl formol ; formate de n-butyle.
4'	3,69	77,38	1209	n-Butyl; n-Butyrate diisobutyl ceton ; alpha terpinène
5'	3,76	77,52	1213	alcool n-amylique.
6'	4,68	79,36	1265	1,1 - diethoxycyclohexane

Suite du tableau -13- :

Pic	t_R (mn)	T_R (°C)	IR	Identification probable
1'	2,2	74,4	786	n-Butyl ethyl ether; Furanne ; Propionaldéhyde
2'	2,67	74,34	955	Allyl formate ; pivalate d'isopropyle.
3'	3,63	77,26	1207	n-Butyl n-Butyrate diiso butyl cétone α - terpinène
4'	3,87	77,74	1219	alcoool n - amylique.
5'	4,68	79,36	1265	1,1 - Diethoxycyclohexane

Hélas, nous n'avons pas pu réaliser cette comparaison à la suite de l'arrêt inattendu du chromatographe.

VIII.2.G. - Analyses effectuées sur colonne classique DEGS 10% :

Les conditions opératoires de l'analyse chromatographique sur colonne analytique DEGS 10% sont rassemblées dans le tableau 8. Nous avons analysé :

- la série de référence des n-alcanes allant de C₁₀ à C₂₂ pairs. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps de rétention sont reportés dans le tableau 14 ;

- les étalons EMAG. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps et les indices de rétention sont reportés dans le tableau 15,

- l'extrait obtenu sur soxhlet (solvant volatil : n-hexane) après estérification. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps, et les indices de rétention sont reportés dans le tableau 16,

- l'extrait obtenu par macération à froid en utilisant le solvant : n-hexane après estérification. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps et les indices de rétention sont reportés dans le tableau 17,

- l'extrait obtenu par macération à froid en utilisant le solvant éther diéthylique après estérification. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps et les indices de rétention sont reportés sur le tableau 18,

- l'eau d'hydrodistillation du liège brut après estérification. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps et les indices de rétention sont reportés sur le tableau 19,

- l'eau de bouillage (échantillon de Jijel) après estérification. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps et les indices de rétention sont reportés sur le tableau 20,

Tableau 8 :

2ème analyse
<p>* Chromatographe de type PERKIN - ELMER F 17</p> <p>* Détecteur à ionisation de flamme : F.I.D.</p>
<p>* Colonne : classique en acier inox</p> <p>de longueur 2 m</p> <p>de diamètre intérieur 4 mm</p>
<p>* Phase stationnaire :</p> <p>DEGS 10% sur chromosorb W AWMCS</p> <p>80-100 mesh. (phase polaire)</p>
<p>* Gaz vecteur l'azote (N₂)</p> <p>débits : 20 ml/mn pour N₂ (1,3 bar)</p> <p>33 ml/mn pour H₂ (1 bar)</p> <p>150 ml/mn pour l'air</p>
<p>* températures :</p> <p>Colonne : 180°C</p> <p>Détecteur : 300°C</p> <p>Injecteur : 250°C</p>

Tableau 14 :

Temps de rétention de la série des n-alcanes élués sur colonne classique DEGS 10% en isotherme (T = 180°C)

n-alcanes	t _R (mn)
n-C ₁₂ (*)	1,25
n-C ₁₃	1,4
n-C ₁₄ (*)	1,57
n-C ₁₅	1,76
n-C ₁₆ (*)	1,98
n-C ₁₇	2,22
n-C ₁₈ (*)	2,5
n-C ₁₉ (*)	2,7
n-C ₂₀	3,13
n-C ₂₁	4,3
n-C ₂₂ (*)	5,98
n-C ₂₃	8,25

(*) : valeurs expérimentales

Tableau 15 : Temps et indices de rétention des E.M.A.G élues sur colonne classique DEGS 10 % en isotherme (température de la colonne 180°C).

Esters	Saturés		1 double liaison		2 doubles liaisons	
	tR(mn)	IR	tR(mn)	IR	tR(mn)	IR
C12	1,82	1528	2,26	1715	2,6	1851
C13	2,34	1744	3,72	1948	3,3	2017
C14	2,96	1962	3,72	2054	4,16	2089
C15	3,8 (*)	2061	4,72	2128	5,3	2163
C16	4,86	2137	6	2201	6,7	2235
C17	6,26 (*)	2214	7,6	2274	8,5	2307
C18	7,8	2282	9,65	2338	10,7	2364
C19	10,1 (*)	2350	12,2 (*)	2399	13,5 (*)	2429
C20	12,8	2413	15,4	2468	17	2497
C21	16,2	2482	19,6	2556	21,55	2599
C22	20,16	2568	25	2644	27,4	2672
C23	26,16 (*)	2658	-	-	-	-
C24	-	-	-	-	-	-

(*) : Valeurs expérimentales

Tableau 16 :

Temps et indices de rétention de l'extrait obtenu sur Soxhlet (solvant: n-hexane) et élué sur une colonne classique DEGS 10% en isotherme (180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
1	3,1	1994	C _{13:2}
2	3,72	2054	C _{14:1}
3	4,06	2082	C _{14:2}
4	4,52	2115	C _{15:1}
5	5	2146	C _{16:0}
6	6,18	2210	C _{17:0}
7	19,78	2560	C _{21:1}
8	26,16	2658	C _{23:0}

Tableau 17 :

Temps et indices de rétention de l'extrait obtenu par extraction au moyen d'un solvant volatil (n-hexane) à froid, et élué sur une colonne classique DEGS 10% en isotherme (180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
1	2,6	1851	C ₁₂ :2
2	3,28	2015	C ₁₃ :2
3	5,3	2163	C ₁₅ :2
4	7,86	2285	C ₁₈ :0
5	9	2322	C ₁₇ :2
6	10,06	2350	C ₁₉ :0
7	12,2	2399	C ₁₉ :1

Tableau 18 :

Temps et indices de rétention de l'extrait obtenu par extraction au moyen d'un solvant volatil: éther diéthylique, et élué sur une colonne classique DEGS 10% en isotherme (180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
1	3,2	2007	C ₁₃ :2
2	4,74	2130	C ₁₅ :1
3	5,6	2180	C ₁₅ :2
4	6,16	2209	C ₁₆ :1
5	10,32	2357	C ₁₉ :0
6	12,4	2404	C ₁₉ :1

Tableau 19 :

Temps et indices de rétention de l'eau obtenue par hydrodistillation du liège brut, et élué sur une colonne classique DEGS 10% en isotherme (180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
1	3,28	2015	C ₁₃ :2
2	3,92	2071	C ₁₅ :0
3	4,22	2094	C ₁₄ :2
4	4,68	2126	C ₁₅ :1
5	5,16	2155	C ₁₅ :2
6	6,26	2214	C ₁₇ :0
7	7,48	2270	C ₁₇ :1
8	19,76	2560	C ₂₁ :1
9	23,4	2623	C ₂₂ :1

Tableau 20 :

Temps et indices de rétention de l'échantillon de JIJEL (eau de bouillage du liège brut) et élué sur colonne classique DEGS 10% en isotherme (T = 180°C).

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
1	2,24	1708	C _{12:1}
2	2,6	1851	C _{12:2}
3	4,78	2132	C _{15:1} ou C _{16:0}

Tableau 21 :

Temps et indices de rétention de l'échantillon de BEJAIA (extrait obtenu lors de la cuisson du liège brut) et élué sur colonne classique DEGS 10% en isotherme (180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
1	2,28	1722	C _{12:1}
2	2,6	1851	C _{12:2}
3	4,08	2083	C _{14:2}
4	4,78	2132	C _{15:1} ou C _{16:0}

- l'extrait de cuisson (échantillon de Béjaia) après estérification. Les résultats de l'analyse, en évaluant les temps et les indices de rétention sont reportés sur le tableau 21.

VIII.2.H. - Analyses effectuées sur colonne classique PEG 20M 6% + KoH 2% :

Les conditions opératoires de l'analyse chromatographique sur colonne analytique PEG 20M 6% + KoH 2% sont rassemblées dans la tableau 9.

Nous avons analysé :

- les 8 échantillons cités dans l'analyse précédente et dont les résultats sont respectivement rassemblés dans les tableaux allant de 22 à 29,

Tableau 9 :

3ème analyse
<ul style="list-style-type: none">* Chromatographe du type UNICAM 4600* Détecteur à ionisation de flamme : FID* imprimante EPSON FX-850 connecté à un ordinateur P3120 PHILIPS
<ul style="list-style-type: none">* Colonne classique , en verre1,5 m de longueur4 mm de diamètre intérieur
phase stationnaire 6% PEG 20 M Polyéthylène glycol + 2% KOH sur chromo-sorb G 100-120 mesh.
<ul style="list-style-type: none">* Gaz vecteur l'azote (N₂)débits : 27 ml/mn pour N₂ (1,5 bar)20 ml/mn pour H₂ (1 bar)270 ml/mn pour air (1,9 bar)
<ul style="list-style-type: none">* températures :en isotherme : Température de la colonne 180°CDétecteur 300°CInjecteur 250°C

Tableau 22 :

Valeurs de temps de rétention de la série n-alcane éluee sur colonne analytique PEG 20 M 6% + KOH 2% en isotherme (T=180°C).

n-alcane	t_R (mn)
n-C ₉	0,458
n-C ₁₀ (*)	0,550
n-C ₁₁	0,65
n-C ₁₂ (*)	0,783
n-C ₁₃	1
n-C ₁₄ (*)	1,258
n-C ₁₅	1,45
n-C ₁₆ (*)	1,683
n-C ₁₇	1,954
n-C ₁₈ (*)	2,275
n-C ₁₉ (*)	6,408
n-C ₂₀ (*)	9,083
n-C ₂₁	12,94

(*) : valeurs experimentales

Tableau 23 : Les valeurs des temps et indices de rétention des étalons d'esters méthyliques d'acides gras élués sur colonne analytique PEG 20M à 6 % + KOH à 2 en isotherme (T = 180°C).

