

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Mémoire de Master

Département : Génie des procédés

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

THEME

Extraction et valorisation de la lanoline

Etude de sa composition et sa caractérisation

Physico-chimique

Présenté par :

Maouche Asma

Belkif Imane

Soutenu le : 18/07/2019

Devant le Jury:

AKSAS Hamouche.

Président

M.C. à l'Université de Boumerdes.

HACHEMI Messaoud

Promoteur

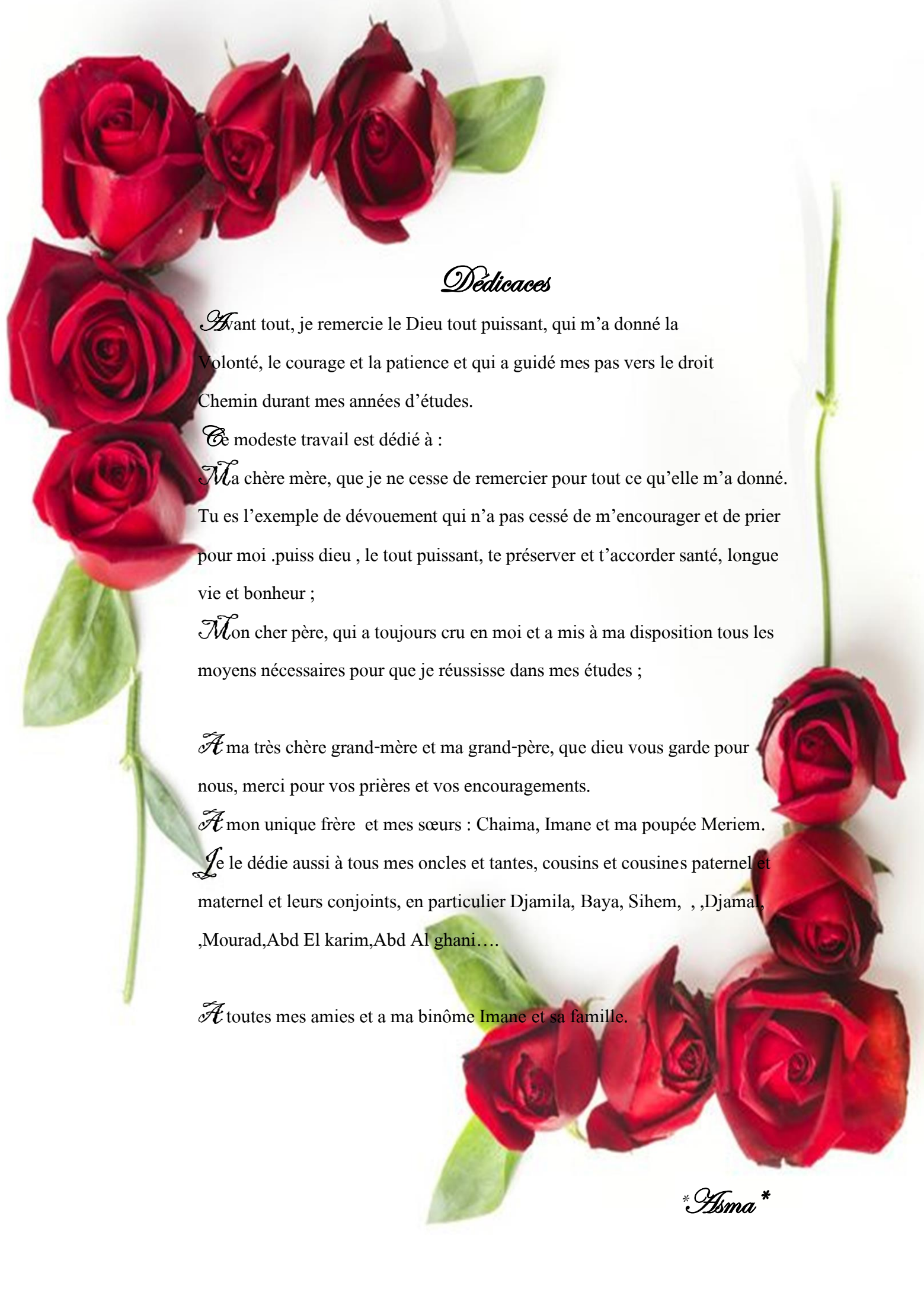
Pr. à l'Université de Boumerdes

SMAILI Salma.

Examinatrice

M.A.A à l'Université de Boumerdes.

Promotion 2018/2019

A decorative border of red roses with green leaves frames the text on the left and bottom sides of the page.

Dédicaces

*A*vant tout, je remercie le Dieu tout puissant, qui m'a donné la Volonté, le courage et la patience et qui a guidé mes pas vers le droit Chemin durant mes années d'études.

Ce modeste travail est dédié à :

*M*a chère mère, que je ne cesse de remercier pour tout ce qu'elle m'a donné. Tu es l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi .puiss dieu , le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur ;

*M*on cher père, qui a toujours cru en moi et a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour que je réussisse dans mes études ;

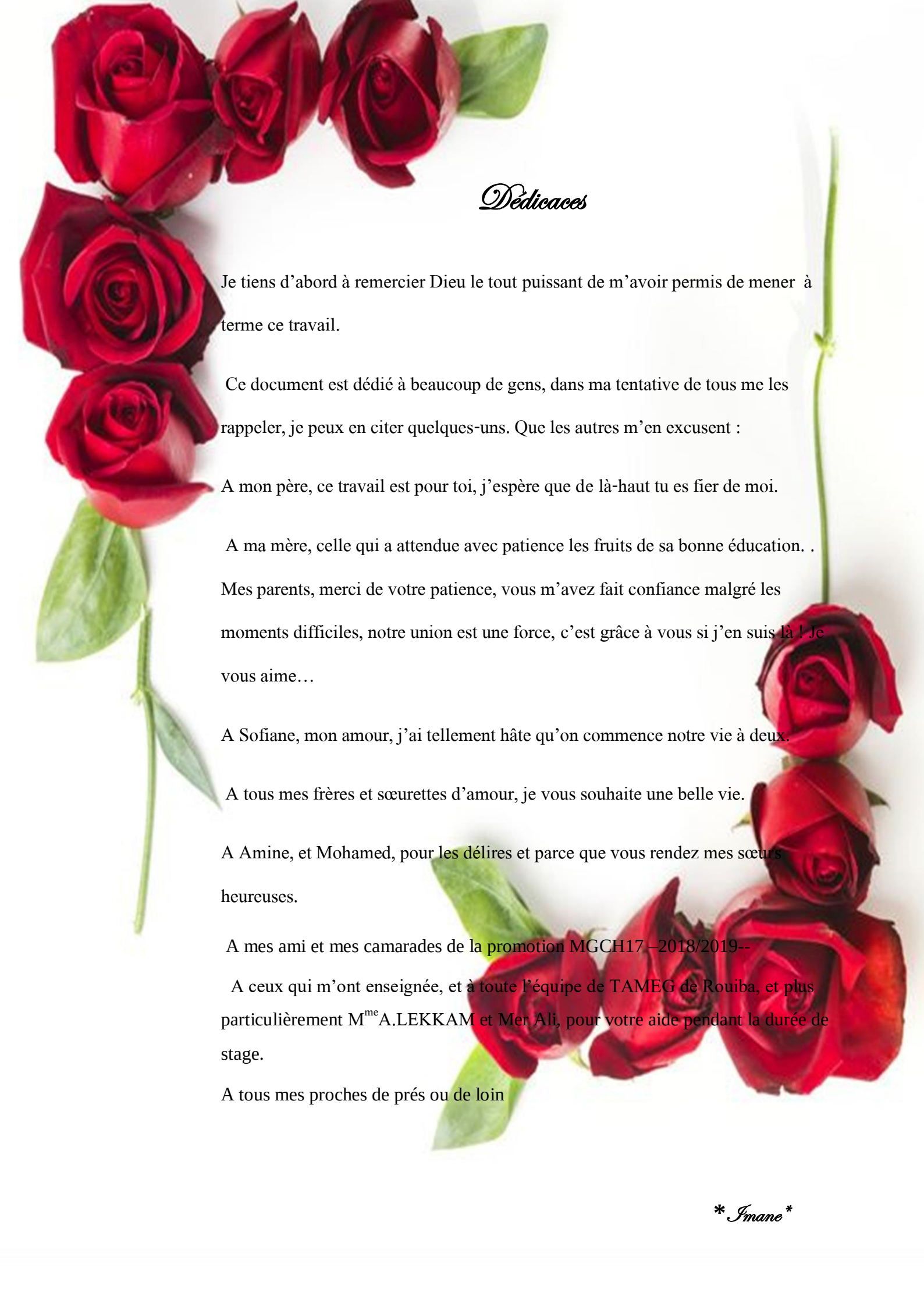
A ma très chère grand-mère et ma grand-père, que dieu vous garde pour nous, merci pour vos prières et vos encouragements.

A mon unique frère et mes sœurs : Chaima, Imane et ma poupée Meriem.

*L*e le dédie aussi à tous mes oncles et tantes, cousins et cousines paternel et maternel et leurs conjoints, en particulier Djamila, Baya, Sihem, , Djamal, Mourad, Abd El karim, Abd Al ghani....

A toutes mes amies et a ma binôme Imane et sa famille.

** Asma **



Dédicaces

Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir permis de mener à terme ce travail.

Ce document est dédié à beaucoup de gens, dans ma tentative de tous me les rappeler, je peux en citer quelques-uns. Que les autres m'en excusent :

A mon père, ce travail est pour toi, j'espère que de là-haut tu es fier de moi.

A ma mère, celle qui a attendue avec patience les fruits de sa bonne éducation. .

Mes parents, merci de votre patience, vous m'avez fait confiance malgré les moments difficiles, notre union est une force, c'est grâce à vous si j'en suis là ! Je vous aime...

A Sofiane, mon amour, j'ai tellement hâte qu'on commence notre vie à deux.

A tous mes frères et sœurs d'amour, je vous souhaite une belle vie.

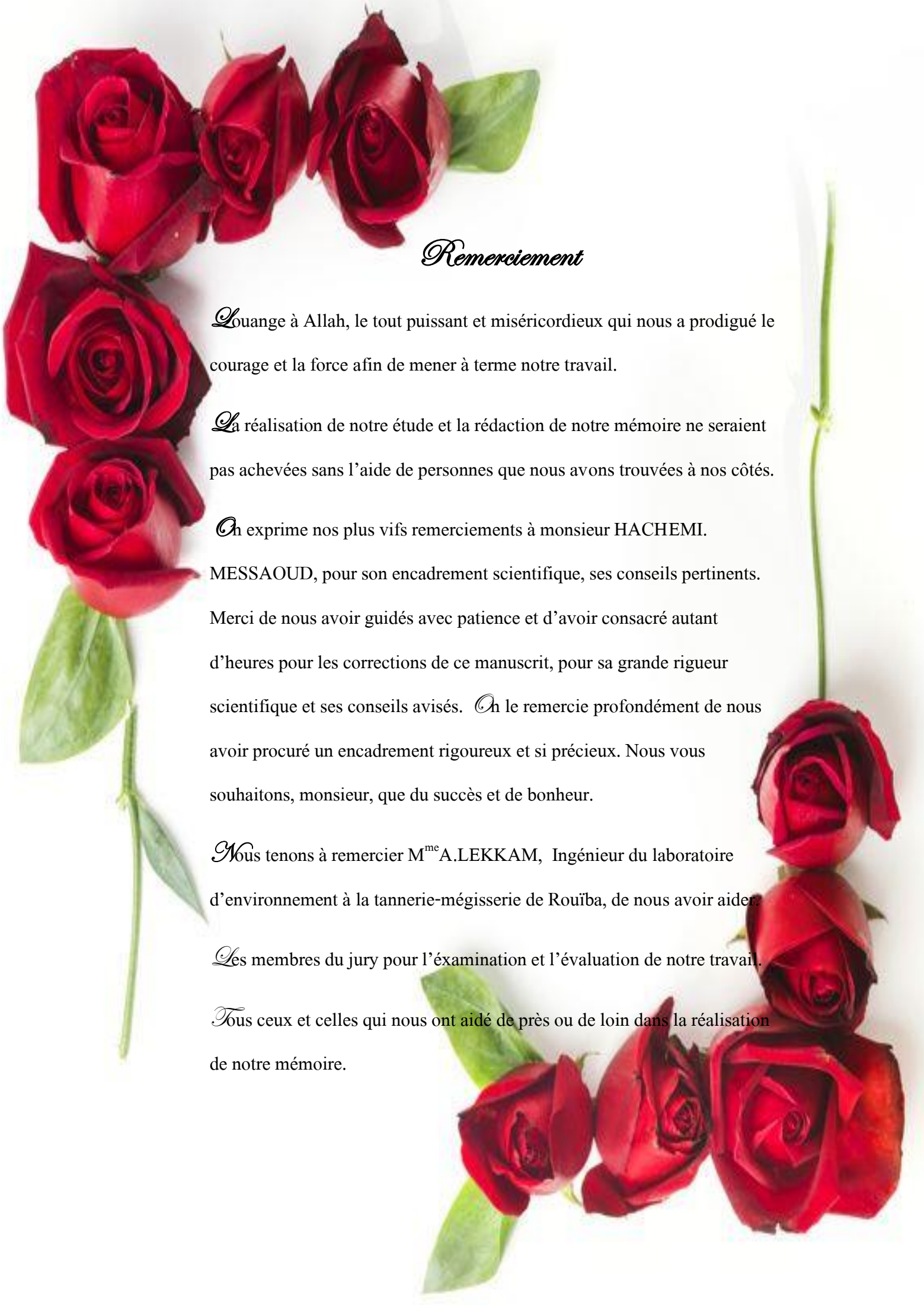
A Amine, et Mohamed, pour les délires et parce que vous rendez mes sœurs heureuses.

A mes ami et mes camarades de la promotion MGCH17 –2018/2019--

A ceux qui m'ont enseignée, et à toute l'équipe de TAMEG de Rouiba, et plus particulièrement M^{me} A.LEKKAM et Mer Ali, pour votre aide pendant la durée de stage.

A tous mes proches de près ou de loin

** Imane **



Remerciement

*L*ouange à Allah, le tout puissant et miséricordieux qui nous a prodigué le courage et la force afin de mener à terme notre travail.

*L*a réalisation de notre étude et la rédaction de notre mémoire ne seraient pas achevées sans l'aide de personnes que nous avons trouvées à nos côtés.

*O*n exprime nos plus vifs remerciements à monsieur HACHEMI. MESSAOUD, pour son encadrement scientifique, ses conseils pertinents. Merci de nous avoir guidés avec patience et d'avoir consacré autant d'heures pour les corrections de ce manuscrit, pour sa grande rigueur scientifique et ses conseils avisés. *O*n le remercie profondément de nous avoir procuré un encadrement rigoureux et si précieux. Nous vous souhaitons, monsieur, que du succès et de bonheur.

*N*ous tenons à remercier M^{me} A.LEKKAM, Ingénieur du laboratoire d'environnement à la tannerie-mégisserie de Rouïba, de nous avoir aidés.

*L*es membres du jury pour l'examen et l'évaluation de notre travail.

*T*ous ceux et celles qui nous ont aidés de près ou de loin dans la réalisation de notre mémoire.

Résumé

La valorisation des rejets industriels est l'une des issues clés pour la diminution de la pollution à laquelle l'Homme est confronté. L'apport d'une telle solution a également des perspectives économiques certaines.

Notre travail concerne la valorisation d'un des effluents de la mégisserie à savoir les lessives de lavage de la laine qui sont rejetées quotidiennement dans la nature sans aucun traitement. Par conséquent, une quantité considérable de graisse de laine est jetée, ce qui représente une perte économique sérieuse et une nuisance certaine pour l'environnement. Cette matière (lanoline), totalement importée, est à usage très répandu notamment en cosmétique et en pharmacie, ce qui nous a incité à étudier de près l'impact économique et écologique du sujet.

Nous avons, à cet égard, procédé successivement à la récupération de cette substance, à sa caractérisation à l'état brut, ensuite à sa purification et sa caractérisation à l'état pur.

Summary

Economical and ecological concepts are nowadays part and parcel of everyone's preoccupations and will still be in the future. The valorization of the industrial wastes is one of the keys for the reduction of pollution. The contribution of such solution also has an economical outlook Herein we present the valorization of wastewater of wool washing which contain big quantities of wool grease (lanoline). In our country these liquors are discharged into the natural medium without any treatment, so they represent an economical loss and ecological problem. We, in this respect, carried out successively the recovery of this substance, its characterization in a rough state, its purification and its characterization in a pure state.

ملخص

يعتبر استرجاع الفضلات الصناعية من اهم الحلول لمواجهة مشكل التلوث البيئي .

في دراستنا هذه ركزنا على احدى فضلات صناعة الجلود و المتمثلة في المياه القذرة الناتجة عن عملية غسل الصوف و التي ترمى يوميا دون اي معالجة تذكر اخذة معها كمية معتبرة من مادة شمعية تدعى (لانولين) موجودة طبيعيا في الصوف وهي ذات استعمال واسع خاصة في صناعة مواد التجميل و المواد الصيدلانية .

لهذا الغرض قمنا على التوالي باسترجاع هذه المادة و تعيين خصائصها في الحالة الخام ثم تصفيتها و تحليلها .

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I : LA PEAU ET LA LAINE DE MOUTON

I.1 Généralités sur l'industrie du tannage en Algérie 2

I.1.1 La tannerie mégisserie de Rouïba.....3

I.2 Généralités sur la peau 4

I.2.1 Aspect histologique.....4

I.2.1.1 L'épiderme5

I.2.1.2 Le derme6

I.2.1.3 L'hypoderme6

I.3 Présentation générale de la laine de mouton. 8

I.3.1 Les caractéristiques physiques.....9

I.3.2 les caractéristiques chimiques11

I.3.3 composition chimique de la laine11

II LES CIRES NATURELLES 12

II.1 Définition..... 12

II.2 Types des cires naturelles..... 12

II.2.1 Cires provenant de végétaux12

II.2.1.1 Cire de Carnauba.....12

II.2.1.2 Cire de Candelilla.....12

II.2.2 Cires provenant d'animaux	13
II.2.2.1 Cire d'abeille :.....	13
II.2.2.2 Cire de laine ou lanoline	13
II.3 Composition chimique des cires végétales ou animales.....	14
II.4 Caractérisation des cires naturelle	14
II.5 L'histoire de la lanoline	15
II.5.1 L'origine	15
II.5.2 La couleur	16
II.5.3 L'aspect.....	16
II.5.4 L'odeur.....	16
II.5.5 La solubilité.....	16
II.5.6 Le pouvoir dissolvant	16
II.5.7 Le pH	16
II.5.8 Les dénominations	16
II.6 La composition chimique de lanoline.....	17
II.6.1 La fraction des acides gras	18
II.6.2 La fraction des insaponifiables.....	20
II.6.2.1 Les principaux constituants de l' insaponifiable	20
➤ les hydrocarbures.....	20
➤ les alcools gras	20
II.7 Les inconvénients de lanoline	25
II.8 L'utilisation de la lanoline :	26
II.8.1 Le domaine médical.....	26
II.8.2 Le domaine cosmétique	26
II.8.3 Le domaine industriel	26

CHAPITRE III : EXTRACTION, RAFFINAGE ET METHODES D'ANALYSE

III.1	Définitions	27
III.1.1	Intérêt de l'extraction	27
III.1.2	Les modes d'extraction de la matière grasse	27
III.1.2.1	Extraction par solvant	27
III.1.2.2	Extraction par soxhlet	29
III.1.2.3	Extraction par voix mécanique	30
III.1.2.4	Extraction par voix chimique	30
III.2	Le raffinage.....	31
III.2.1	Les étapes de raffinage	31
III.2.1.1	Le traitement acide.....	31
III.2.1.2	Neutralisation.....	32
III.2.1.3	Le lavage	32
III.2.1.4	Le séchage	32
III.2.1.5	La décoloration	33
III.3	Chromatographie, aspects généraux	33
III.3.1	Nature des phases	33
III.3.1.1	Phase fixe	33
III.3.1.2	Phase mobile.....	33
III.3.2	Principe	34
III.3.3	Chromatographie sur couche mince	34
III.3.3.1	Définition et appareillage	34
III.3.3.2	Application de la CCM	34
III.3.3.3	Adsorbants et plaques chromatographiques	35
III.3.3.4	Choix de l'éluant.....	35
III.4	Chromatographie en phase gazeuse.....	35
III.4.1	Conception d'un appareil de CPG.....	36

III.4.1.1 Introduction del'échantillon	36
III.4.1.2 Injecteur.....	37
III.4.1.3 Enceinte thermostatée	38
III.4.1.4 Les Colonnes et leurremplissage	38
III.4.1.5 Phasestationnaire	39
III.4.1.6 Ledécteur	40

CHAPITRE IV :.MATERIELS ET METHODES

IV.1 Introduction :	41
IV.2 Traitement industriel de la laine	41
IV.2.1 .Récupération de la laine à l'échelle de l'entreprise TAMEG.....	41
IV.2.1.1 La trempe	41
IV.2.1.2 L'épilage	41
IV.2.1.3 Le délainage	41
IV.2.2 Lavage de laine	42
IV.2.2.1 Le dépoussiérage	42
IV.2.2.2 Le lavage	42
IV.2.2.3 Le séchage.....	42
IV.3 Prélèvement des échantillons d'eau.....	44
IV.3.1 Analyses des eaux de lavage de la laine	44
IV.3.1.1 Mesure du Potentiel d'hydrogène pH	44
IV.3.1.2 Détermination de la teneur en matière grasse MG à chaud	44
IV.3.1.3 Détermination de la demande biochimique en oxygène DBO5	45
IV.4 l'extraction de lanoline.....	47
IV.4.1 l'extraction de lanoline à partir des lessives de lavage de la laine.....	47
IV.4.1.1 par méthode chimique.....	47
IV.4.1.2 par méthode mécanique	48
IV.4.2 Ivl'extraction de lanoline à partir de la laine brute	49
IV.4.2.1 IV.4.2.1.Extraction par solvant	49

IV.4.2.2 Extraction par soxhlet	50
IV.5 Le raffinage de lanoline	51
IV.5.1 Le traitement acide	51
IV.5.2 La neutralisation.....	51
IV.5.3 Le lavage	52
IV.5.4 Le séchage	53
IV.5.5 La décoloration	54
IV.6 Caractérisations physico-chimiques	55
IV.6.1 La densité relative	55
IV.6.2 Point de fusion	55
IV.6.3 Indice de réfraction	56
IV.6.4 Indice d'acide.....	57
IV.6.5 Indice de saponification.....	58
IV.6.6 Indice d'Ester	59
IV.6.7 Indice d'Iode	59
IV.7 Composition chimique de lanoline	61
IV.7.1 Fractionnement de l'insaponifiable de lanoline par CCM	61
IV.7.2 fractionnement des acides gras par CPG	64

CHAPITRE V: RESULTAS ET DISSCUTIONS

V.1 Les analyses des lessives de lavage de la laine	66
V.2 Rendements d'extraction de lanoline.....	67
V.3 Les caractéristiques physico-chimiques de lanoline	68
V.4 Composition chimique (teneurs en insaponifiables et en acides gras).....	70

V.5 Résultats des fractionnements de l'insaponifiable de la graisse de laine par CCM 71

V.6 Fractionnement des acides gras par CPG 76

ANNEXES 79

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE..... 81

Liste des figures

Figure I. 1 :Schéma explicatif de l'industrie du cuir	2
Figure I. 2 : Coupe de peau (D'après Geras, In Dermatology,1990):	5
Figure I. 3 :Organisation schématique de la structure de l'épiderme.....	6
Figure I. 4 :Coupe de peau (D'après Geras, In Dermatology,1990):.	7
Figure I. 5 :Schéma d'une coupe de peau (Aurélien, R., 2012).....	8
Figure III. 1 : Schéma d'un appareil de SoxhLe Soxhlet permet:.....	30
Figure III. 2 :La constitution d'un appareil CPG.	36
Figure IV. 1 :.schéma technologique de la station de lavage de la laine au niveau de TAMEG.	43
Figure IV. 2 : PH-mètre.	44
Figure IV. 3 :.résultats de la teneur en matière grasse.....	45
Figure IV. 4 :.DBO-mètre.....	46
Figure IV. 5 :.schéma de principe d'extraction de lanoline par méthode chimique.	47
Figure IV. 6 :.Schéma de principe d'extraction par méthode mécanique	48
Figure IV. 7 :.Schéma de principe de l'extraction de lanoline à partir de la laine brute.	49
Figure IV. 8 :.montage de l'extraction de lanoline à partir de la laine brute par soxhlet.	50
Figure IV. 9 : Lanoline avant raffinage. /Figure IV. 10 :.Lanoline après raffinage.	54
Figure IV. 11 :.pycnomètre.....	55
Figure IV. 12 : Banc kofler.	56
Figure IV. 13 :réfractomètre.	57
Figure IV. 14 : résultats de l'indice d'acide.....	58
Figure IV. 15 :.résultats de l'indice de saponification.....	59
Figure IV. 16 : résultats de l'indice d'iode.	61

Figure.V. 1 : Histogramme des analyses des lessives de lavage de laine.....	66
Figure.V. 2 : Histogramme de la comparaison entre les rendements des différentes méthodes d'extraction.	67
Figure.V. 3 : Histogramme des valeurs des caractéristiques physico-chimique de la lanoline avant et après le raffinage.	69
Figure.V. 4 : Histogramme les teneurs des fractions de lanoline avant et après leraffinage.	71
Figure.V. 5 : CCM de l'insaponifiable et différente fraction de R _F révélé par l'iode -1ere plaque-.	72
Figure.V. 6 : CCM de l'insaponifiable et différente fraction observée sous la lampe UV -1ere plaque-.	72
Figure.V. 7 : CCM de l'insaponifiable et différente fraction de R _F révélé par l'iode-2eme plaque-.	73
Figure.V. 8 : CCM de l'insaponifiable et différente fraction observé sous la lampe UV 2eme plaque-.	74
Figure.V. 9 : CCM de la fraction savonneuse et différents fractions de R _F révélé par l'iode-3eme plaque-.	75
Figure.V. 10 : CCM de la fraction savonneuse et différents fractions de R _F observé sous la lampe UV -3eme plaque-.	75
Figure.V. 11 : Chromatogramme obtenu par analyse CPG des acides gras de la lanoline.	77

Liste des tableaux

Tableau.II. 1 :Tableau de solubilité de la lanoline.	16
Tableau.II. 2 : composition chimique de lanoline (en % de la cire).....	17
Tableau.II. 3 :Nature de la chaîne carbonée de la lanoline (en % de chaque constituant).	18
Tableau III. 1 Avantages et inconvénients de quelques solvants d'extraction.	28
Tableau.V. 1 : tableau des résultats d'analyses des lessives de lavage de la laine.	66
Tableau.V. 2 : tableau des rendements des extractions de lanoline.	67
Tableau.V. 3 : tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques de lanoline brute et raffiné.....	68
Tableau.V. 4 : résultats de la composition chimique de lanoline avant et après le raffinage. ..	70
Tableau.V. 5 : R_F des différents constituant de l'insaponifiable des cire naturelle donne par la bibliographie	72
Tableau.V. 6 : Récapitulatifs des temps de rétention –1 ^{er} plaque—	73
Tableau.V. 7 : R_F des différents constituant de l'insaponifiable des cire naturelle donne par la bibliographie	74
Tableau.V. 8 : Récapitulatifs des temps de rétention –2eme plaque—.....	74
Tableau.V. 9 : R_F des différents constituant de saponifiable donne par la bibliographie.	75
Tableau.V. 10récapitulatifs des temps de rétention –3eme plaque—	76
Tableau.V. 11Quelque acides gras détectés dans la lanoline.....	76

Introduction générale

Au niveau des mégisseries, la laine constitue un sous produit ayant une valeur commerciale certaine car elle représente une matière naturelle essentielle pour l'industrie textile.