Esters méthyliques	Saturés		1 double liaison		2 doubles liaisons	
	t _R (mn)	IR	t _R (mn)	IR	t _R (mn)	IR
C8	0,75	1177	0,664	1111	0,497	945
C9	0,808	1213	0,71	1147	0,54	990
C10	0,87	1243	0,771	1192	0,58	1032
C11	0,94	1275	0,84	1229	0,63	1081
C12	1,01	1304	0,896	1255	0,68	1124
C13	1,094	1339	0,97	1283	0,734	1165
C14	1,18	1372	1,05	1321	0,795	1206
C15	1,275(*)	1409	1,133	1354	0,86	1238
C16	1,49	1501	1,22	1387	0,923	1267
C17	1,717(*)	1613	1,42	1485	1,01	1304
C18	2,03	1701	1,65	1587	1,077	1332
C19	2,35 (*)	1803	1,917 (*)	1687	1,258 (*)	1400
C20	2,77	1819	2,25	1793	1,46	1505
C21	3,25	1834	2,61	1813	1,7	1607
C22	3,78	1849	3,03	1828	1,99	1712
C23	4,5 (*)	1866	3,56	1843	2,32	1802
C24	5,21	1880	4,14	1858	2,69	1816

(*) : Valeurs expérimentales

Tableau 24 :

Les valeurs des temps et indices de rétention de l'extrait obtenu sur soxhlet (solvant : n-hexane), élué sur colonne classique en verre PEG 20 M à 6% + KOH à 2% en isotherme (T=180°C) :

Pic	t_R (mn)	IR	Identification probable
2	0,650	1100	n-C ₁₁
3	0,775	1195	C _{10:1}
4	1,075	1332	C _{13:0}
5	1,258	1400	n-C ₁₄ ou C _{19:2}
6	1,900	1681	C _{19:1}
7	2,292	1801	C _{19:0} ou C _{23:2}
8	2,983	1826	C _{22:1}
9	4,208	1859	C _{24:1}
10	5,9	1892	C _{24:0}

Tableau 25 :

Les valeurs des temps et indices de rétention de l'extrait obtenu par solvant : n-hexane, à froid, sur une colonne analytique en verre PEG 20 M à 6% + KOH à 2% en isotherme (T=180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
2	0,650	1100	-
3	0,792	1205	C ₁₄ :2
4	1,292	1419	C ₁₅ :0
5	1,567	1552	-
6	1,717	1613	C ₁₇ :0
7	2,342	1803	C ₁₉ :0

Tableau 26 :

Les valeurs des temps et indices de rétention de l'extrait obtenu par solvant volatil: éther diétylique élué sur une colonne classique en verre, PEG 20 M à 6% + KOH à 2% en isotherme (T=180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
2	0,633	1084	C _{11:2}
3	0,783	1200	n-C ₁₂ ou C _{14:2}
4	1,267	1405	C _{15:0} ou C _{19:2} ou n-C ₁₄
5	1,692	1604	C _{21:2} ou n-C ₁₆
6	2,300	1801	C _{23:2} ou n-C _{19:0} ou n-C ₁₈

Tableau 27 :

Les valeurs des temps et indices de rétention de l'eau d'hydrodistillation, éluée sur colonne classique PEG 20 M à 6% + KOH à 2% en isotherme (T= 180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
2	0,558	1009	n-C ₁₀
3	0,633	1084	C _{11:2}
4	0,767	1289	C _{13:1}
5	1,075	1332	C _{18:2}
6	1,250	1397	n-C ₁₄ ou C _{19:2}
7	1,908	1684	C _{19:1}
8	2,300	1801	C _{19:0} ou C _{23:2}
9	2,758	1819	C _{20:0}
10	3,025	1828	C _{22:1}
11	4,225	1860	C _{24:1} ou C _{23:0}
12	5,917	1892	C _{24:0}

Tableau 28 :

Valeurs des temps et indices de rétention de l'eau de bouillage (échantillon de JIJEL) éluée sur colonne classique PEG 20 M à 6% + KOH à 2% en isotherme (T=180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
2	0,642	1093	C _{11:2}
3	0,783	1200	n-C ₁₂ ou C _{14:2}
4	0,983	1293	C _{13:1}
5	1,267	1405	C _{15:0}
6	1,692	1604	C _{21:2}
7	2,300	1801	C _{19:0} ou
8	6,333	1899	C _{24:0}

Tableau 29 :

Valeurs des temps et indices de rétention de l'extrait de cuisson (échantillon de BEJAIA) élué sur colonne classique PEG 20 M à 6% + KOH en isotherme (T=180°C) :

Pic	t _R (mn)	IR	Identification probable
2	0,633	1084	C _{11:2}
3	0,775	1195	C _{10:1}
4	0,975	1290	C _{13:1}
5	1,267	1405	C _{15:0}
6	1,533	1537	-
7	2,300	1801	C _{19:0} ou C _{23:2}

VIII.2.1. Interprétation des résultats de l'analyse chromatographique :

La visite que nous avons effectuée à l'E.N.L. de Jijel et de Bêjaia, nous a permis de réfléchir à l'idée de l'extraction par distillation.

Par ailleurs, l'existence d'une chaudière au niveau de notre département nous a permis de réaliser ces extractions.

Au vu des procédés utilisés par l'E.N.L., nous avons constaté de manière intéressante, que l'appareil distillatoire permettait la récupération de la vapeur condensée.

Les opérateurs en matière d'industrie du liège ne s'intéressant pas du tout à la subérine, leur production se limite donc à l'extraction des tannins (Oran) ainsi que la fabrication des bouchons et des revêtements (Bêjaia et Jijel).

Durant notre expérience, nous avons donc pu séparer la phase organique de la phase aqueuse à l'éther diéthylique. Qu'elle fût notre étonnement, lorsque l'analyse chromatographique de la phase étherée a donné lieu à un résultat surprenant.

En effet, le chromatogramme met en évidence l'existence de composés volatils du liège.

A la suite de ces résultats, nous nous sommes posés la question de savoir si parmi les composés volatils, il n'y aurait pas la présence de subérine.

Pour vérifier cette hypothèse, nous devons en principe effectuer l'estérification de notre HE.

Toutefois, cela n'a pu être expérimenté à cause d'une panne au niveau du chromatographe.

Malgré cela, nous avons tenté d'identifier l'HE, alors que la littérature ne mentionnait pas l'existence de ce composé dans le liège. Nous ne sommes parvenus qu'à une identification probable.

Les tentatives d'identification de ces composés ont été menées par mesure de leurs indices de rétention (IR) en programmation de température. Elles conduisent à supposer que l'HE du liège contient des dérivés oxygénés de monoterpène principalement les alcools, les aldéhydes et les esters (tableaux 12 et 13).

Nous pensons qu'il y a eu dépolymérisation éventuelle du biopolyester ou subérine par action de la chaleur aboutissant ainsi à des dérivés d'acides dicarboxyliques, hydroxyacides, ...

Les quantités d'HE recueillie lors de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation ne nous ont pas permis d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques.

L'eau obtenue par hydrodistillation (eau dans laquelle la matière végétale a été immergée), est récupérée dans le but de l'analyser.

La coloration de cette eau (couleur caractéristique du liège) met en évidence l'existence de produits solubles dans l'eau.

En ce qui concerne, les procédés de transformation du liège (Jijel, Béjaia), leur but consiste à extraire les tannins et les produits aromatiques (les lignines) du liège, nous n'excluons pas l'existence dans ces extraits de composés monomériques de la subérine.

Toutefois, l'estérification de la phase organique de l'eau obtenue lors de l'hydrodistillation et des échantillons de Jijel et de Béjaia a été effectuée et l'analyse chromatographique a été menée en isotherme, sur deux colonnes classiques DEGS 10% et PEG 20M 6% + KoH 2%. L'identification probable a été établie par mesure de l'indice de rétention.

Les analyses spectroscopiques et chromatographiques de la phase étherée de l'eau obtenue par hydrodistillation et des échantillons de Jijel et de Béjaia affirment bien notre hypothèse (voir tableaux 19, 20, 21, 27, 28, 29).

Les extractions par solvants volatils, réalisées lors de nos expériences, conduisent aux résultats suivants :

1 - L'extraction par solvant à chaud donne un meilleur rendement que l'extraction à froid.

Ce rendement a été évalué : à 5,2 % pour l'extraction sur Soxhlet (solvant : n-hexane), à 0,56 % pour l'extraction à l'hexane, à froid, et à 2% pour l'extraction à l'éther diéthylique, à froid.

La dépolymérisation du biopolyester ou de la subérine est favorisée par action de la chaleur.

2 - Les produits extraits de la matière végétale : le liège par solvants volatils (n-hexane et éther diéthylique) subissant plusieurs lavages à l'alcool (95%) ne présentent pas la formation d'un précipité. Ces extraits ne contiennent pas de cires.

3 - Les extraits par solvants (n-hexane et éther diéthylique) présentent un aspect gras.

Une estérification a été effectuée par les extraits obtenus par solvant dans le but de les analyser par chromatographie en phase gazeuse.

L'identification a été menée par mesure de leurs indices de rétention (IR) en isotherme et sur deux colonnes analytiques DEGS 10% et PEG. 20M 5% + KOH 2%

Toutefois, à l'aide des quelques rares étalons d'esters d'acides gras en notre possession, nous avons tenté d'identifier en toute probabilité certains pics.

Les résultats de l'analyse chromatographique des extraits par solvants affirment ceux obtenus lors de leurs analyses spectrales (ultraviolet, infrarouge).

Les extractions par solvants volatils peuvent avoir conduit non seulement à des composés monomériques d'acides carboxyliques (tableaux 16, 17, 18, 24, 25, 26) de la subérine mais aussi à des hydroxyacides et des dicarboxyliques.

Ces derniers peuvent être identifiés soit par des étalons, soit par le couplage chromatographique en phase gazeuse, spectrométrie de masse.

En conclusion, les résultats de nos analyses démontrent bien la complexité du biopolyester et la difficulté d'identification.

D'après nos résultats, la subérine est un mélange de monomères d'acides carboxyliques ($n = 10, \dots, 24$) saturés et insaturés.

C O N C L U S I O N

C O N C L U S I O N

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction et à l'étude analytique de la subérine du liège de la région de Béjaia.

Après avoir rappelé les principaux procédés d'extraction des corps gras du liège, nous nous sommes appliqués à extraire la subérine et à en étudier sa composition chimique tant par spectroscopies infrarouge et ultraviolette que par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont loin d'être satisfaisants. La difficulté d'identification de la subérine du liège met en évidence la complexité des produits chimiques du biopolyester.

Ces résultats peuvent être considérés comme des travaux préliminaires.

Aussi, nous souhaitons que des travaux de recherche soient entrepris, afin d'élucider la composition chimique des extraits du liège. Parmi les travaux envisageables, nous proposons :

- une amélioration des procédés d'extraction :
 - * Extraction par plusieurs solvants successifs ;
 - * Extraction de l'HE Par hydrodistillation sous pression, à l'échelle semi-pilote ;

- une amélioration des techniques d'identification de la subérine par spectroscopies infrarouge, ultraviolette et par chromatographie en phase gazeuse par l'utilisation de substances étalons d'acides gras telles que : hydroxyacides, acides dicarboxyliques...
- l'utilisation d'autres méthodes d'analyse tant chimiques que physiques.

Parmi les méthodes chimiques, on citera :

- * la dépolymérisation au moyen d'un acide et d'un alcali,
- * l'oxydation avec un oxydant puissant et un alcali fortement déshydratant à température élevée,
- * la combinaison de ces deux méthodes.

Parmi les méthodes physiques, on citera :

- * le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse. CG/SM.,
- * les analyses spectroscopiques infrarouge, ultraviolette,
- * la chromatographie sur colonne remplie de gel de silice suivie d'une chromatographie sur couche mince (C.C.M.),
- * la silylation comme méthode de dérivatisation des acides gras pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse,
- * et enfin, la chromatographie en phase liquide HPLC.

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - LENDER - DELAVault - LeMOIGNE :
Dictionnaire de biologie. 1ère Edition 1979
- 2 - C. OUAHES : Chimie organique. 3ème Edition -
O.P.U. d'Alger, 1983
- 3 - Coord A. KARLESKIND : Manuel des corps gras
Paris : Lavoisier, Tec. et Doc., Vol. 1, 1992
- 4 - A. BENMANSOUR : Thèse de magister
Université d'Oran, 1979
- 5 - N.L. ALLINGER et Coll. : Chimie organique
Ed. MC GRAW-HILL, Paris, 1984
- 6 - H. CHEFTEL et J.C. : Introduction à la biochimie
et à la technologie des aliments, Vol. 1,
Paris 1977
- 7 - John D. ROBERTS - Marjorie C., CASERIO :
Chimie organique moderne. Inter Editions,
Paris, 1977
- 8 - J. BRUNETON : Eléments de phytochimie et de pharma-
cognosie. Ed. Tec et Doc (Lavoisier), Paris,
1987
- 9 - Roger FRANCOIS : Les industries des corps gras.
Biochimie * Extraction * Raffinage
1974
- 10 - R. HELLER : Biologie végétale. Nutrition et Métabo-
lisme. Masson et Cie, Editeurs, 1969

- 11 - H. TATU : Industrie moderne des parfums
Ed. J.B. Baillièrre et Fils, 1932
- 12 - E. GUENTHER : The essential Oils, Vol. I,
Ed. Krieger, 3ème éd., 1982
- 13 - Presse El-Moudjahid : 25 Mai, p. 2, 1987.
- 14 - Presse Alger Républicain : 8 Janvier, p. 5, 1993
- 15 - B. ZIANE : Thèse d'Ingéniorat.. I.N.A., 1979
El - Harrach
- 16 - M.S. AOUKA : Thèse d'Ingéniorat. I.N.A.,
El-Harrach, 1980
- 17 - Y. DJEBBOUR : Thèse d'Ingéniorat. I.N.A.,
El-Harrach, 1991
- 18 - H. LOUBIE : Les essences forestières, essences
résineuses. Ed. Masson et Cie, 1918
- 19 - M. BELARBI : Thèse de Magister en Biologie.
Université de Tlemcen, 1991
- 20 - TABLE RONDE INTERNATIONALE sur le "Chêne Liège
et son utilisation" le chêne liège et le
liège au Portugal.
Maria José Pinto, Jaão Soares, 6 avril, 1987
- 21 - TABLE RONDE INTERNATIONALE sur "le chêne liège et
son utilisation". La subéraie et le liège en
Tunisie. SASSARI, (Italie), 6 avril, 1987
- 22 - TABLE RONDE INTERNATIONALE sur le chêne liège et
son utilisation. Le liège dans le Var -
Communication de Mr Edmié FAUSSILLON -
10 mars, 1987
- 23 - C. AIDOUUD et S. BELKACEMI : La valorisation des
produits forestiers en Algérie. Thèse de
P.F.E. Institut d'Agronomie. Tizi-Ouzou,
Juin 1988
- 24 - Industries du bois, du liège et de l'ameublement
Ministère de l'Industrie et de l'Energie
Nóvembre, 1973
- 25 - The Art of Cork. Institute - SOFRES 1976
- 26 - Ministère de l'Hydraulique, de l'Environnement
et des Forêts - Entreprise Nationale des
Lièges et des Produits Isolants issus du
Liège. "Le liège et ses utilisations en
Algérie", 1971

- 27 - C. SELLES : Thèse de Magister en Chimie Physique
Université de Tlemcen, 1991
- 28 - J.V. NATTYIADADE : Subériculture. Ecole Nationale
des Eaux et Forêts. Nancy, 1956
- 29 - La Química al Servicio del Corcho. CIMASA, 1991
- 30 - Ministère de l'Information et de la Culture :
"La Forêt Algérienne", OP. Cité, 1978
- 31 - Anonyme : Les forêts de chênes lièges d'Algérie
Office Nationale des Travaux Forestiers,
1971
- 32 - Anonyme : Monographies forestières, cours, photocopies
de l'Institut Technologie Forestier - Batna, 1978
- 33 - L. SACCARDY : Notes sur le chêne liège et le liège
en Algérie. 1977
- 34 - P. BOUDY : Guide du forestier en Afrique du Nord.
Ed. Maison Rustique. Paris, 1952
- 35 - K. OTHMER : Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7,
Third ed. John Wiley et Sons, New York, 1979
- 36 - A. STRICH : Liège, acides gras, préparation, structure.
Contribution à l'étude des acides gras du liège,
préparation et structure des acides phelloniques
et phellogéniques.
Alger : Imprimerie la Typo-Litho et Jules Carbonet
réunis, 1952
- 37 - F. MICHOTTE : Manuel de l'Industrie du Liège.
Ed. J.B. Baillière et fils. Paris 1923
- 38 - H. PEREIRA : Chemical Composition and Variability
from Quercus Suber L. Sci. Technol. Lisboa, 1988
- 39 - F. MEZIANI : P.F.E. E.N.P., 1991
- 40 - P.E. KOLATTUKUDY : Cutin, Suberin, and Waxes.
The biochemistry of plants. Academic Press, Inc.
Vol. 4, 1980
- 41 - P.E. KOLATTUKUDY : Biopolyester membranes of plants :
Sutin and Suberin. Science, Vol. 208, 30 May 1980
- 42 - C. AGULLO, C. COLLAR et E. SEOANE :
Estudio Comparativo de la cutina de las Hojas et
de la suberina de la corteza del quercus suber.
Departamento de Química Organica de la Facultad
de Químicas. Burjasot. Univessidad de Valencia.
Vol. 80, 1984

- 43 - M. ARNO, M.C. SERRA et E. SEDANE :
Metanolisis de la suberina del corcho. Identifi-
cacion et estimacion de sus componentes acidos,
como esteres metilicos. Departamento de Quimica
Orgánica. Facultad de Quimicas, Universidad de
Valencia. Burjasot. Vol. 77, 1981
- 44 - P.E. KOLATTUKUDY et C.L. SOLIDAY :
Effects of stress on the defensive barriers of
plants. Institute of Biological Chemistry,
Washington Stat, University Pullman, Washington,
1985
- 45 - R. EKMAN, C. ECKERMAN, A. MATTILA et E. SUOKAS :
Conversion de substances végétales en produits
chimiques. Brevet. 1986
- 46 - Y.E. SCHULTE, K. WEBER :
Schnelle Herstellung der Fettsäuremethylester aus
fetten mit trimethyl sulfoni-umhydroxid oder
natriummethylat.
Aus dem Institut für Lebensmittelchemie der
Universität Münster.
Fat. Sci. Technol., 1989
- 47 - V.H. STAGE : Neues Schonend wirkendes und energies
parendes verfahrensprinzip zur geradeausdestillation
von überwiegend ungesättigten vegetabilis chen
Rohsäusen. Fat. Sci. Technol. 1988
- 48 - J.A. GAUTIER, P. MALANGEAU : Chimie analytique - orga-
nique - pharmaceutique et bromatologie.
12ème série - 1964
- 49 - M. CHAVANNE, A. JULLIEN, G.J. BEAUDOIN, E. FLAMAND :
1, 2, 3 chimie organique expérimentale -
Edition le Griffon d'Argile, 1987
- 50 - M.Y. BOUMGHAR : Thèse de Magister. E.N.P. 1989
- 51 - A. BERTHILLIER : La chromatographie et ses applica-
tions. Ed. Dunod, Paris, 1972
- 52 - Coord A. KARLESKIND : Manuel des corps gras.
Paris : Lavoisier, Tec. et Doc. Vol. 2, 1992
- 53 - J. TRANCHANT : Manuel pratique de chromatographie
en phase gazeuse. Ed. Masson, Paris 1982
- 54 - S. SEBIH : Thèse de Doctorat 3ème Cycle
U.S.T.A. 1979
- 55 - J.P. WOLF : Manuel d'analyse des corps gras, Azoulay,
Paris, 1968

- 56 - A. KARLSKIND, G. VALMALLE, J.P. WOLF :
Revue française des corps gras. 1972
- 57 - S. BELARBI, L. BENZERDJEB : Thèse d'Ingéniorat,
Université Tlemcen, 1990
- 58 - Activités de recherche du laboratoire central
SOGEDIA. 1975
- 59 - H. MEKHFI : P.F.E. E.N.P. 1991

A N N E X E S

A N N E X E S

ANNEXE I :

- Les propriétés physico-chimiques des corps gras.

ANNEXE II :

- Chromatogrammes obtenus sur colonne capillaire PEG 20M, en programmation de température 70 - 200° C à raison de 2° C/mn.

ANNEXE III :

- Chromatogrammes obtenus sur colonne classique DEGS 10 %, en isotherme T = 180° C.

ANNEXE IV :

- Chromatogrammes obtenus sur colonne classique PEG20M 6 % + KOH 2 %, en isotherme T = 180° C.

A N N E X E I

LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES CORPS GRAS

1 - PROPRIETES 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 :

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

où :

M_0 est la masse, en grammes, de la fiole vide

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 :

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

où :

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 - PROPRIETES CHIMIQUES :

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

- Indice d'acide (I.A.) :

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

L'I.A. est donné par la formule :

$$\frac{5.61 V}{m} \quad (3)$$

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

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

- Indice de saponification (I.S) :

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

L'I.S. est égal à :

$$\frac{56,1 \cdot (V_0 - V_1) \cdot T}{m} \quad (4)$$

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 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 de propriétés des huiles.