Avant sa mise sur le marché, le mégissier procède à son lavage afin d'éliminer toutes les matières indésirables qu'elle contient à l'état brut, environ 30 à 80 % de matières étrangères (éléments terreux, excréments, résidus salins, matières grasses, impuretés végétales telles que les gratterons).

Le thème qui nous concerne traite essentiellement un des éléments inhérents à ces impuretés à savoir la lanoline. Cette matière grasse, naturellement présente sur la laine qui assure la lubrification et la protection des fibres, est éliminée au cours des opérations de lavage, pourtant très recherchée dans divers secteurs, notamment l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Cette matière est entraînée dans les lessives de lavage et jetée aveuglement dans la nature par nos mégissiers, conduisant ainsi à une nuisance certaine pour l'environnement à côté des autres rejets (solides, liquides) de cette industrie très polluante induisant une perte économique considérable sachant qu'elle est totalement importée.

A travers ce travail nous allons étudier le traitement des eaux résiduaires de tanneries de Rouiba (TAMEG), issues de lavage industriel de la laine. L'objectif principal est de valoriser ces eaux pour la récupération de cette matière contenue dans les rejets de cette industrie en appliquant les technologies propres (recyclage de l'eau, valorisation des polluants et protection de l'environnement) -où l'Algérie accuse un retard considérable. Différentes méthodes d'extraction seront appliquées sur ces eaux, suivies par une purification par raffinage alcalin, ensuite définir leurs caractéristiques physico-chimiques, et une estimation de leur composition par la chromatographie sur couche mince CCM, et en phase gazeuse CPG.

Nous avons commencé notre travail par une étude théorique, dans le premier chapitre nous allons présenter des généralités sur la peau, la connaissance de l'origine de la matière présente à savon la laine.

Le deuxième chapitre résume les informations essentielles sur les cires (végétale et animale), la composition chimique de la lanoline, et leur utilisation aux industries.

Dans le troisième chapitre, les différentes techniques d'extraction de la matière grasse, les étapes de raffinage, et des précisions sur les analyses qualitatives (CCM) sont abordées.

Une partie expérimentale qui porte sur:

La récupération et la caractérisation des eaux de lavage, les différentes méthodes d'extraction de la lanoline brute et leur raffinage, les caractéristiques physico-chimiques de la lanoline brute et raffinée, et la détermination de leur composition par CCM et CPG. Enfin les résultats et la discussion de notre partie pratique sont présentés dans le document.

I la peau et la laine de mouton

I.1 Généralités sur l'industrie du tannage en Algérie

Le tannage est la transformation des peaux d'animaux abattus en matières durables et utiles, principalement le cuir. Cette transformation nécessite l'application de plusieurs opérations successives qui consomment et utilisent d'énormes quantités d'eaux et de produits chimiques.

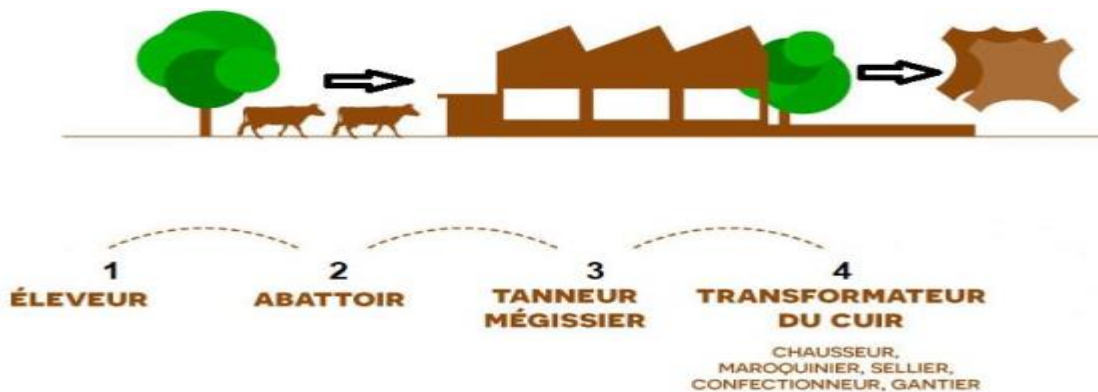


Figure I. 1 :Schéma explicatif de l'industrie du cuir

En 2006, la production du cuir dans le monde est de 1933.173 million m² où l'Algérie s'est classée à la 28ème place des 30 pays producteurs avec 8.5 millions de m² (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2013).

Selon la FAO, en 2012 la production de peaux animales en Algérie a été comme suit: Peaux bovines : 0.7 million pièces (0.5 million pièces en 1993).

Peaux ovines : 10.7 million pièces (10.5 million pièces en 1993).

Peaux caprines : 1.5 million pièces (0.8 million pièces en 1993).

L'Algérie compte 9 unités de tannerie (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre, 2000). Parmi ces unités on peut citer :

- Unité de Djelfa (THP-Spa) : depuis 1973.
- Unité de Rouïba (TAMEG-Spa) : depuis 1966.
- Unité de Jijel (TAJ-Spa) : depuis 1967.
- Unité de Batna (MEGA-SPA) : depuis 1998(c'est MEGA qui remplace l'ancienne tannerie ENIPEC). [1]
- Unité de Ain témouchent (Tafna, spa) : depuis 01/01/1967.

I.1.1 La tannerie mégisserie de Rouïba

Pour le développement des industries de l'ENIPEC, la mégisserie de Rouïba a été construite en 1966 dans le cadre des accords Algéro-Yougoslave sous la dénomination S.N.T.AL -Société nationale des tanneries Algériennes.

Au début de ses activités, elle assurait la mégisserie et la tannerie donc toute la transformation des cuirs bovins, ovins et caprins.

Parmi les produits fabriqués, nous trouvons :

- Le cuir bovin;
- Vachette pleine fleur;
- Vachette rectifiée, lisse et grainée et tous les cuirs tannés au chrome, tel que le « Nubuck » et le velours.
- Les peaux caprines : subissent tous ces types de finissage, le type de peau <« Filali » sert à la reliure et autres utilisations.
- La peau ovine : après les différents traitements, le type « Nappa » sert à la fabrication de vêtements.

A partir de 1967, la société « S.N.T.AL » s'est spécialisée dans le traitement de peaux ovine» et traitait pour la commande de peaux caprines.

En 1974, elle abandonne le traitement des peaux de caprin au profit de la mégisserie de Batna. Elle se consacre au traitement des seules peaux d'ovins pour passer à 10 000 pièces par jour notamment dans le cadre de l'exportation wet bleu.

En 1985, la restructuration de la SONIPEC a donné quatre entreprises (ENIPEC, EMAC, EN-DISTRICH et ENEDIM).

Suite au décret relatif à l'autonomie des entreprises, l'unité de Rouïba est souscrite sous la dénomination TAMEG (Tannerie Mégisserie) dotée d'un capital social de 1.000.000,00 D.A, l'activité principale de la « TAMEG S.P.A » est la fabrication des cuirs ovins qui sont destinés à l'exportation « Wet bleu » et des cuirs finis destinés au marché local.

L'entreprise nationale de peaux et des cuirs est située à 25 km à l'est d'Alger centre et à 1km de la ville de Rouïba.

Présentation de TAMEG :

TAMEG occupe un terrain d'implantation d'une superficie de 12 Ha. La surface non couverte est de 30%. L'unité travaille en deux équipes avec un effectif de 131 personnes réparties comme suit:

Direction générale 5 personnes.

- Personnel 2 personnes.
- Comptabilité 3 personnes.
- Commercial 6 personnes.
- Laboratoire 1 personne.
- Hygiène et sécurité 22 personnes.
- Maintenance 20 personnes.
- Ordonnancement 2 personnes.
- Production 67 personnes.
- Formation 3 personnes.

I.2 Généralités sur la peau

La peau est la principale barrière entre le corps et le milieu extérieur. Elle va ainsi prévenir les entrées des micro-organismes mais aussi limiter fortement les pertes en eau.

C'est un organe flexible et élastique, permettant ainsi les déformations et ne limitant donc pas le mouvement de l'organisme. La peau joue aussi de nombreux autres rôles, que ce soit dans la thermorégulation, la perception sensorielle, la participation à la synthèse de vitamine D3 ou encore la fonction sécrétoire avec les glandes sébacées et sudoripares.

La peau représente environ 2m² de surface et 15% du poids corporel.

C'est un organe complexe ayant 4 fonctions essentielles : une fonction de protection, une fonction de sensibilité, une fonction métabolique et une fonction de thermorégulation.[2]

I.2.1 Aspect histologique

L'examen microscopique d'une coupe transversale d'une peau de mammifère permet de distinguer les parties suivantes :

- L'épiderme .
- Le derme.
- L'hypoderme.
- Les productions épidermiques.

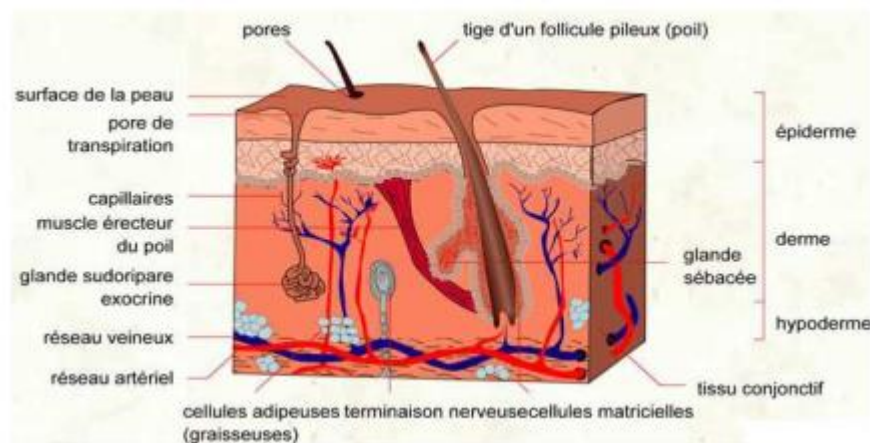


Figure I. 2 : Coupe de peau (D'après Geras, In Dermatology, 1990):

I.2.1.1 L'épiderme

L'épiderme est un épithélium pluristratifié kératinisé forme la couche extérieure de la peau, son épaisseur varie de 40 μm à 1 à 6 mm selon sa localisation anatomique. Les kératinocytes constituent 90 à 95 % de la population épidermique. Les autres cellules présentes sont des cellules de Langerhans, des mélanocytes et des cellules de Merkel. Les kératinocytes prolifèrent dans l'assise basale puis se différencient progressivement pour former les différentes couches de l'épiderme en migrant depuis la profondeur vers la surface où elles desquament.

L'épiderme est composé de plusieurs couches cellulaires :

- La couche basale est constituée de kératinocytes à large noyau cylindriques ou cubiques, en division.
- La couche spinieuse est composée de 5 à 15 assises de kératinocytes volumineux et polygonaux.
- La couche granuleuse comporte 1 à 3 assises de kératinocytes aplatis et fusiformes disposés parallèlement à la surface cutanée. Ils contiennent des grains de kératoyaline (granulations basophiles), c'est-à-dire un assemblage de protéines riches en histidine et de filaments de kératine.
- La couche cornée est la couche la plus superficielle de l'épiderme. Elle est composée de 5 à 10 assises kératinocytaires anucléées et aplaties dénommées les cornéocytes. Le cycle de différenciation depuis les kératinocytes basaux jusqu'à la desquamation se déroule en 21 jours.