Pour un acide gras pur : $I.E = 0$ $I.S = I.A$ (6)

Pour des esters purs : $I.A = 0$ $I.E = I.S$ (7)

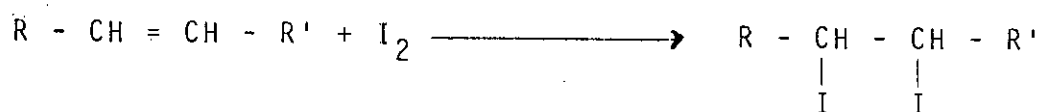
Le pourcentage d'impuretés est exprimé en moles d'acides gras libres pour 100 moles d'acides gras totaux (libres et combinés).

$$\% \text{ impuretés} = \frac{I.A}{I.S} \times 100 \quad (8)$$

- 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 et à l'obscurité.

L'I.I. est donné par :

$$\frac{12,69 \cdot (V_0 - V_1) \cdot T}{m} \quad (9)$$

où :

V_0 : est le volume, en millilitres, de la solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisée pour le témoin,

V_1 : est le volume, en millilitres, de la solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilisé pour l'échantillon,

T : est le titre exact de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 contenue dans 100 grammes de corps gras.

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

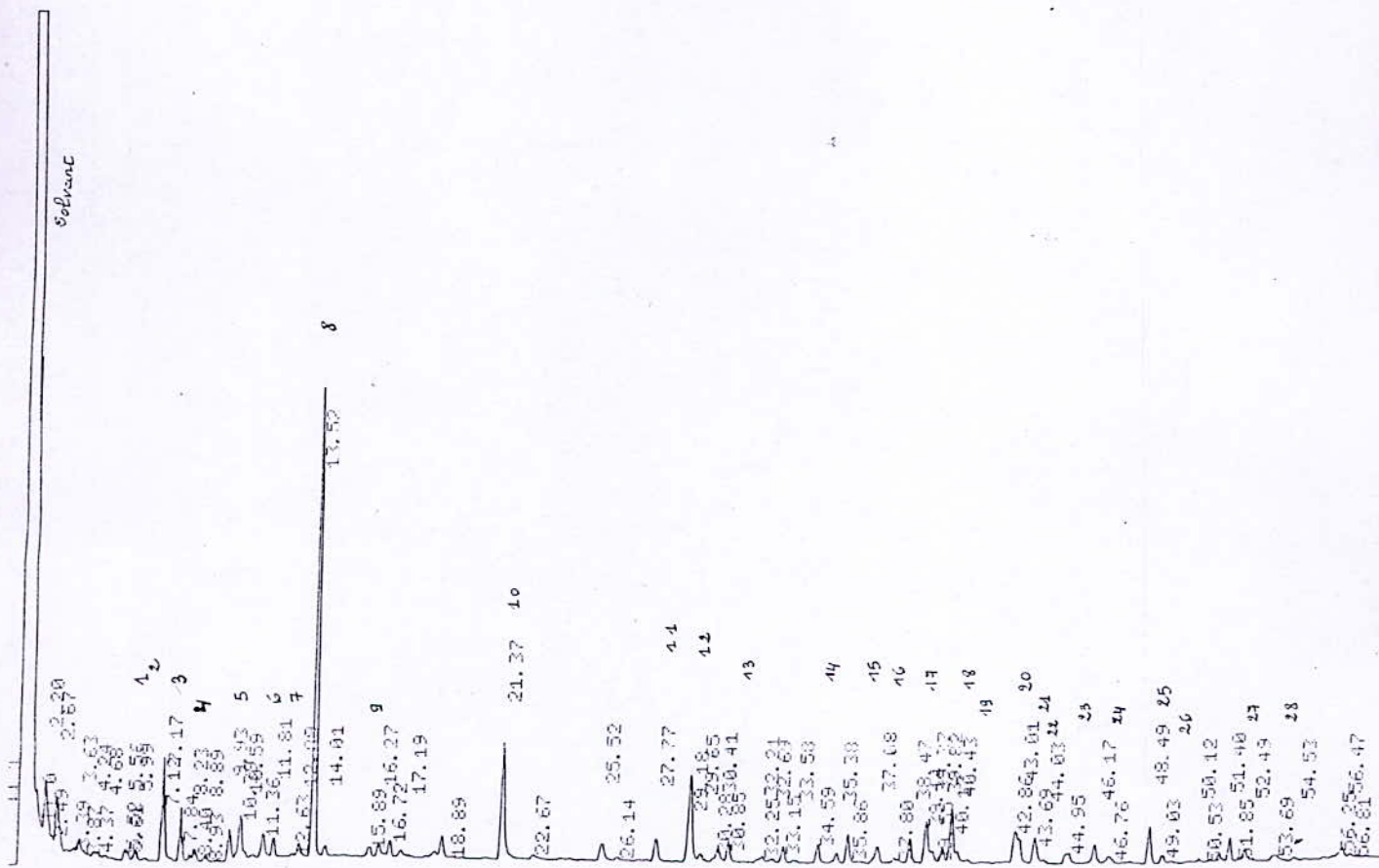
$$\frac{M_1}{M_0} \cdot 100 \quad (10)$$

où :

M_0 : est la masse, en grammes, de la prise d'essai

M_1 : est la masse, en grammes, du résidu séché.

A N N E X E I I



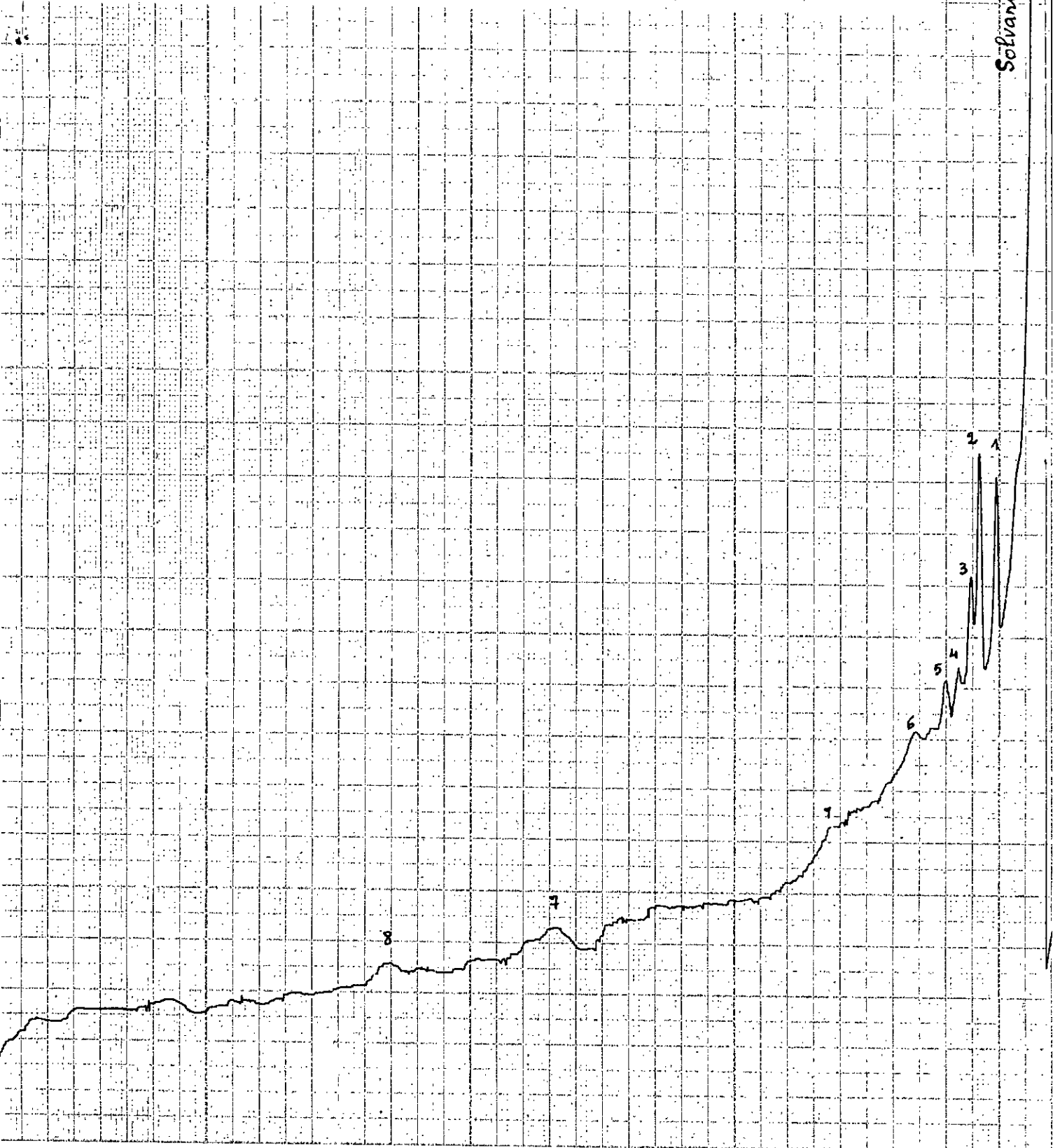
chromatogramme * Huile essentielle d'hydro distillation sur colonne capillaire PEG 20M -70, 2.00 °C/20°/mn.

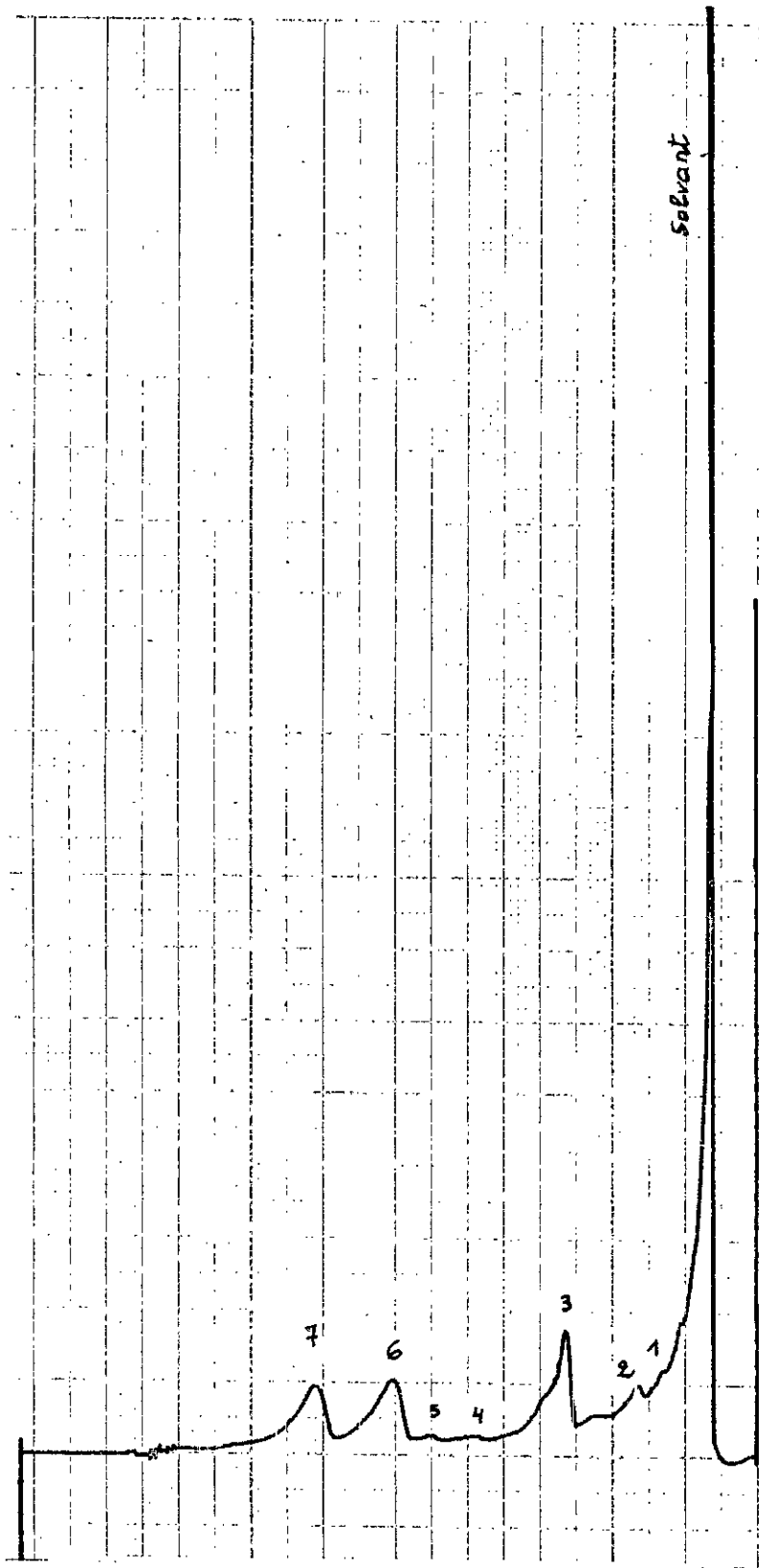
A N N E X E I I I

Chromatogramme de l'extrait obtenu sur soxhlet (solvant : n-hexane) estérifié, sur colonne classique

DEGS 10 %

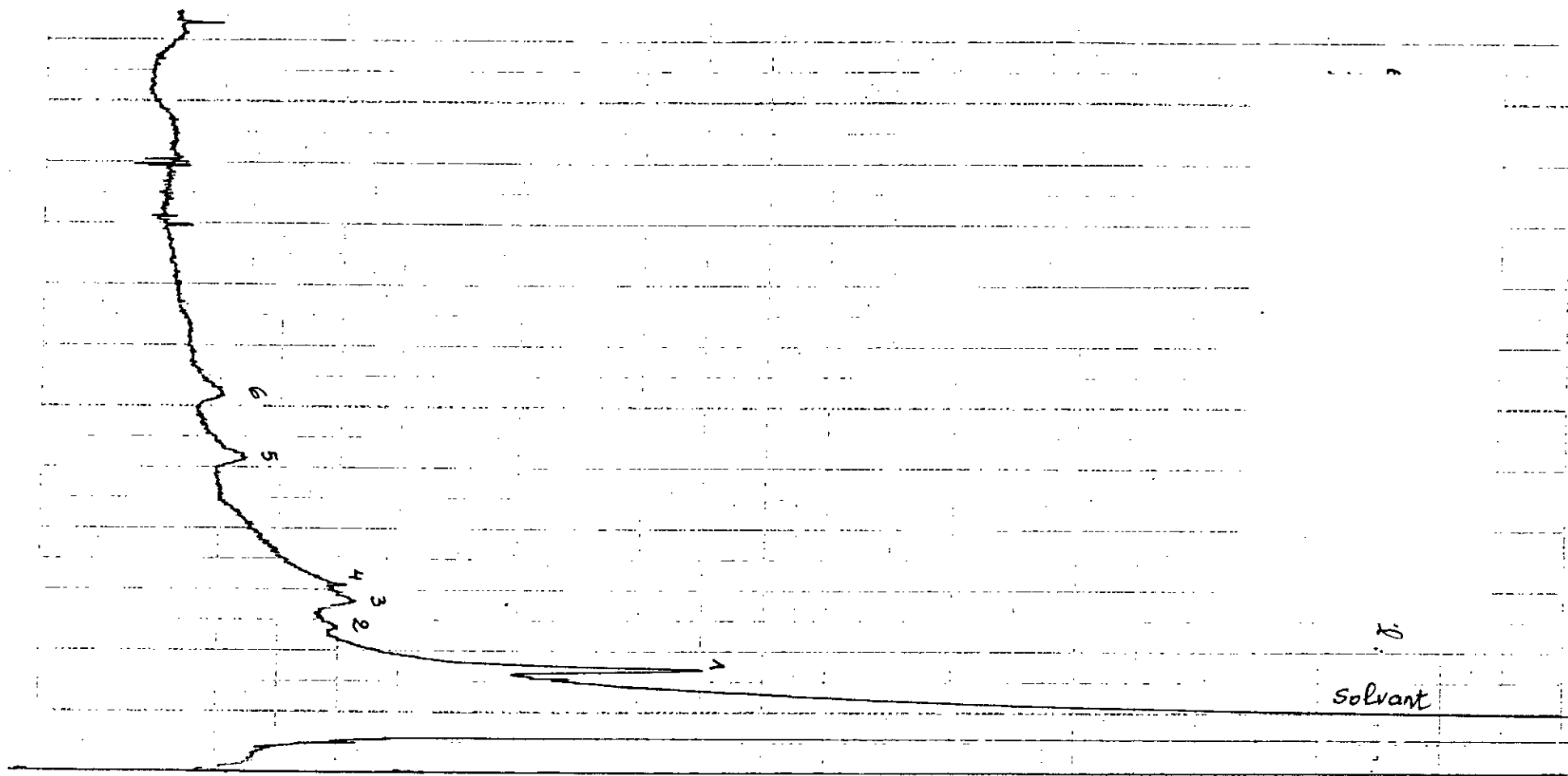
Solvant : hexane





Chromatogramme de l'extrait obtenu par macération à froid dans le n-hexane estérifié, sur colonne classique

DEGS 10 %

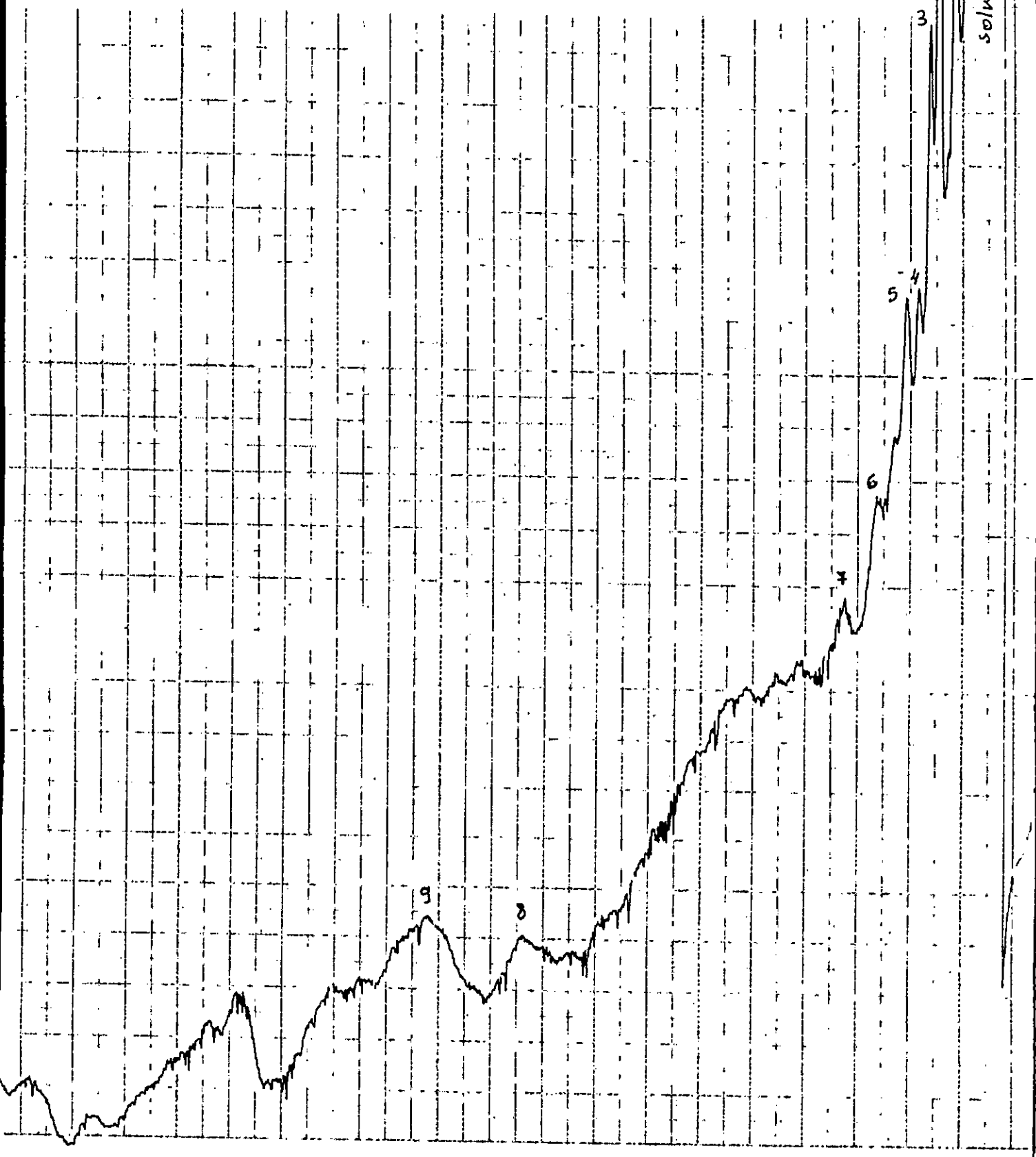


Chromatogramme de l'extrait obtenu par macération à froid
dans l'éther diéthylique estérifié, sur colonne classique