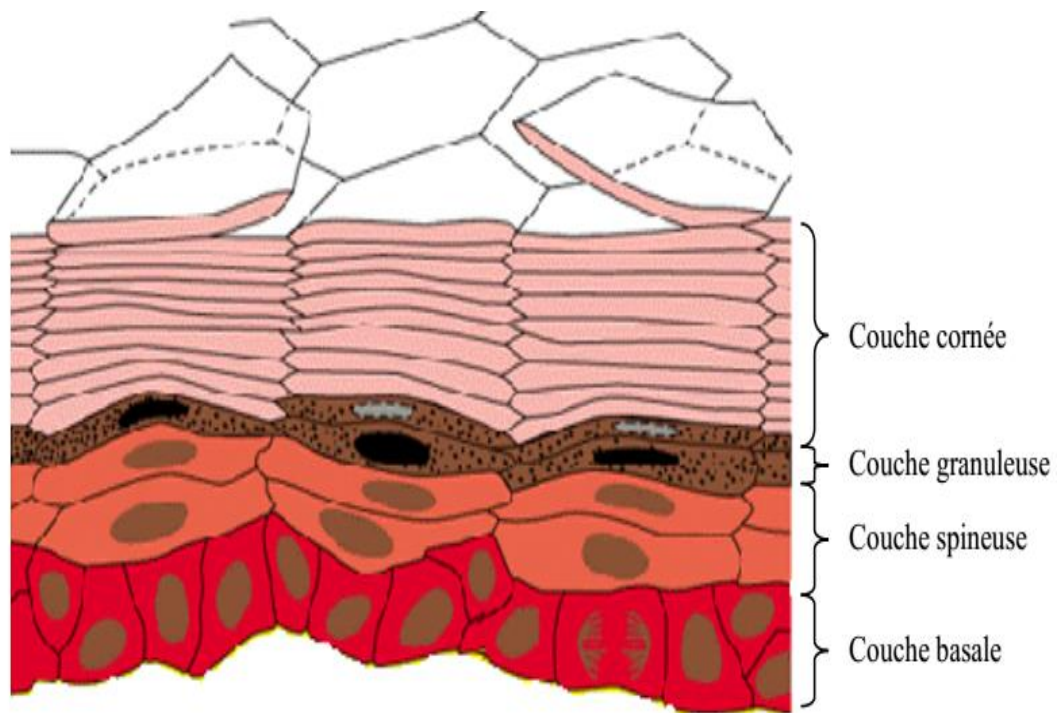


Figure I. 3 :Organisation schématique de la structure de l'épiderme

I.2.1.2 Le derme

Le derme constitue la plus grande partie de la peau, (il occupe 85% de l'épaisseur totale de la peau), c'est la partie noble qui forme la couche intermédiaire de cellules vivantes. Il est sous forme de tissu fibreux renfermant principalement du collagène et des fibres élastiques qui assurent à la peau sa résistance et son élasticité. Il peut être réparti en deux sous-couches, la fleur et la chair.

I.2.1.3 L'hypoderme

L'hypoderme est un tissu graisseux vascularisé composé de lobules adipeux contenant des adipocytes. Il sert de protection thermique et mécanique.

Il sert à unir le tissu dermique à la viande, le réseau de fibres qui le constitue est généralement très lâche et chargé de graisses.

I.2.1.4. Les productions glandulaires [3]

On distingue deux types de glandes :

Les glandes sébacées.

Les glandes sudoripares.

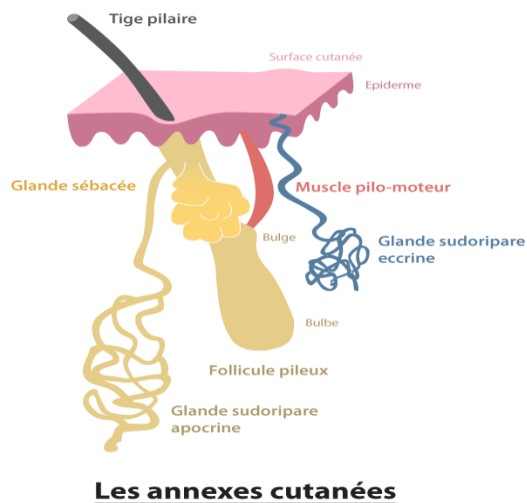


Figure I. 4 : Coupe de peau (D'après Geras, In Dermatology, 1990):.

❖ Les glandes sébacées

Ce sont des petites glandes en forme de grappes groupées par deux, peu enfoncées dans le derme et accompagnant toujours le poil.

Elles secrètent un liquide gras (le sébum) appelé suintine chez les ovins destiné à lubrifier le poil.

❖ Les glandes sudoripares

Les glandes sudoripares ont la forme d'un petit creux fermé à une extrémité, ramassé sur lui-même dans la partie profonde et débouchant à la surface de la peau par un pore.

Elle secrète la sueur, liquide très riche en eau, renfermant des sels minéraux et de l'urée analogue diluée.

Les glandes sudoripares apocrines vont sécréter un liquide lipidique et protéique visqueux. Les lipides seront hydrolysés en surface par les bactéries de la flore résidente et les acides gras alors synthétisés seront odorants.

On dit que l'odeur qu'ils dégagent serait propre à chaque individu.

Cette glande, comme la glande sébacée, est dite exocrine car elle déverse ses Produits de sécrétion à la surface de la peau. C'est également une glande apocrine car son produit de sécrétion est expulsé avec une partie de la cellule qui le contient. [2, 3, 5, 6, 7]

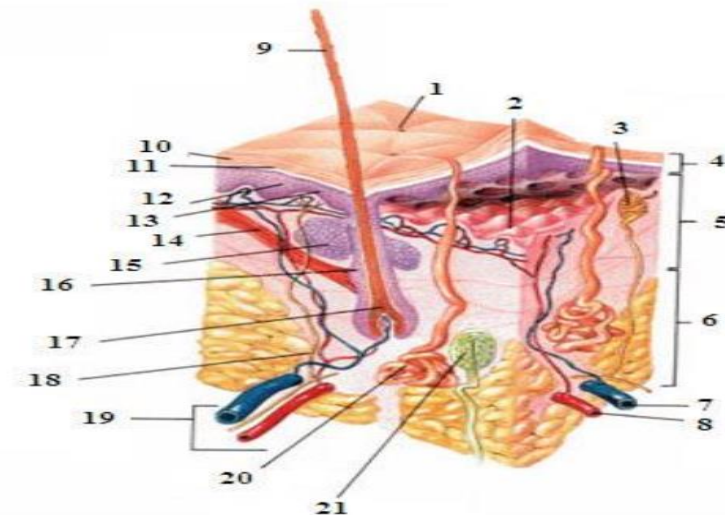


Figure I. 5 :Schéma d'une coupe de peau (Aurélien, R., 2012).

1- pore de transpiration ; 2- jonction dermo-épidermique ; 3- terminaison nerveuse ;
 4- épiderme ; 5- derme ; 6- hypoderme ; 7- veine ; 8- artère ; 9- poil ; 10- cornée ; 11- couche pigmentée ; 12- kératinocytes ; 13- mélanocytes ;
 14- muscle érecteur du poil ; 15- glande sébacée ; 16- follicule pileux, 17- bulbe ; 18- nerf ; 19- système lymphatique et vasculaire ; 20- glande sudoripare eccrine ; 21- corpuscule de pacini.

I.3 Présentation générale de la laine de mouton. [4]

La laine de mouton est formée des poils du mouton qui sont des fibres principalement constituées de kératine.

L'utilisation industrielle ou artisanale de la laine de mouton concerne celle des moutons d'élevage qui en sont enveloppés d'une abondante toison. En revanche, les moutons sauvages ont le poil ras et une mince sous-couche de laine que l'on ne peut pas exploiter. La laine du mouton d'élevage boucle, et cette caractéristique, sans doute apparue au hasard d'une mutation du mouton sauvage, a poussé l'homme à s'intéresser aux moutons qui la présentait. C'est alors que le mouton d'élevage apparut aux côtés du mouton sauvage qui ne présentait pas cette caractéristique. Tandis que le mouton sauvage perd ses poils au printemps, le mouton d'élevage conserve sa toison toute l'année et il faut l'intervention de l'homme pour la lui enlever. Suivant son degré de pureté, la laine issue de la tonte du mouton, présente plusieurs labels de qualité :

- le label « Woolmark » est attribué à la laine en provenance de moutons sains et vivants, sans aucun mélange à d'autres produits.
- le label « pure laine vierge » concerne la laine à laquelle on a ajouté 0,3% d'autres fibres.

- le label « laine vierge » correspond à un mélange de 7% avec d'autres fibres.
toutes les appellations du type « 100% laine, 100% pure laine, etc. » correspondent à de la laine de qualité inférieure ou issue d'un recyclage.

I.3.1 Les caractéristiques physiques

Densité de la laine : 20 kg/m³.

- C'est un très bon isolant thermique (les fibres renferment jusqu'à 80% d'air, en poids et présente une très bonne tenue au feu : en effet, la laine pure brûle sans flamme à partir de 560°C sans dégager de vapeurs toxiques, en dégageant une odeur de corne brûlée, elle laisse un résidu charbonneux et s'éteint d'elle-même dès que la source de chaleur disparaît (on dit qu'elle est auto-extinguible), et donc s'oppose à la propagation des flammes. Ces deux propriétés font que la laine pure est employée dans les constructions immobilières tant pour l'isolation thermique que la sécurité incendie. Sous l'action d'un fer à repasser pas très chaud posé directement sur le lainage, la laine acquiert un brillant nommé lustre. Si le fer est chaud, la laine jaunit ou rougit. Conductivité thermique de la laine pure : 0,035 W/m/K, un peu moins bon isolant donc que le liège (0,032 W/m/K), mais meilleur que la laine de roche (0,040 W/m/K). Pour une même performance en isolation, 200 mm d'épaisseur de laine de mouton équivaut à 250 mm de laine minérale (laine de roche, laine de verre...).
- La laine pure est très fortement hygroscopique. Cela signifie qu'elle peut absorber et relâcher l'eau à hauteur de 33% de son poids (c'est-à-dire 1 kg de laine absorbe jusqu'à 330 millilitres d'eau), autrement dit, dans les limites de cette proportion, les fibres ne se transforment pas par une liaison chimique avec l'eau qu'elles ont rencontrée : elles conservent leur propriété d'isolant et ne se mouillent pas. Jointe à la propriété d'isolant thermique, cette propriété d'hygroscopie fait de la laine un bon régulateur climatique de l'habitat. De ce fait, la laine ne moisit pratiquement jamais et forme un écran anti-moisissure pour les zones qu'elles recouvrent vis-à-vis de l'air ambiant. En outre, lorsque la laine absorbe l'humidité elle cède de la chaleur : ceci explique pourquoi les vêtements en laine tiennent chaud lorsque l'humidité ambiante change.
- Les fibres de laine ont un diamètre de 20 à 80 microns, et une longueur pouvant aller jusqu'à 20 cm. Elles sont recouvertes d'écaille, et possèdent une écorce (la cuticule) dans laquelle se trouve un canal.

- Dans le sens de la traction, la laine s'étire facilement, (les fibres peuvent s'allonger jusqu'à 30% de leur longueur initiale sans se rompre) mais reprend difficilement sa forme d'origine. C'est pourquoi les tissus en pure laine se déforment. Pour redonner de l'élasticité en traction à la laine, les fabricants la mélangent avec des fibres de soutien en polyester. Or celles-ci sont mélangées à chaud avec les fibres de laine, en formant une gangue autour d'elles, ce qui a pour effet d'altérer considérablement les propriétés physiques précédentes. Dans le sens de la torsion, en revanche, les fibres peuvent être tordues, tournées, vrillées et reprendre ensuite leur forme.
- De par sa structure moléculaire, la fibre de laine se décompose très difficilement sous l'action des microbes: des fibres vieilles de 3000 ans sont souvent trouvées lors des fouilles archéologiques.
- La laine reste facilement propre: en effet, c'est un faible générateur d'électricité statique donc elle ne retient pas la poussière et se salit peu.
- La laine a un pouvoir feutrant : cette propriété, due à la présence des écailles, lui permet de se prendre en masse quand on la soumet à l'humidité, à la chaleur, à la pression. La cause est que les écailles s'accrochent entre elles et les poils s'agglomèrent pour former un tissu dur et épais : le feutre. La résistance de la laine diminue si on la plonge dans un bain d'eau bouillante, la laine se rétrécit et durcit. C'est pourquoi les vêtements en laine doivent toujours être lavés à l'eau froide
- Lorsque la laine est employée comme matelas d'isolation dans les habitats, elle repousse les fourmis et les souris contrairement à bon nombre d'autres isolants. En effet, les fourmis ont d'énormes difficultés pour se déplacer dans la laine à cause de ses structures rugueuses; quant à la souris, elle a besoin de se déplacer entre deux ouvertures, or la laine a tendance à se déformer et à obstruer les galeries à cause de ses propriétés mécaniques.

En revanche, vis-à-vis des mites, la laine n'offre aucune résistance : la mite se nourrit de la kératine de la laine, il faut donc un traitement spécial de la laine utilisée comme isolant pour combattre la mite.

I.3.2 les caractéristiques chimiques

- Le constituant principal de la laine est la kératine, molécule complexe constituée d'acides aminés.
- La laine est complètement désagrégée par le chlore pur, tandis qu'une solution contenant du chlore (par exemple l'eau de Javel) détruit les écailles de la laine et la rend jaune.
- La laine peut plus facilement être teinte après avoir été traitée par des acides dilués.
- L'eau oxygénée a un effet blanchissant sur la laine: en effet elle la décolore tout en préservant la fibre.

I.3.3 composition chimique de la laine

La substance de base de la laine est la kératine, substance qui traverse les pores de la peau à partir des follicules. La kératine (sous sa variété alpha) est une molécule de protéine, en structure d'hélices alpha qui s'enroulent entre elles en « superhélice » (lévogyre) reliées par des acides aminés hydrophobes.

Elle se trouve également dans les ongles et les cheveux, ainsi que les cornes et les griffes. La kératine est un albuminoïde complexe comportant plus de vingt acides aminés, les plus importants d'entre eux étant :

- La cystine: elle contient du soufre, ce qui confère à la fibre une grande élasticité et une grande résistance à la rupture. A noter que c'est le soufre de la kératine qui attire les mites ! La cystine permet la formation de ponts disulfures responsables de la rigidité de la fibre.
- L'acide glutamique: elle apporte l'affinité de la laine pour les acides faibles, contenus dans les colorants. C'est pourquoi la laine peut être teinte de toutes couleurs, à l'aide de teintures légèrement acides.

Pour ce qui concerne les graisses qui entourent la fibre, nous avons vu que leur principale composition est la lanoline : celle-ci est un mélange complexe de triterpènes, de cérides, de stérols et de leurs esters (36 acides gras et 33 alcools gras). La lanoline est très hygroscopique : elle est capable d'absorber un tiers de son poids en eau, ce qui lui confère des propriétés intéressantes en produits cosmétiques. [4]

II Les cires naturelles

II.1 Définition

Les cires sont des substances qu'on peut facilement modeler (plastiques, malléables), insolubles dans l'eau pour la plupart, solubles dans certains solvants organiques et qui sont produites par des êtres vivants (animaux ou plantes), ou qu'on peut extraire de mélanges se trouvant dans le sous-sol, ou encore qu'on peut synthétiser.[5]

II.2 Types des cires naturelles

II.2.1 Cires provenant de végétaux

Les parties aériennes des végétaux (tiges, feuilles, fruits) sont couvertes de cire en plus ou moins grande quantité suivant les plantes. les cires d'origine végétale les plus connues sont :

II.2.1.1 Cire de Carnauba

Cette cire, dont le code alimentaire est E903, dont la densité est 0,97 et qui est pratiquement insoluble dans l'eau et dans l'éthanol, provient de *Copernicia cerifera* (nom commun *Copernicia prunifera*).

C'est un solide dur et fragile présentant une cassure résineuse, de couleur brun clair à jaune pâle. Dans le commerce elle se présente en poudre ou en paillettes

La cire de carnauba résiste un peu mieux à la chaleur que la cire d'abeille ; elle fond vers 85°C.

Elle est formée d'un mélange d'esters comprenant :

- des esters gras (acides gras en C_{24} à C_{28} estérifiant des alcools gras allant de C_{30} à C_{34}).
- des esters formés à partir d'acides β -hydroxylés (C_{22} à C_{28}) et de diols (C_{24} à C_{34}).
- des esters formés à partir d'acide p.méthoxycinnamique et de diols (C_{24} à C_{34}).

Son indice d'acidité varie de 2 à 7, il s'agit donc d'une cire peu acide ; son indice d'iode est de 10 donc peu d'insaturations ; son indice de saponification varie de 78 à 95.

II.2.1.2 Cire de Candelilla

C'est un solide dur (mais moins que la cire de carnauba), de densité se situant entre 0,95 et 0,99, de couleur jaune brun plus ou moins, translucide, dont le point de fusion se situe vers

70°C. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éthanol, soluble dans l'acétone, le benzène, les essences et les huiles.

La cire de candelilla est composée :

- à 50% environ d'alcane linéaires à longue chaîne (C_{29} à C_{33}) dont le nombre de carbones est impair.
- à 20% environ d'esters d'acides gras et d'alcools gras (C_{28} à C_{34}).
- d'acides gras libres,
- d'alcools gras libres,
- de stérols,
- de résines.

Son indice d'acidité est entre 12 et 15 ; son indice d'iode entre 30 et 35 ; son indice de saponification entre 50 et 65.

II.2.2 Cires provenant d'animaux

II.2.2.1 Cire d'abeille :

La cire d'abeille est un solide initialement blanc mais qui se colore progressivement en brun sous l'effet des pigments de plusieurs substances dont le pollen ; cette cire fond vers 65°C et sa densité est 0,96 ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol à chaud, le chloroforme et le benzène.

La cire d'abeille est composée :

- d'environ 71% d'esters dont 44% de monoesters (d'acide gras et d'alcool gras), 12% d'hydroxyesters, 14% de di et triesters et 1% d'esters de stérols.
- d'environ 15% d'hydrocarbures linéaires à longue chaîne,
- d'environ 13% d'acides libres
- d'environ 1% d'alcools libres

II.2.2.2 Cire de laine ou lanoline

La cire de laine ou suintine est une sécrétion des glandes sébacées de moutons qui imprègne les poils assurant elle est extrait par centrifugation des eaux de lavage de la laine brute elle se présente sous la forme d'une cire pâteuse de couleur marron clair à marron foncé et plus ou moins malodorante la cire est ensuite raffinée au moyen d'une solution aqueuse alcaline pour éliminer les impuretés étrangères et les acides gras libres, puis blanchie, désodorisée et séchée pour donner la lanoline.

Elle présente la particularité d'être constituée principalement d'esters formés par des alcools aliphatiques plus ou moins ramifiées, des stérols et des alcools triterpéniques avec des acides gras et des acides hydroxylés plus ou moins ramifiés.[6]

II.3 Composition chimique des cires végétales ou animales [5]

Elles font partie d'un groupe de composés appelés cérides qui constituent un sous-ensemble d'un ensemble plus vaste de substances appelées lipides ; il s'agit d'esters d'acides gras et d'alcools gras.

Les acides gras naturels sont des acides carboxyliques saturés ou insaturés, à chaîne linéaire, dont les plus importants contiennent de 12 à 22 atomes de carbone en nombre pair ; l'acide palmitique (ou hexadécanoïque $C_{16}H_{32}O_2$) avec 16 carbones en est un exemple. Les alcools gras sont des alcools saturés à une seule fonction alcool, à longue chaîne carbonée (carbones en nombre pair) ; les principaux constituants des cérides sont :

- l'alcool myristique ou tétradécan-1-ol ($C_{14}H_{30}O$)



- l'alcool cétylique ou hexadécan-1-ol ($C_{16}H_{34}O$)



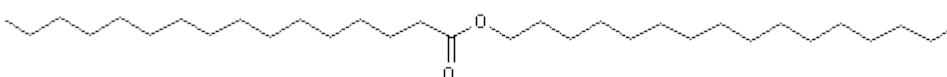
- l'alcool cérylique ou hexacosan-1-ol ($C_{26}H_{54}O$)



- l'alcool myricique ou triacontan-1-ol ($C_{30}H_{62}O$)



Un exemple de céride est le palmitate de cétyle :



II.4 Caractérisation des cires naturelle [5]

Plusieurs données caractérisent les cires naturelles et renseignent sur leur composition :

- ❖ L'indice d'acide :
 - ❖ qui traduit la quantité d'acides libres dans la cire ; c'est la masse de potasse (Hydroxyde de potassium KOH) en mg fixée à froid par 1g de cette cire. Cet indice renseigne sur l'acidité de la cire, caractère qui peut avoir une incidence sur le support qui la reçoit.
 - ❖ L'indice de saponification :

L'indice de saponification est la masse (en mg) de KOH nécessaire pour saponifier 1g du corps gras à chaud.

❖ L'indice d'ester :

La différence entre indice de saponification et indice d'acide donne l'indice d'ester qui renseigne sur l'importance des esters dans la composition de la cire.

L'indice d'iode :

il s'agit de la masse d'halogène exprimée en grammes, calculée en I_2 fixé sur les doubles liaisons de 100g de cire. Il permet de déterminer le degré d'insaturation de la cire, c'est-à-dire le nombre de doubles liaisons carbone-carbone qui existent dans les chaînes des acides gras et des alcools gras qui la composent.

II.5 L'histoire de la lanoline[7]

L'utilisation de la lanoline remonte aussi loin que 1600 avant JC, quand anciens guerriers grecs ont utilisé cette substance pour couvrir leurs tentes. Lanoline a été étalé sur la surface du linge de fournir une structure étanche à l'eau pour se reposer entre deux batailles. En l'an 60, les Discorides des médecins grecs, qui est souvent considéré comme le père de la pharmacie, de l'utilisation de la lanoline écrit à des fins de santé.

Dans les anciens textes grecs, la lanoline était connue comme oesypus. A l'époque, la collecte de lanoline est difficile et prend du temps. En 1882, un scientifique allemand nommé Otto Braun a développé une méthode de suppression de cette substance à partir de la laine à l'aide d'une centrifugeuse. Il a nommé la lanoline produit résultant sur la base des mots latins pour la laine et de l'huile.

Depuis les techniques de collecte de lanoline de Braun ont été perfectionnées dans les années 1880, la lanoline a été utilisé pour fabriquer une grande variété de produits de beauté et du domaine de la santé. Il peut être trouvé dans de nombreuses crèmes de mamelon utilisés par les mères qui allaitent et crème à raser et l'érythème fessier onguents. L'huile de crème de soin de la peau populaire de Olay est fabriqué à partir de la lanoline, comme le sont beaucoup d'autres crèmes anti-âge et antirides. La lanoline est également utilisée sur des articles en cuir tels que des gants de baseball afin de les ramollir.

II.5.1 L'origine [8]

La lanoline est une substance naturelle d'origine animale, de type cireuse purifiée et anhydre obtenue à partir de la laine de mouton (*ovis aries*). Elle provient de l'extraction du suint del'animal.

Par sa consistance huileuse, elle imprègne la laine du mouton. L'animal sécrète celle- ci à

partir de ses glandes sébacées.

II.5.2 La couleur

C'est une substance jaune citron pâle.

II.5.3 L'aspect

La lanoline est de consistance onctueuse. Fondue la graisse de laine est un liquide jaune limpide ou presque limpide.

II.5.4 L'odeur

Celle-ci n'est pas caractéristique mais pas désagréable.

II.5.5 La solubilité

Tableau.II. 1 :Tableau de solubilité de la lanoline.

Eau	Insoluble
Ethanol bouillant	Peu soluble
Chloroforme	Soluble
Ether	Soluble
Acétate d'éthyle	Soluble
Ether de pétrole	Opalescence

Toutefois, si la lanoline est insoluble dans l'eau, elle est par contre très hygroscopique. Elle est capable d'absorber deux fois son poids en eau.

II.5.6 Le pouvoir dissolvant

La lanoline a un pouvoir dissolvant vis à vis de l'iode et de l'acide salicylique.

II.5.7 Le pH

Neutre.

II.5.8 Les dénominations

Plusieurs désignations sont équivalentes à la lanoline :

- cire de laine.
- la graisse desuintpurifiée,
- woolwax
- la lanoline anhydre,
- lanolin.
- wool fat,
- la graisse de laine.

II.6 La composition chimique de lanoline

Chimiquement, la lanoline est une cire plutôt qu'une graisse. C'est un mélange d'esters, de diesters et d'hydroxyesters d'alcool à poids moléculaire élevé (69 aliphatiques de C_{12} à C_{36} et six stérols) et d'acides gras à haut poids moléculaire (approximativement 138 de C_7 à C_{41}). [9]

Tableau.II. 2 : composition chimique de lanoline (en % de la cire).

Constituant (sur brute)	teneur	Constituant (après saponification)	teneur
Acides libres	0-1	Acide gras	29-38
Esters de stérols et d'alcoolstriterpéniques.	29-44	α Hydroxyacides	11-15
Esters d'alcools aliphatiques	14-24	∞ Hydroxyacides	1-3
Monohydroxyesters de stérols, d'alcoolstriterpéniques et aliphatiques.	15-20	Poolyhydroxyacides	3-6
Alcools aliphatiques libres.	6-20	Alcools aliphatiques	5-15
Stérols et alcools triterpéniques libres.	4-5	α Diols	4-6
Di et polyhydroxyesters et diols libres.	7-9	Polyols	3-8
Dérivés d'oxydation.	2-5	Cholestéro	11-20
Hydrocarbures.	0-1	Lanostérol.	1-8
		Dihydrolanostérol	1-5
		7-Cétocholésta-3.5 diène	2-4
		3β Hydroxy-7 céto lanosta-8 ^{ème} .	1-4
		Dérivés d'oxydation	2-5
		Hydrocarbures.	0-1

La lanoline peut être séparée en deux fractions principales :

- La fraction des acides gras
- La fraction des insaponifiables.

II.6.1 La fraction des acides gras

Les acides gras de la lanoline sont constitués de quatre groupes :

Les normaux, iso, anteiso et les hydroxy acides, repartis selon les pourcentages suivants [10] :

-07% d'acides normaux.

-23% d'iso acides.

-30% d'anteiso acides.

-30% alphahydroxy acides.

-4,4 % oméga hydroxyacides.

-5,5% acides inconnus.