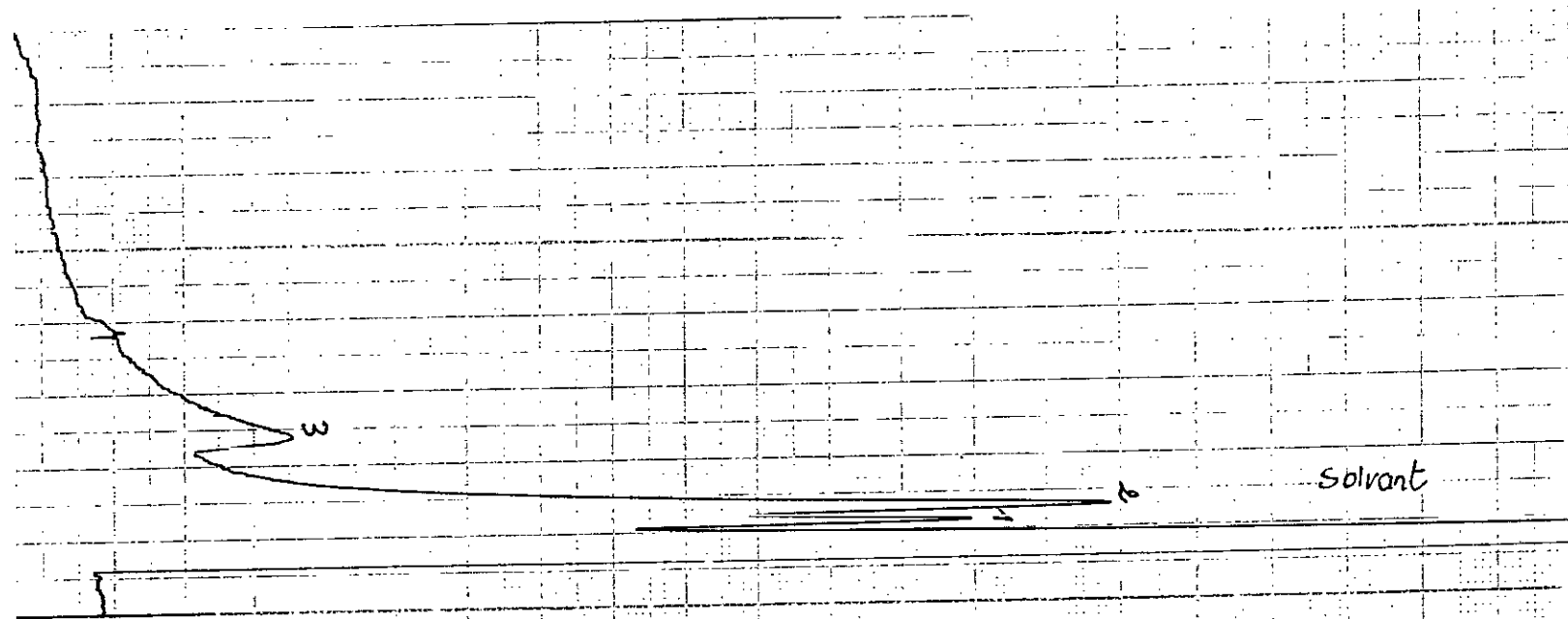
DEGS 10 %

Chromatogramme de l'eau d'hydrodistillation estérifiée, sur
colonne classique

DEGS 10 %

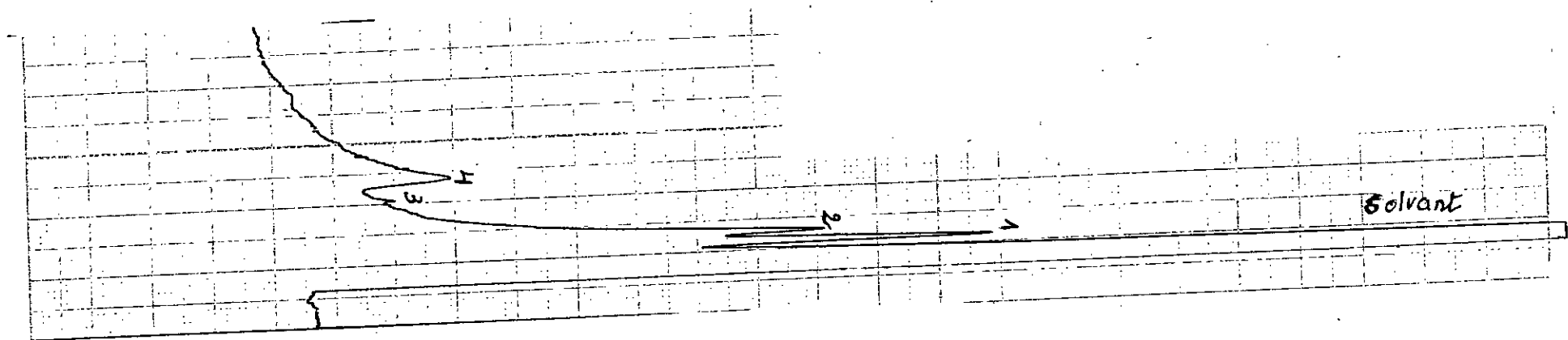


solvant



Chromatogramme de l'eau de bouillage (échantillon de JIJEL) estérifiée, sur colonne classique

DEGS 10 %



Chromatogramme de l'extrait de cuisson (échantillon de
BEJAIA) estérifié, sur colonne classique

DEGS 10 %

A N N E X E I V

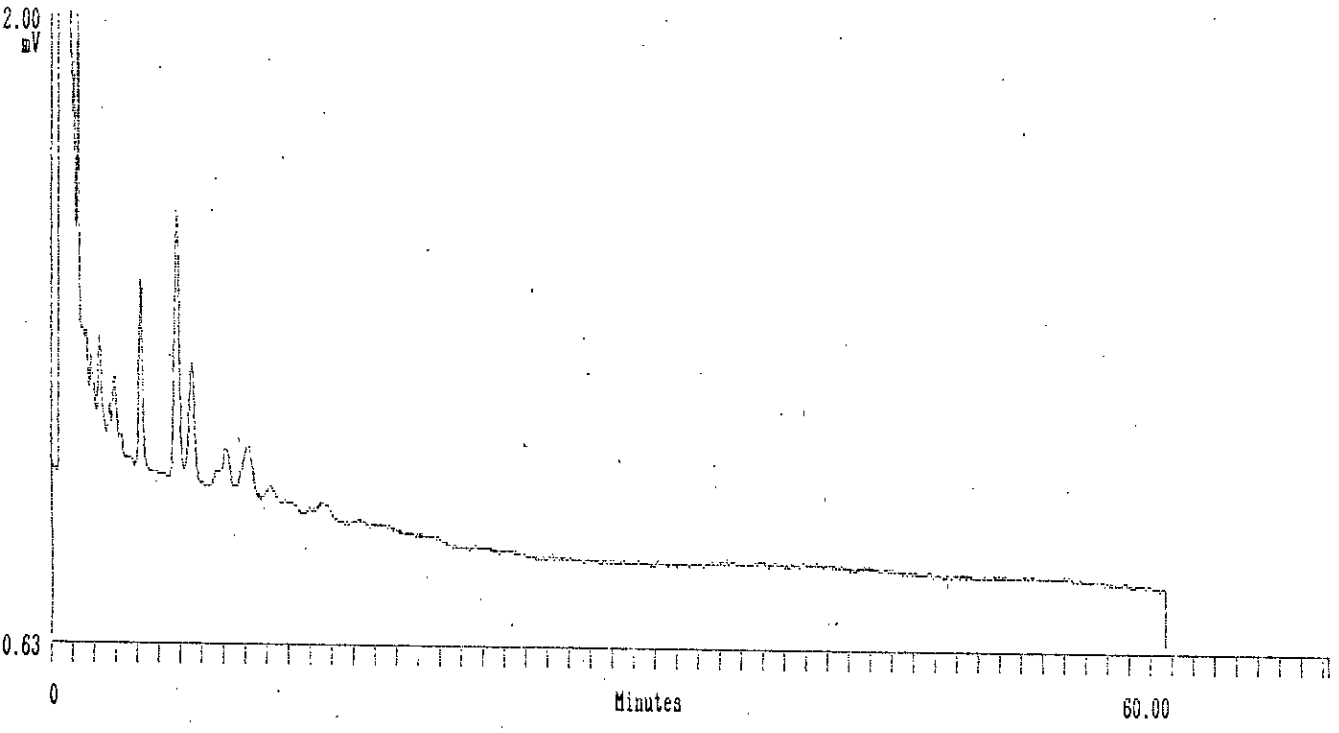
CHROMATE PC DATA SYSTEM

Date : 14/6/1993 Time : 15: 34:10
 Channel : 1 Sample Type : N/A
 Run Number 1 of 1 Sample Name : acide gras
 Comment : N/A

Date Acquired: 12/6/1993
 Data File : C:\DATA\7p
 Chan1 Desc. :

Time Acquired: 14: 57:16
 Method File : NONE
 Chan2 Desc. :

att: 20



Integration Results for Channel 1

PK #	Ret. Time	Height	Height %	Area	Area %	Modified Response	Response Ratio	Soln. Conc. (N/A)	Quantify	Derived Result	Component Name
1	0.392	32107	82.15	579946	85.58	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	0.650	3216	8.23	31335	4.62	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0.775	1819	4.14	26543	3.92	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	1.075	496	1.27	6595	0.97	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5	1.258	639	1.63	7922	1.17	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6	1.900	52	0.13	657	0.10	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7	2.292	114	0.29	2172	0.32	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8	2.983	65	0.17	1826	0.27	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9	4.208	265	0.68	5727	0.85	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10	5.900	369	0.94	10682	1.58	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
11	6.600	142	0.36	4292	0.63	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
				100.00	100.00						