Tableau.II. 3 :Nature de la chaîne carbonée de la lanoline (en % de chaque constituant).[11]

chaîne	Acides gras	α Hydroxyacides	Alcools gras	1-2 alcane di
C10n	t	T	-	-
i	t	-	-	-
C11n	t	t	-	-
ni	0-1	-	-	-
C12n	t	t	t	t
1	0-1	t	t	-
C13n	t	t	-	-
ai	0-1	t	-	-
C14n	2-4	2-3	t	1
i	2-5	t	t	t
C15n	t	0-1	-	-
ai	3-10	0-1	t	t
C16n	4-5	62-71	t	2-19
i	3-11	1-2	0-1	1-2
C16 : 1	0-1	-	-	-
C17n	1	0-1	-	t
ai	3-6	0-1	t-4	t
C18n	2-4	8-13	0-1	1-4
i	4-7	-	0-1	20-28
C18 : 1	0-1	0-1	-	-
C19n	t	t	-	t

ai	4-7	t	1-3	2-5
C20n	0-1	0-1	1-3	1-5
i	4-7	t	7-18	9-12
C21n	t	t	t	t
ai	4-6	t	9-25	9-10
C22n	0-1	0-it	1-3	1-2
i	2-3	1-2	3-6	12-22
C23n	1	t	t	t
ai	2-3	t-2	2-4	4-14
C24n	2-6	t	2-9	0-1
i	2-3	0-1	3-5	3-12
C25n	t	t	0-1	t
ai	5-6	t	6-8	1-2
C26n	2-5	t	1-7	-
i	3-6	t	6-13	0-1
C27n	t	t	t	-
ai	3-6	t	9-16	t
C28n	1-2	t	0-2	-
I	2-3	t	1-7	t
C29n	t	t	-	-
ai	1-4	t	2-4	t
C30n	0-1	t	t	-
I	1-3	t	1-3	t
C31n	t	t	-	-
ai	1-4	-	0-1	-
C32n	t	-	t	-
I	0-2	-	0-1	-
C33n	-	-	-	-
ai	0-2	-	t	-
C34n	-	-	-	-
I	0-1	-	t	-
C35n	-	-	-	-
Ai	t	-	t	-

t : trace ou inférieure à 0.2% ; - : non détectable ; n : normal ; i : iso ; ai : anteiso.

II.6.2 La fraction des insaponifiables

La fraction insaponifiable d'un corps gras donné, comprend l'ensemble de ses constituants qui après hydrolyse basique (saponification) sont très peu solubles dans l'eau mais, solubles dans les solvants des graisses comme : Les hydrocarbures aliphatiques (hexane, heptane, éther de pétrole, etc.), les solvants chlorés (chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc.) les hydrocarbures aromatiques, etc.

La proportion d'insaponifiables contenus dans un corps gras dépend de l'origine biologique de ce corps gras, des traitements qu'il a pu subir ainsi que de la nature du solvant d'extraction.

Cette fraction est très importante dans les cires naturelles telles que la lanoline dont elle représente environ 50 % de son poids.

En 1951 Horn et Houger [12] ont isolé des séries homologues des molécules à poids moléculaire élevé à partir de la fraction insaponifiable de la lanoline.

II.6.2.1 Les principaux constituants de l'insaponifiable

Du fait de la définition de l'insaponifiable, ces constituants chimiques peuvent être extrêmement variés en nature et en proportion, nous pouvons citer les principaux

- Les hydrocarbures.
- Les alcools gras.
- Les composés terpéniques.
- Les vitamines liposolubles (A, D, E, K).

➤ les hydrocarbures

L'insaponifiable des lipides naturels contient toujours une petite quantité d'hydrocarbures divers, à savoir les hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés et les hydrocarbures d'origine terpénique (Squalène).

Dans la lanoline, les hydrocarbures représentent 0,5 à 1 %. Ils sont formés de normal. Iso et anteiso hydrocarbures.

➤ les alcools gras

Ces composés, rencontrés généralement en faible quantité dans l'insaponifiable des corps gras, proviennent le plus souvent de l'hydrolyse d'esters divers.

Les alcools primaires aliphatiques, à longues chaînes linéaires. Saturées ou mono basique peuvent être présents à l'état libre dans les corps gras ou parvenir de l'hydrolyse basique

des cires, où ils sont présents sous forme d'esters d'acides gras .

Les alcool gras ont généralement un nombre pair d'atomes de carbone, bien que certains impairs provenant de l' α oxydation, peuvent être présents en petite quantité .

➤ Les triterpènes et leurs dérivés[13]

L'insaponifiable des lipides naturels contient toujours une certaine quantité d'alcools triterpéniques, ainsi que les produits de transformation de certains d'entre eux ; les 4-méthylstéroïdes et les stéroïdes. Ces composés représentent en général 30 à 70 % de l'insaponifiable.

Les triterpènes et leurs dérivés sont intégralement biosynthétisés par tous les êtres vivants à l'exception des bactéries qui ne les utilisent pas et les insectes qui les empruntent aux plantes.

On distingue :

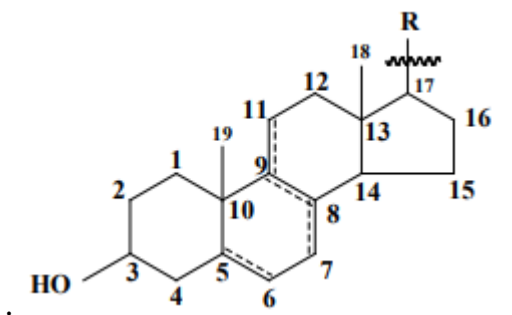
- ❖ Les alcools triterpéniques pentacycliques.
- ❖ Les alcools triterpéniques tétracycliques.
- ❖ Les 4-méthylstéroïdes.
- ❖ Les stéroïdes

+ Les alcools triterpéniques pentacycliques :

Ces alcools sont spécifiques des végétaux. Ils comprennent quatre cycles hexagonaux et un cinquième cycle pouvant être hexagonal ou pentagonal.

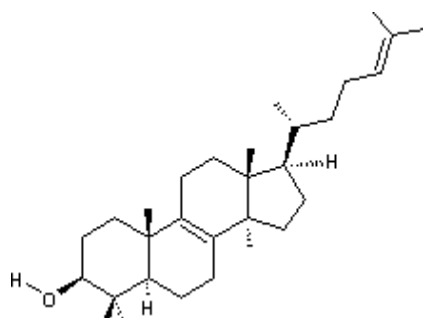
+ Les alcools triterpéniques tétracycliques

Ils comportent trois cycles hexagonaux et un cycle pentagonal dont les jonctions sont trans. Ils possèdent tous, une fonction alcool en 3β et des groupes méthyles en 4α , 4β , 10β , 13α ou 13β et 14β ou 14α et une chaîne carbonique fixée en position 17α ou 17β . Elle comporte le plus souvent huit atomes de carbone, avec une saturation en 24 (25) ou éventuellement en 25 (27), elle peut également être saturée ou encore comporter un groupe méthylène supplémentaire en 24.

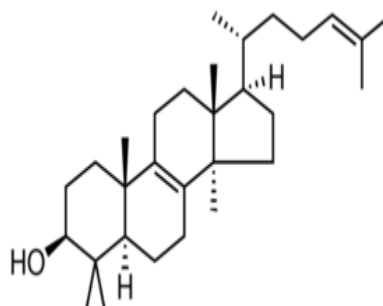


Dans la lanoline on y rencontre deux alcool triterpéniques majoritaires, le Lanostérol et

l'agnostérole dont le noyau est di-insaturé :



Agnostérole



Lanostérol

Les 4-méthyl-stérols

Chez les animaux, les 4-méthyl-stérols ont pour origine biosynthétique le Lanostérol. Ils sont caractérisés par la présence d'un seul groupe méthyle en 4α , l'autre ayant subi une dégradation oxydative et une élimination sous forme de dioxyde de carbone.

Le groupe méthyle en 14α peut soit subsister, soit être éliminé sous forme d'acide formique et remplacé par un atome d'hydrogène.

Les 4-méthyl-stérols sont présents en faible quantité dans la fraction tri terpénique d'un corps gras. Ils représentent le plus souvent 1 à 5% de l'insaponifiable.

Ils jouent le rôle d'intermédiaire biosynthétique entre les alcools tri terpéniques évolutifs et les stérols.

Les stérols

Ce sont des composés tétracycliques comportant le plus souvent 27, 28 ou 29 atomes de carbone.

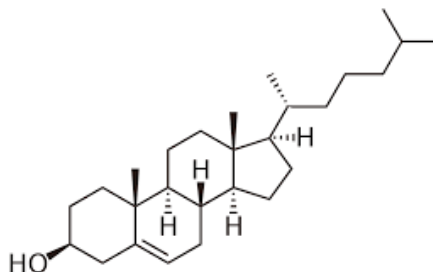
Ils diffèrent de leurs précurseurs biosynthétiques, les alcools triterpéniques tétracycliques et les 4-méthylstérols, par l'absence de groupe méthyle en 4α . Le noyau tétracyclique possède le plus souvent une double liaison localisée fréquemment en 5, mais que l'on peut rencontrer en 7 et beaucoup plus rarement en 8 (9), 8(14) ou en 9(11). Le noyau cyclopropanique en **9-10-19** subsiste très rarement.

Les groupes méthyle en 18 et 19, la fonction alcool en 3 et la chaîne latérale en 17 sont en configuration β . Le groupe méthyle 14α subsiste très rarement.

La chaîne latérale possède huit, neuf ou dix atomes de carbone. Elle peut être saturée ou comporter en 22, 24 (25), 24 (28) ou 25 (27) une ou deux doubles liaisons qui sont jamais conjuguées.

Les stérols constituent une fraction importante de l'insaponifiable, ils en représentent environ 30

% à 60%. Les graisses animales contiennent un stérol unique ou largement prépondérant (plus de 98 % de cholestérol).



Cholestérol

La fraction insaponifiable de la lanoline est constituée principalement d'alcools qui forment trois grands groupes :

- Les alcools aliphatiques qui représentent 21 % des alcools de la lanoline.
- Les stérols (cholestérol et déhydrocholestérol) dont le cholestérol représente 37 % des alcools.
- Triméthylstérols (lanostérols, déhydrolanostérols), agnostérol et déhydroagnostérols) qui représentent 39 %
- Les séries aliphatiques comprennent les normaux, iso, anteiso et dihydroxyalcools .
- Les séries iso possèdent un groupe isopropyl terminal.
- Les séries anteiso possèdent un groupe butyle secondaire terminal.
- Les dihydroxyalcools sont des séries de 1, 2 diols.

La présence des hydroxyacides (34,5 % des acides de la lanoline) et des dihydroxyalcools (4 % des alcools totaux de la lanoline) conduit à la formation d'esters plus complexes et plus variés que les mono esters conventionnels.

La présence de groupes bi-fonctionnels dans ces acides et alcools conduit à la formation de diesters et d'hydroxyesters.

Le nombre total de molécules obtenues par la combinaison des alcools et des acides de la lanoline n'est pas totalement connu.

➤ **Les vitamines liposolubles (A, D, E, K) [14]**

Une vitamine est une substance organique, nécessaire en faible quantité au métabolisme d'un organisme vivant, qui ne peut être synthétisée en quantité suffisante par cet organisme.

Les vitamines sont des compléments indispensables aux échanges vitaux.

Les vitamines liposolubles sont absorbées avec les graisses et, comme celles-ci, sont stockables dans l'organisme (dans les graisses), il est donc difficile de s'en débarrasser.

À l'inverse, les vitamines hydrosolubles (à l'exception de la vitamine B12) ne sont pas stockables et les apports excédentaires sont éliminés par la voie urinaire.

Ce groupe comprend les vitamines A, D, E et K.

La vitamine A

- Elle est impliquée dans de nombreuses fonctions de notre organisme et est indispensable à tous les âges de la vie. Elle présente en effet un rôle primordial dans le mécanisme de la vision, et elle a une action sur le système immunitaire, la différenciation et la croissance cellulaire.

- Dans l'alimentation humaine, la vitamine A est présente sous forme de rétinol et de ses dérivés de manière exclusive dans les produits d'origine animale (foies et huiles de foie de poisson, foies d'animaux d'élevage), et sous forme de caroténoïdes pro vitaminiques essentiellement dans les produits d'origine végétale (carottes, abricots...).

La vitamine D

- Elle a un double origine, à la fois alimentaire et endogène. Notre organisme est en effet capable de la synthétiser au niveau de la peau sous l'action des rayons solaires et ultraviolets.

- Sa fonction principale est d'augmenter la capacité de l'intestin à absorber le calcium et le phosphore. Elle assure ainsi une minéralisation optimale des tissus minéralisés pendant et après la croissance et contribue au maintien de l'homéostasie calcique.

- Plusieurs tranches d'âge de population sont à risque de carence en vitamine D :

- les nouveau-nés, nourrissons et femmes enceintes, qui s'exposent peu au soleil et ont des besoins élevés,
- Les personnes âgées, en particulier celles placées en institution, qui ont des apports alimentaires réduits et s'exposent peu au soleil.
 - Les personnes s'exposant peu au soleil ou portant des vêtements couvrants toute l'année
 - Les personnes ayant une peau mate ou de couleur foncée
 - Les aliments sources de vitamine D sont les huiles végétales, les produits laitiers enrichis, les poissons gras comme le saumon, le hareng, la sardine...

La vitamine E [15]

La vitamine E est une vitamine liposoluble recouvrant un ensemble de huit molécules organiques, quatre tocophérols et quatre tocotriénols. La forme biologiquement la plus active

est l' α -tocophérol, la plus abondante dans l'alimentation étant le γ -tocophérol. Ces molécules sont présentes en grande quantité dans les huiles végétales. Elles agissent, parallèlement à la vitamine C et au glutathion, essentiellement comme antioxydants contre les dérivés réactifs de l'oxygène produits notamment par l'oxydation des acides gras.

L' **α -tocophérol** est une forme de vitamine E qui est préférentiellement absorbée et accumulée par les humains.

La vitamine K

- La vitamine K est indispensable à la coagulation sanguine et favorise la fixation du calcium sur la matrice protidique de l'os.
- Il existe assez peu de données sur la composition des aliments en vitamines K mais il semblerait que les sources alimentaires soient essentiellement constituées par les légumes verts, certains autres fruits et légumes et certaines huiles végétales, et les produits fermentés (choux, fromages fermentés...).