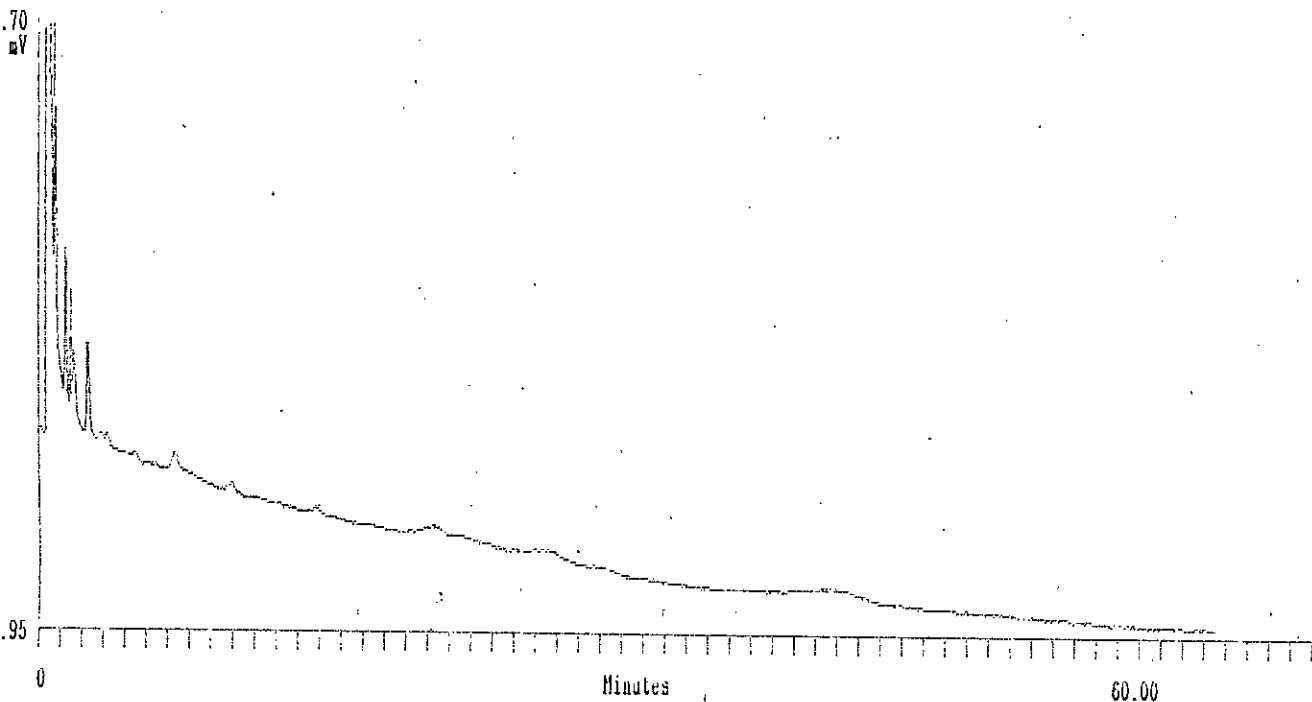
Total Height : 39085
 Total Area : 677698

Chromatogramme de l'extrait obtenu sur soxhlet (solvant : n-hexane) estérifié, sur colonne classique

PEG 20 M 6 % + KOH 2 %

CHROMATE PC DATA SYSTEM

Date : 14/6/1993 Time : 15: 47:52 Date Acquired: 13/6/1993 Time Acquired: 10: 16:16 Att: 20
 Channel : 1 Sample Type : N/A Data File : C:\DATA\Gp Method File : NONE
 Run Number 1 of 1 Sample Name : Chan1 Desc. : Chan2 Desc. :
 Comment : N/A



Integration Results for Channel 1

Pk #	Ret. Time	Height	Height %	Area	Area %	Modified Response	Response Ratio	Soln. Conc. (N/A)	Quantify	Derived Result	Component Name
1	0.400	31580	86.68	555920	90.40	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	0.650	1457	4.00	11541	1.88	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0.792	1884	5.17	25796	4.19	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	1.292	576	1.58	8488	1.38	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5	1.567	426	1.17	5243	0.85	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6	1.717	239	0.66	3578	0.58	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7	2.342	272	0.75	4414	0.72	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

100.00

100.00

Total Height : 36434
 Total Area : 614980

Chromatogramme de l'extrait obtenu par macération à froid dans le n-hexane estérifié, sur colonne classique

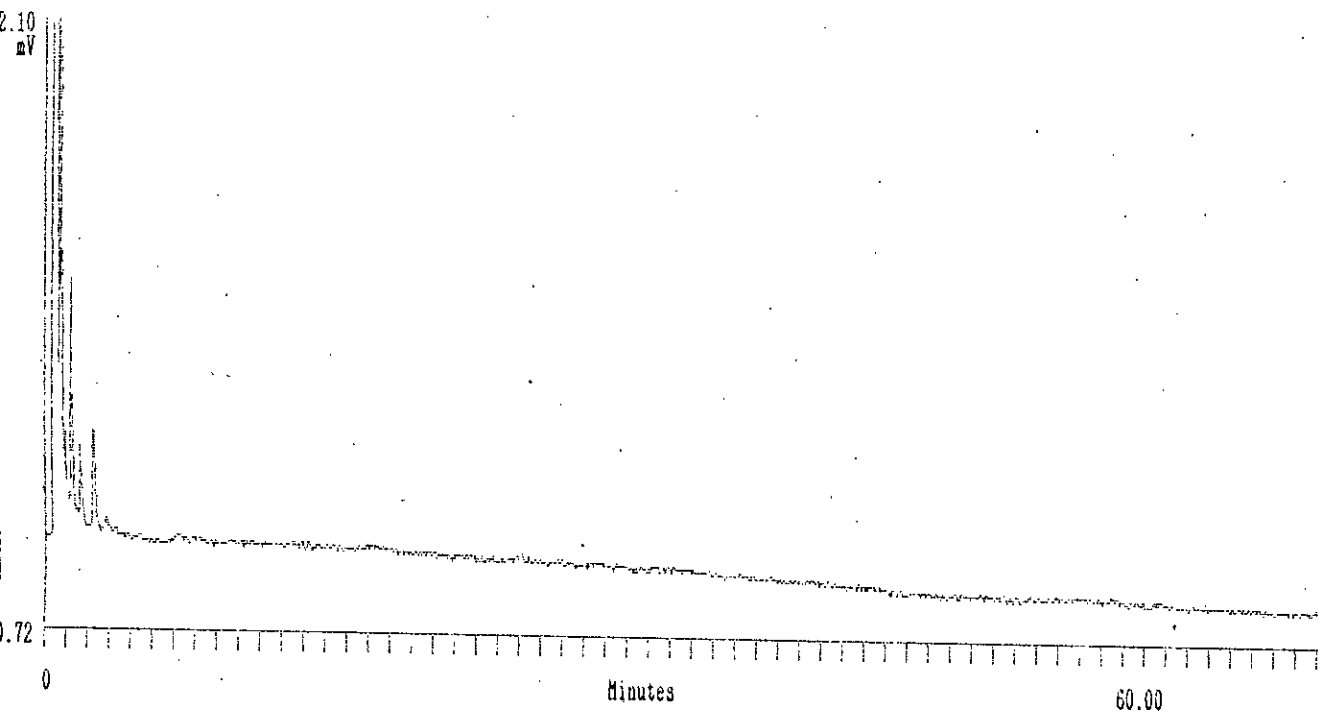
PEG 20 M 6 % + KOH 2 %

CHROMATE PC DATA SYSTEM

Date : 15/6/1993 Time : 10: 22:49
 Channel : 1 Sample Type : N/A
 Run Number 1 of 1 Sample Name : acide gras
 Comment : N/A

Date Acquired: 13/6/1993
 Data File : C:\DATA\5p
 Chan1 Desc. :

Time Acquired: 11: 22:24
 Method File : NONE
 Chan2 Desc. :



Integration Results for Channel 1

Pk #	Ret. Time	Height	Height %	Area	Area %	Modified Response	Response Ratio	Soln. Conc.	Quantify	Derived Result	Component Name
1	0.392	32163	88.32	474160	90.25	N/A	N/A	(N/A)	N/A	N/A	N/A
2	0.633	2132	5.86	29240	5.56	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0.783	1493	4.10	12717	2.42	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	1.267	369	1.01	5619	1.11	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5	1.692	109	0.30	1232	0.23	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6	2.300	149	0.41	2244	0.43	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
		100.00		100.00							

Total Height : 36416
 Total Area : 525432

Chromatogramme de l'extrait obtenu par macération à froid dans l'ether diéthylique estérifié, sur colonne classique

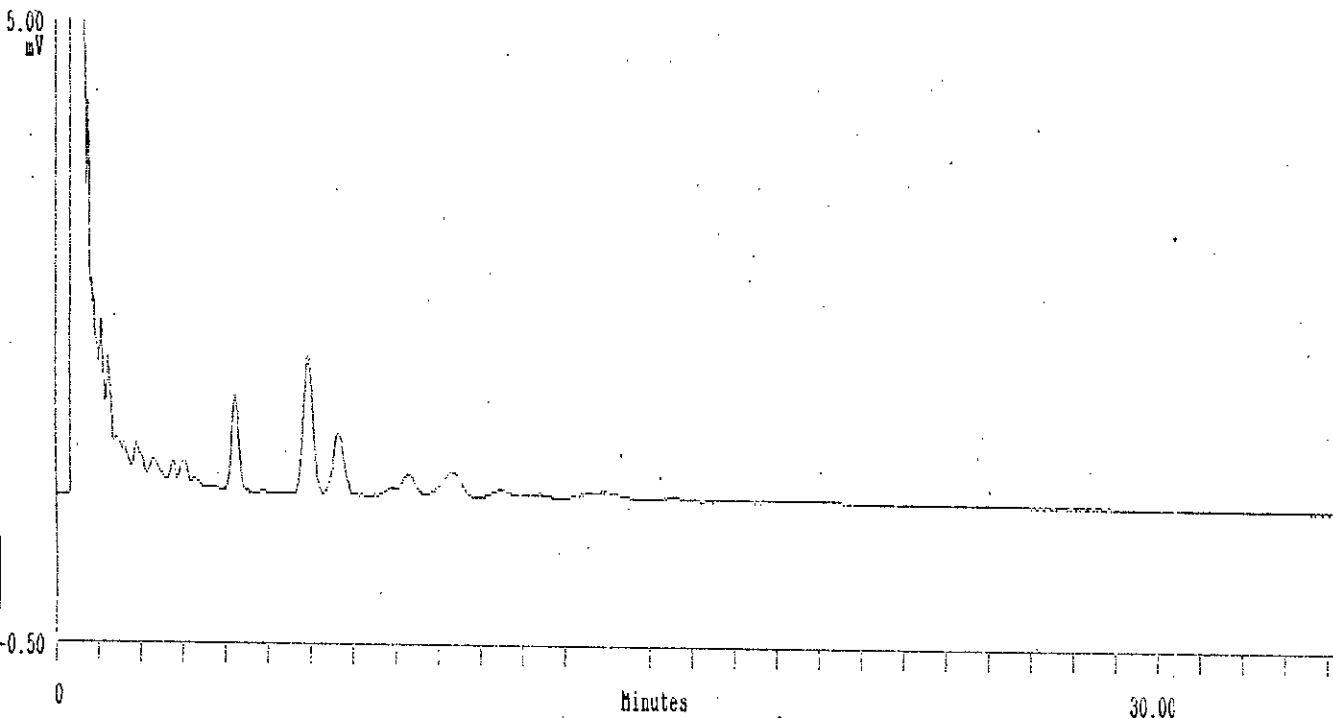
PEG 20 M 6 % + KOH 2 %

CHROMATE PC DATA SYSTEM

Date : 15/6/1993 Time : 9: 55:3
 Channel : 1 Sample Type : N/A
 Run Number 1 of 1 Sample Name : acide gras
 Comment : N/A