II.7 Les inconvénients de lanoline [8]

La lanoline présente toutefois quelques inconvénients. Certains paraissent bénins, alors que d'autres sont la source de son exclusion par certains dermatologues et à l'origine du développement de ses dérivés.

On peut mentionner :

- son odeur de suint de mouton (remédié par la technique de désodorisation),
- sa coloration jaune (remédiée par la technique de raffinage),
- la lanoline tâche les vêtements,
- elle est insoluble dans l'eau et très peu dans l'alcool,
- sa consistance très grasse,
- son pouvoir allergisant,
- la possibilité de rancissement : perte de la stabilité avec le temps avec un phénomène d'oxydation des alcools,
- la lanoline ne permet que les émulsions type E/H,
- les préparations à la lanoline restent difficiles à étaler à cause de son point de fusion trop élevé par rapport à la température corporelle.

II.8 L'utilisation de la lanoline :

La lanoline est employée dans des domaines très variés du fait de ses propriétés.

II.8.1 Le domaine médical

La lanoline est très largement utilisée comme excipient à la fois dans des spécialités pharmaceutiques ou dans les préparations. Ces dernières sont administrées essentiellement par :

- voie ophtalmique (collyres ou pommades ophtalmiques),
- voie rectale (suppositoires),
- et surtout par voie cutanée (pommades, crèmes, onguents, pâtes).

II.8.2 Le domaine cosmétique

Les produits cosmétiques ainsi que pharmaceutiques sont des sources d'allergie à la lanoline. La présence de la lanoline dans les cosmétiques est obligatoirement indiquée sur l'emballage dans la rubrique «ingrédients». On peut donc retrouver la lanoline dans :

- les crèmes hydratantes, les lotions, les gels,
- les crèmes à raser et les après rasages,
- le maquillage : les rouges à lèvres, les poudres, les fonds de teint, les fards à paupières,
- les savons, les bains moussants, les shampoings,
- les produits pour décoloration, les teintures, les permanentes, les brillantines et les laques pour cheveux,
- les écrans solaires.

II.8.3 Le domaine industriel

Son utilisation industrielle est variée mais toutefois rarement en cause lors d'une allergie de contact :

- les cirages et les cires,
- les graisses pour le ski,
- le suif,
- les papiers carbonés,
- les encres d'imprimerie,
- l'isolation pour les câbles électriques,
- les sprays insecticides,
- les pellicules protectrices antirouilles et anti-corrosions déposées sur certains métaux,
- les peintures,
- ,

III Extraction, raffinage et méthodes d'analyse.

III.1 Définitions

L'extraction consiste à transférer un composé d'une phase à une autre :

- D'une phase liquide à une autre phase liquide.
- D'une phase solide à une phase liquide.

C'est une opération qui consiste à séparer certains composés d'un organisme (animal ou Végétal) selon diverses techniques.

III.1.1 Intérêt de l'extraction

Le but de l'extraction est d'isoler une ou plusieurs molécules à partir d'un organisme.

Ainsi, la découverte de nouvelles substances naturelles et si une molécule se trouve être performante dans un domaine précis.

III.1.2 Les modes d'extraction de la matière grasse

Il existe plusieurs méthodes d'extraction de la matière grasse

III.1.2.1 Extraction par solvant

Elle consiste à faire passer, par solubilisation, la substance à extraire dans un solvant.

Celui-ci peut être de l'eau, mais généralement il s'agira d'un solvant organique : éthanol, Cyclohexane, éther de pétrole, toluène, etc.

Dans l'extraction par solvant, les plantes sont mélangées à un solvant.

Les composés à extraire étant emprisonnés dans la cellule par la membrane cellulaire, il faudra donc des solvants capables de la traverser.

En plus, il arrive que des traces de solvant soient présentes dans les molécules à extraire ou bien dans la matière végétale après traitement.

Les étapes de l'extraction par solvant

Elle fait intervenir trois étapes :

- ❖ La mise en contact du solvant avec la substance contenant le composé à extraire, elle peut se faire directement par le solvant d'extraction ou en faisant intervenir d'abord l'eau. On fait alors agir le solvant sur une décoction, une infusion ou une macération.
- ❖ La décantation : Est réalisée à l'aide de l'ampoule à décanter.

En fonction de la nature du solvant utilisé et en particulier de sa densité par rapport à celle de l'eau (1,00), la phase organique à récupérer se situera au dessus ou en dessous.

- ❖ Le séchage et la filtration : Afin d'éliminer le peu d'eau susceptible d'avoir été retenue dans la phase organique, on fait agir un déshydratant. On filtre ensuite pour ne recueillir que la phase organique exempte d'eau.

Généralement, on veut ensuite évaporer le solvant pour récupérer l'extrait seul, il faudra donc aussi que le solvant soit volatil (température d'ébullition faible).

Le choix du solvant

Il obéit à trois critères et nécessite la connaissance d'un paramètre physique caractéristique de ce solvant.

- ❖ L'état physique du solvant : Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- ❖ La miscibilité du solvant : Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- ❖ La solubilité : Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).
- ❖ La densité du solvant : Il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au dessus ou en dessous de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.

Tableau III. 1 Avantages et inconvénients de quelques solvants d'extraction.

Solvants	Température d'ébullition (°C)	Densité	Avantages	Inconvénients
Cyclohexane	81	0,78	Peu toxique	Facilement inflammable
Dichloro-1,2-éthane	83	1,26	Peu inflammable	Modérément toxique, vapeurs irritantes
Dichlorométhane	40	1,34	Facile à éliminer	Forme des émulsions, nocif
Ether éthylique	35	0,71	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane	69	0,66	Facile à éliminer	Très inflammable
Pentane	36	0,63	Facile à éliminer	Très inflammable
Toluène	111	0,87	Peu toxique	Inflammable
Trichloroéthylène	87	1,46	Ininflammable	Modérément toxique

III.1.2.2 Extraction par soxhlet

Un extracteur de soxhlet est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique qui sert à faire l'extraction par solvant continue d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide.

Cet appareil porte le nom de son inventeur : Franz Von Soxhlet. [17]

Il s'agit d'une extraction solide liquide. L'extracteur de Soxhlet permet le traitement de solides de toutes tailles, avec des solvants en phase liquide ou partiellement vaporisés.

Le corps de l'extracteur (Soxhlet), contenant une cartouche remplie de solide, est fixé sur un réservoir de solvant (ballon) et est surmonté d'un réfrigérant.

Le solvant est vaporisé puis condensé, et reste en contact avec le solide.

La solution est soutirée périodiquement par l'amorçage d'un siphon.

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

On admettra que l'extraction est terminée lorsque la quantité dosée reste constante. [18]

▪ Constituants de l'appareil Soxhlet

Le Soxhlet est constitué d'un :

- ❖ Ballon contenant une réserve de solvant.
- ❖ Extracteur proprement dit permettant le contact entre le solvant et le solide dans une cartouche poreuse.
- ❖ Siphon qui permet l'évacuation de la solution vers le ballon.
- ❖ Réfrigérant à eau qui permet la condensation des vapeurs de solvant dans la cartouche.

Le solide est toujours en contact avec le solvant pur grâce au remplissage régulier de la cartouche, ce qui présente les meilleures capacités de solubilisation des composés à extraire.

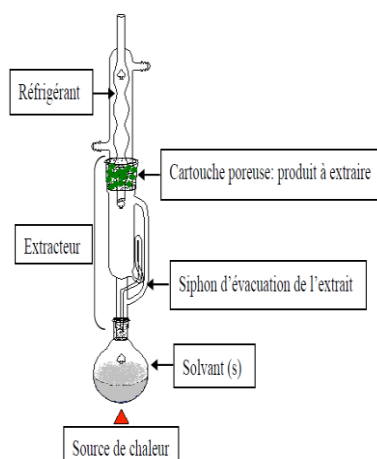


Figure III. 1 : Schéma d'un appareil de Soxhlet

Le lavage d'un composé solide par un solvant dans lequel il est totalement insoluble.

Les impuretés sont extraites vers le ballon et le solide pur est récupéré dans la cartouche.

La recristallisation d'un composé par un solvant dans lequel il est modérément soluble.

Les impuretés insolubles restent dans la cartouche tandis que le composé cristallise dans le ballon récepteur par refroidissement lorsque la solution est assez concentrée.

III.1.2.3 Extraction par voix mécanique

Cette méthode est basée sur la centrifugation à fin d'accélérer la séparation de la phase graisseuse.

La centrifugation est une technique qui permet la séparation des composés d'un mélange en fonction de leur densité sous l'action d'une force centrifuge. Elle permet de récupérer un précipité (culot) et un surnageant.

Le mélange à séparer peut être constitué de deux phases liquides ou de particules solides en suspension dans un liquide.[19]

III.1.2.4 Extraction par voix chimique

L'extraction par voie chimique consiste en l'utilisation d'un réactif (minéral dans la plupart des cas) pour séparer sélectivement un composé d'un mélange.[20] Cette méthode est basée sur le traitement acide de l'échantillon.

III.2 Le raffinage [21]

Le raffinage constitue une étape clef de la technologie de production des huiles et corps gras naturels d'origine végétale ou animale, permettant d'obtenir une qualité conforme aux exigences des différents secteurs utilisateurs : alimentation humaine, alimentation animale, cosmétique, pharmacie, lipochimie.

Le raffinage permet en effet d'obtenir conjointement une standardisation de la qualité marchande et organoleptique avec l'obtention d'une matière grasse neutres, non acidifier, et peu colorées.

Avec l'élimination efficace des éventuels contaminants chimiques (solvants organiques, métaux lourds, hydrocarbures polycycliques, résidus phytosanitaires, dioxines, toxines...) et microbiologiques pouvant être présents dans les corps gras bruts. Sous réserve d'être conduit dans des conditions opératoires maîtrisées et adaptées aux caractéristiques de chaque corps gras traité, le raffinage apparaît comme un moyen efficace pour proposer aux consommateurs ou aux industriels, des matières premières naturelles répondant aux obligations de conformité et de sécurité telles que définies dans le Code de la Consommation.

Soumis à un encadrement réglementaire précisant les opérations et les produits autorisés, le raffinage reste cependant une technologie dépendant bien sûr du savoir faire et de bonnes pratiques de conduite mais aussi, d'une connaissance suffisante des propriétés physico-chimiques spécifiques et de la stabilité des corps gras.

III.2.1 Les étapes de raffinage

Le procédé de raffinage de corps grasse comprend cinq étapes principales :

1. Le traitement acide
2. La neutralisation
3. le lavage
4. le séchage.
- 5-la décoloration.

III.2.1.1 Le traitement acide

Le traitement acide consiste à éliminer de la matière grasse les composés susceptibles de devenir insolubles par hydratation (phospholipides, lipoprotéines, etc.).

De façon générale, l'acide phosphorique est largement utilisé, car il se forme des liaisons fortes entre les groupements phosphates et les ions calcium, fer ou magnésium (**Kartika, 2005 ; Deffense. 2009**).

La technique la plus employée consiste à disperser dans la matière grasse brute chauffée à 60°C, 1 à 3‰ d'acide phosphorique commercial à 75%. Après un brassage durant 20 minutes pour permettre l'hydratation des phospholipides **(Denise, 1992)**.

Que le procédé utilisé soit physique ou chimique, les trois principes de base du processus de traitement acide sont résumés comme suit :

- Elimination de phospholipides par la formation de micelles.
- Hydratation rapide des phospholipides.
- Elimination des phospholipides non hydratables par un traitement avec des acides

(Ruiz, Mendez, 1999).

III.2.1.2 Neutralisation

C'est une opération qui consiste à éliminer les acides gras libres sous forme de composants très peu solubles dans le corps grasse, communément appelés pâtes de neutralisation ou soap stock, et qui seront séparés facilement par centrifugation **(Morin et Pagés, 2002)**.

La neutralisation à la soude reste de loin la méthode la plus employée pour séparer les acides gras libres. Outre son effet neutralisant, la soude permet de débarrasser l'huile de la quasi-totalité des phospholipides restant, et d'éliminer les traces métalliques (fer et cuivre) qui sont des catalyseurs d'oxydation, donc des accélérateurs du rancissement. Enfin, la soude a un effet décolorant parce qu'elle détruit un grand nombre de pigments et de composés colorés d'origine oxydative. **(Denise, 1992)**.

III.2.1.3 Le lavage

A la fin de la neutralisation, la matière grasse récupérée est bien lavée avec de l'eau chaude (90°C) pour s'assurer que toutes les traces de savons seront disparues, ainsi que les dernières traces de métaux, et d'impuretés. **(Denise, 1992)**

Le lavage est plus efficace lorsqu'il est effectué en deux étapes et de préférence avec une eau décalcifiée afin d'éviter l'encrassement par dépôt de savon et de phosphate de calcium.

III.2.1.4 Le séchage

La matière grasse lavée est séchée par pulvérisation à environ 90 °C, pour éliminer l'humidité présente avant l'opération de décoloration car elle peut provoquer un colmatage rapide des filtres et inhibe la terre décolorante **(Kartica, 2005)**.

III.2.1.5 La décoloration

Le but de la décoloration (90 à 110°C) n'est pas seulement de produire une matière grasse de couleur conforme (plutôt peu à très peu colorée) mais aussi jeu un rôle essentiel (nettoyant) dans la purification des corps gras (Pagés et al, 2012).