Date Acquired: 13/6/1993
 Data File : C:\DATA\l1pp
 Chan1 Desc. :

Time Acquired: 12: 27:38
 Method File : NONE
 Chan2 Desc. :



Integration Results for Channel 1

Pk #	Ret. Time	Height	Height %	Area	Area %	Modified Response	Response Ratio	Soln. Conc. (N/A)	Quantify	Derived Result	Component Name
1	0.392	32285	57.90	499891	62.91	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	0.558	11549	20.71	79970	10.06	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0.633	5325	9.55	58898	7.41	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	0.767	2299	4.12	44303	5.58	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5	1.075	1026	1.84	15245	1.92	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6	1.250	794	1.42	14102	1.77	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7	1.908	276	0.49	19956	2.51	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8	2.300	169	0.30	6625	0.83	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
9	2.758	160	0.29	3114	0.39	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
10	3.025	164	0.29	5192	0.65	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
11	4.225	539	0.97	11903	1.50	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
12	5.917	774	1.39	22975	2.89	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
13	6.633	329	0.59	10557	1.33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
14	8.283	72	0.13	1959	0.23	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
		100.00		100.00							

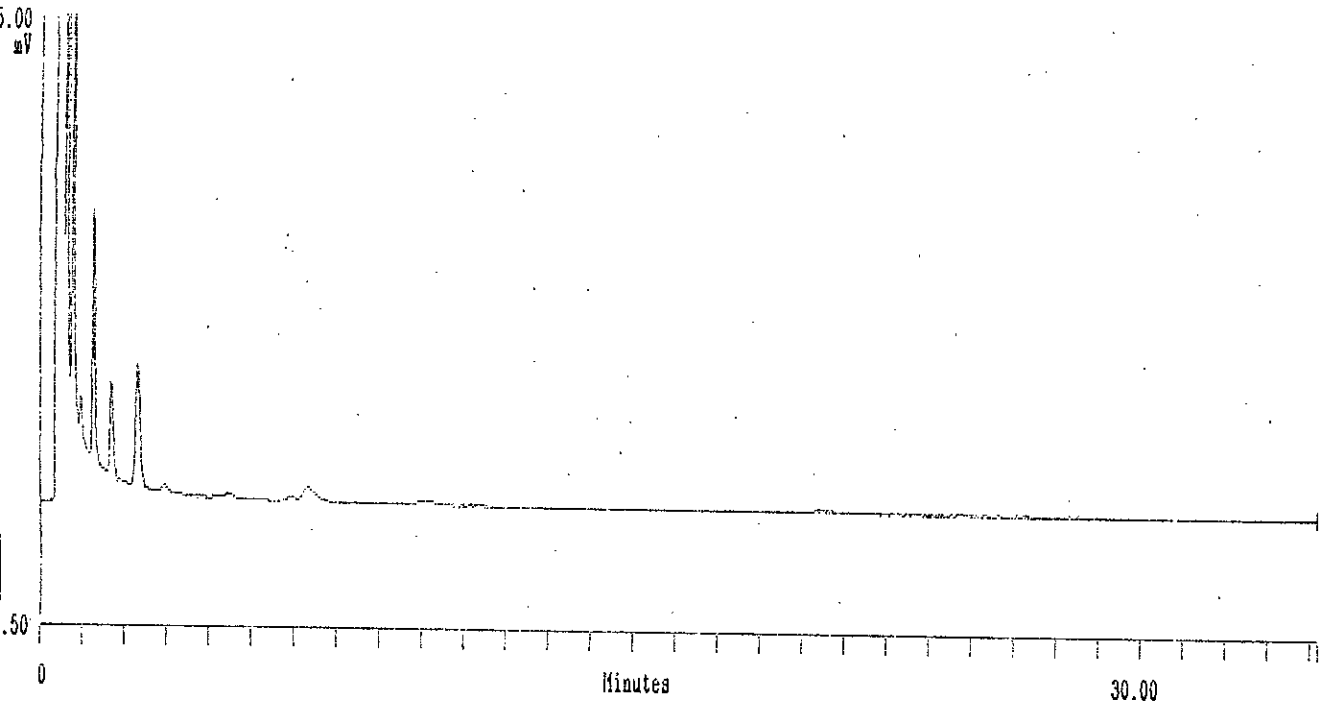
Total Height : 55761
 Total Area : 794591

Chromatogramme de l'eau d'hydro distillation estérifiée, sur colonne classique.

PEG 20 M 6 % + KOH 2 %

CHROMATE PC DATA SYSTEM

Date : 15/6/1993 Time : 10: 0:36 Date Acquired: 13/6/1993 Time Acquired: 13: 58:4
 Channel : 1 Sample Type : N/A Data File : C:\DATA\12p Method File : NONE
 Run Number 1 of 1 Sample Name : acide gras Chan1 Desc. : Chan2 Desc. :
 Comment : N/A



Integration Results for Channel 1

PK #	Ret. Time	Height	Height %	Area	Area %	Modified Response	Response Ratio	Soln. Conc. (N/A)	Quantify	Derived Result	Component Name
1	0.392	32385	57.18	473001	69.49	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	0.642	14028	24.77	113508	16.67	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0.783	6451	11.39	43769	6.43	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	0.983	609	1.07	10172	1.49	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5	1.267	1730	3.05	20261	2.97	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6	1.692	653	1.12	7998	1.17	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7	2.300	755	1.33	10674	1.57	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
8	6.333	50	0.09	1367	0.20	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

100.00 100.00

Total Height : 56641
 Total Area : 680711

Chromatogramme de l'eau de bouillage (échantillon de JIJEL) estérifiée, sur colonne classique

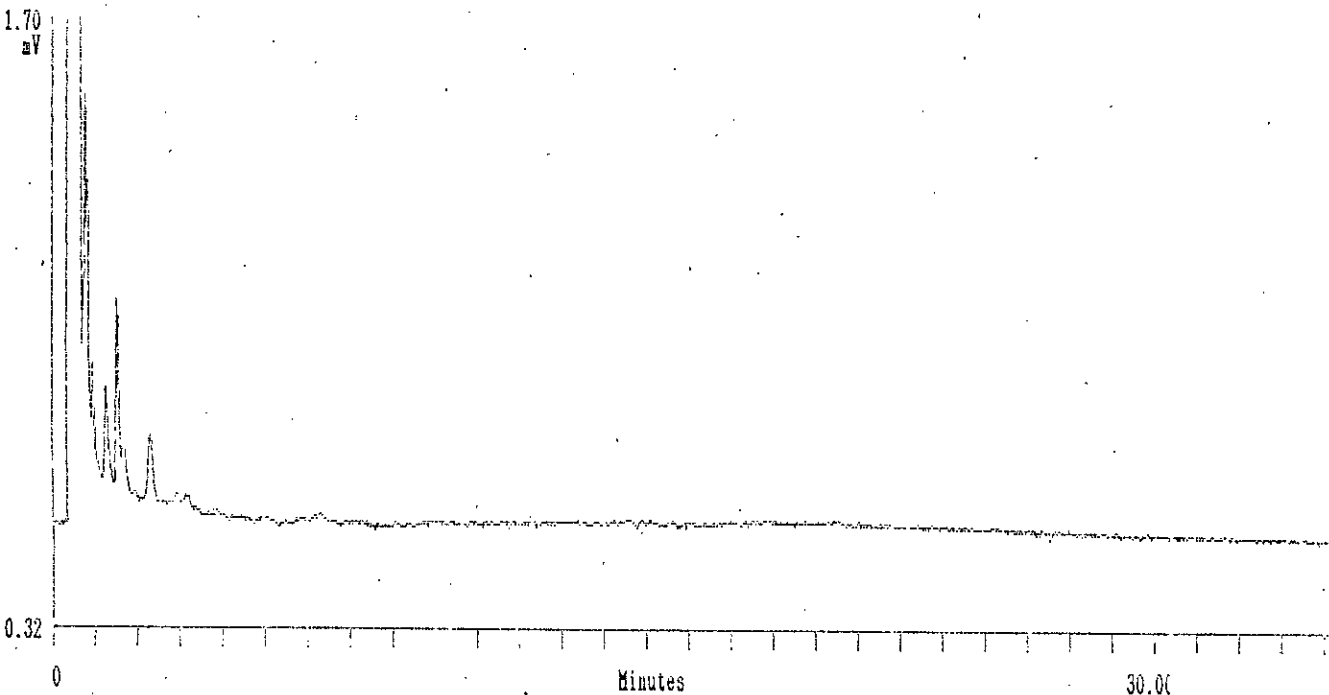
PEG 20 M 6 % + KOH 2 %

CHROMATE PC DATA SYSTEM

Date : 15/6/1993 Time : 10: 12:26
 Channel : 1 Sample Type : N/A
 Run Number 1 of 1 Sample Name : acide gras
 Comment : N/A

Date Acquired: 13/6/1993
 Data File : C:\DATA\13p
 Chan1 Desc. :

Time Acquired: 15: 35:16
 Method File : NONE
 Chan2 Desc. :



Integration Results for Channel 1

PK #	Ret. Time	Height	Height %	Area	Area %	Modified Response	Response Ratio	Soln. Conc. (N/A)	Quantify	Derived Result	Component Name
1	0.392	32406	76.73	498119	89.65	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	0.633	8371	19.82	37147	6.69	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
3	0.775	665	1.57	9337	1.68	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
4	0.975	218	0.52	2758	0.50	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
5	1.267	182	0.43	2809	0.51	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
6	1.533	299	0.71	4170	0.75	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
7	2.300	91	0.21	1298	0.23	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
		100.00		100.00							

Total Height : 42232
 Total Area : 555639

Chromatogramme de l'extrait de cuisson (échantillon de BEJAIA) estérifié, sur colonne classique

PEG 20 M 6 % + KOH 2 %