Elle consiste à éliminer les pigments colorés par adsorption sur une terre décolorante, suivi d'une filtration qui permet d'obtenir une matière grasse débarrassée de toutes impuretés solides. (Denise, 1992).

III.3 Chromatographie, aspects généraux [22]

La chromatographie est un procédé de séparation des constituants d'un mélange ; elle est devenue une méthode analytique de tout premier plan, pour identifier et quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène.

Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents, entre deux phases non miscibles dont l'une, dite stationnaire, est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première ; l'entraînement à des vitesses différentes des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation.

De toutes les méthodes analytiques instrumentales, la chromatographie est celle qui a le plus grand domaine d'applicabilité et par là, elle occupe une position dominante.

On peut classer les méthodes chromatographiques d'après la nature des phases utilisées ou celle des phénomènes mis en œuvre dans la séparation.

III.3.1 Nature des phases

III.3.1.1 Phase fixe

La phase fixe peut être solide ou liquide ; les solides, silice ou alumine traitées, permettent la séparation des composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes ; ils peuvent être employés comme remplissage d'une colonne (chromatographie par gravité et chromatographie à haute performance ou HPLC) ou étalés en couche mince sur une plaque de verre, d'aluminium ou sur une feuille de matière plastique (chromatographie sur couche mince ou CCM).

III.3.1.2 Phase mobile

La phase mobile est :

Soit un gaz (ex : chromatographie en phase gazeuse) : la phase mobile est appelée gaz

vecteur ou gazporteur,

Soit un liquide (ex : chromatographie sur papier, couche mince ou colonne) : la phase mobile est appelée éluant.

III.3.2 Principe

Le principe de la chromatographie est de séparer les constituants d'un mélange à analyser

Les paramètres de rétention des solutés déduits de la colonne nous donnent des informations incomplètes sur leurs structures.

III.3.3 Chromatographie sur couche mince

III.3.3.1 Définition et appareillage

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption : la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant. Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- la cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 μm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique.
- l'échantillon : environ un microlitre (μl) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposer en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque entraînant les composants de l'échantillon.

III.3.3.2 Application de la CCM

Lorsque les conditions opératoires sont connues, elle permet un contrôle aisé et rapide de la pureté d'un composé organique. Si l'analyse, réalisée avec divers solvants et différents adsorbants, révèle la présence d'une seule substance, on peut alors considérer que cet échantillon est probablement pur.

De plus, étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction.

III.3.3.3 Adsorbants et plaques chromatographiques

Par ordre d'importance décroissante, les adsorbants employés en CCM sont : le gel de silice, l'alumine, le kieselguhr et la cellulose.

Les plaques vous seront fournies prêtes à l'emploi.

III.3.3.4 Choix de l'éluant

L'éluant est formé d'un solvant unique ou d'un mélange de solvants.

Un éluant qui entraîne tous les composants de l'échantillon est trop polaire ; celui qui empêche leur migration ne l'est pas suffisamment. Le choix de l'éluant dans le cas d'analyses :

- d'hydrocarbures : hexane, éther de pétrole ou benzène.
- de groupements fonctionnels courants : hexane ou éther de pétrole mélangés en proportions variables avec du benzène ou de l'éther diéthylique forment un éluant de polarité moyenne.
- de composés polaires : éthanoate d'éthyle, propanone ou méthanol.

III.4 Chromatographie en phase gazeuse [22]

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique très répandue, dont les premières applications qui remontent au début des années 40 ont concerné le contrôle des fractions légères des raffineries de pétrole. Son développement qui n'a cessé depuis, est dû à son extrême sensibilité, à sa polyvalence, à la rapidité de mise au point des analyses nouvelles et aux possibilités d'automatisation, qui augmentent encore plus son intérêt. La séparation sur la colonne se faisant sur les composés qui doivent être à l'état gazeux, l'analyse des liquides ou solides impose de pouvoir les transformer à l'état de vapeur par chauffage. C'est sans doute la principale contrainte à laquelle il faut penser avant de choisir cette technique, puisqu'elle limite son emploi à l'étude des composés moléculaires thermostables et suffisamment volatiles. Les phases stationnaires commerciales sont assimilées généralement à des liquides, rarement à des solides.

Les applications sont très nombreuses dans tous les domaines et les développements de la chromatographie gazeuse à grande vitesse ou multidimensionnelle rendent cette technique toujours plus attractive.

Le principe de la séparation par CPG consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases ; l'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

III.4.1 Conception d'un appareil de CPG

Un appareil de CPG comprend schématiquement trois modules spécifiques : un injecteur, une colonne et un détecteur, réunis dans un bâti unique (figure 3.2). La phase mobile qui entraîne l'échantillon dans la colonne est un gaz, appelé gaz vecteur. Les débits, contrôlés avec précision, permettent une grande répétabilité des temps de rétention.

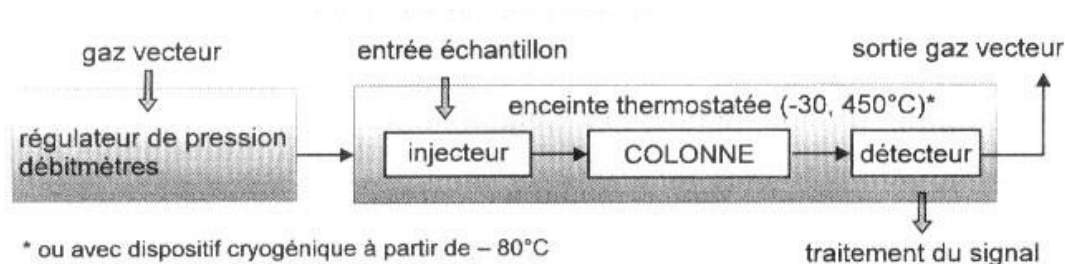


Figure III. 2 : La constitution d'un appareil CPG.

L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'échantillon, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'injecteur, qui a la double fonction de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne ; cette dernière se présente comme un tube de faible section enroulé sur lui même, de 1 à plus de 100m de longueur suivant les cas et contenant la phase stationnaire. La colonne est placée dans une enceinte à température régulée. La phase gazeuse en aval de la colonne passe dans un détecteur avant de sortir à l'air libre. Certains modèles de chromatographes ont une alimentation autonome qui permet leur emploi sur le terrain.

Un chromatographe est constitué de trois organes essentiels :

- l'injecteur,
- la colonne,
- le détecteur.

Avant d'entamer le paragraphe sur l'injecteur, il faut parler de la toute première étape qui consiste à introduire l'échantillon dans l'appareil.

III.4.1.1 Introduction de l'échantillon

Une très petite quantité d'échantillon en solution, est introduite dans l'appareil avec une micro seringue dont il existe de nombreux modèles adaptés aux divers injecteurs et colonnes. Pour les échantillons gazeux, on utilise des vannes à boucles semblables à celles que l'on rencontre

en chromatographie liquide.

Pour mieux maîtriser la reproductibilité des injections (le simple changement d'opérateur pouvant conduire, en mode manuel, à des différences), on adapte presque toujours un injecteur automatique grâce auquel les mouvements de la seringue sont automatisés. Associé à un carrousel porte-échantillons, il devient possible de programmer la séquence cyclique de prélèvement de l'échantillon, de son introduction très rapide dans l'injecteur (0,2s) et du rinçage de la seringue. Cette dernière phase est importante pour éviter les contaminations d'un échantillon à l'autre lorsqu'il s'agit de dosages enchaînés de manière automatique.

III.4.1.2 Injecteur

L'échantillon à analyser est introduit et vaporisé dans le courant de gaz vecteur, aussi près que possible de l'entrée de la colonne chromatographique pour éviter une diffusion en phase gazeuse nuisible à la résolution du mélange. Pour la même raison, les canalisations entre le point d'injection et l'entrée de la colonne doivent être courtes, d'un diamètre raisonnable et surtout sans changement brutal de section.

La température de la chambre d'injection doit être suffisamment élevée pour permettre une vaporisation rapide de l'échantillon, mais pas trop afin d'éviter une possible décomposition thermique. En général, elle est fixée légèrement au-dessus de la température de la colonne.

La technique de l'injection est sensiblement différente selon l'état de l'échantillon : gazeux, liquide ou solide.

Les gaz sont le plus souvent introduits grâce à des vannes à commandes manuelle, pneumatique ou électromagnétique, sur lesquelles on peut monter des boucles d'échantillonnage de différents volumes calibrés.

Il existe aussi des seringues, du type seringue hypodermique, étanches aux gaz et permettant d'injecter ceux-ci en piquant à travers une membrane d'élastomère « le septum » fixée sur l'injecteur.

L'injection à la seringue est pratiquement la seule méthode utilisée au laboratoire pour les liquides. Les seringues usuelles sont graduées de 0 à 10 ml. Il existe des seringues d'un volume plus important mais l'introduction de trop grandes quantités d'échantillons risque de surcharger les colonnes analytiques de 2 à 4 mm de diamètre intérieur.

D'autre part, si on observe des baisses de pression dans le circuit gazeux, cela indique souvent qu'il faut changer le septum, usé par les multiples injections ; il ne faut pas oublier de nettoyer la seringue d'injection avec un solvant volatile après chaque

injection, puis de la sécher convenablement.

Les solides sont, chaque fois que cela est possible, injectés en solution dans un solvant dont le pic chromatographique n'interfère pas avec ceux des composés analysés.

Il existe des seringues spéciales pour solides, pratiques pour l'analyse qualitative, mais avec lesquelles il est très difficile de déterminer les quantités injectées.

III.4.1.3 Enceinte thermostatée

Le chromatographe comporte une enceinte chauffée de volume suffisant et facile d'accès pour y installer la colonne. Elle doit avoir une faible inertie thermique pour permettre une montée contrôlée et rapide en température (rampe pouvant aller jusqu'à 100°C / min) et une excellente stabilisation. En adjoignant une vanne cryogénique alimentée par N₂ ou CO₂ liquides, l'enceinte peut être régulée à basse température.

III.4.1.4 Les Colonnes et leur remplissage

C'est dans la colonne que s'effectue la séparation des constituants du mélange injecté, c'est d'elle que dépend la réussite de l'analyse. Le choix de ses dimensions, de sa nature et de la qualité de son remplissage est donc très important.

❖ Les différent types de colonnes

Les colonnes utilisées en chromatographie en phase gazeuse sont des tubes de dimensions et de performances très variables.

Les colonnes analytiques classiques sont les plus utilisées ; elles ont un diamètre de 2 à 4 mm, une longueur généralement comprise entre 50 cm et quelques mètres et sont le plus souvent enroulées en hélice ; ces colonnes sont remplies d'une phase stationnaire, adsorbant ou solide poreux imprégné d'un liquide non volatil. Les tubes sont soit en métal (laiton, acier inoxydable, monel, etc.) soit en verre, soit en polymère fluoré du type téflon.

Le choix du matériau sera dicté par la nature des composés analysés, corrosifs ou non, adsorbables ou non sur les surfaces métalliques.

Depuis quelques années, pour répondre aux problèmes posés par l'analyse de mélanges très complexes (pétroles, huiles essentielles, etc.) ou pour réaliser des analyses très rapides, un nouveau type de colonnes est développé : la colonne capillaire en verre ou en métal, d'un diamètre intérieur de quelques dixièmes de millimètre et pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres de longueur.

Le tube est vide et sa surface interne est recouverte d'une mince couche de liquide, en réalité

décomposé en un réseau de très petites gouttelettes. Parfois ce film liquide est remplacé par une couche poreuse plus ou moins épaisse d'un adsorbant. L'intérêt des colonnes de ce type est leur grande efficacité ; par contre leur capacité très faible ne permet l'injection que de très faibles quantités d'échantillon

L'emploi des colonnes capillaires semble beaucoup moins répandu dans l'analyse des composés métalliques ou minéraux que dans celle des mélanges organiques, en raison des difficultés technologiques, en particulier de détection des faibles quantités de composés élués, et des applications analytiques encore restreintes de la chromatographie en phase gazeuse dans ce domaine.

Un type intermédiaire, la colonne capillaire remplie, permet d'augmenter la capacité sans affecter l'efficacité. Ces colonnes sont préparées par étirage d'un tube de verre de quelques millimètres de diamètre rempli de support solide. Le capillaire a un diamètre rempli de support solide ; le capillaire a un diamètre intérieur de l'ordre de deux à trois fois le diamètre des particules de support.

L'imprégnation éventuelle est obtenue par percolation d'une solution de phase liquide dans un solvant léger. L'emploi d'adsorbant dans des colonnes de ce type a permis des analyses d'une rapidité spectaculaire en particulier pour des mélanges de gaz légers.

A l'autre extrémité de l'échelle, nous trouvons les colonnes préparatives dont le diamètre intérieur peut atteindre ou dépasser 10 cm.

Le remplissage de ces colonnes est alors très difficile à réaliser ; les grains les plus fins ont tendance à se rassembler en créant un gradient de perte de charge de la paroi vers le centre d'une section droite, ce qui conduit à une très faible efficacité. La chromatographie préparative utilise aussi des colonnes de plus faible diamètre, au dessus de 6 mm, et de longueur plus importante ; le choix du diamètre dépend des quantités de produits purs à préparer. En effet, la productivité des colonnes n'augmente que faiblement avec leur longueur et est proportionnelle au carré de leur diamètre.

III.4.1.5 Phase stationnaire

La réussite d'une bonne séparation chromatographique dépend dans une large mesure du choix de la phase stationnaire.

On distingue les phases apolaires et les phases polaires. Les premières sont à base d'hydrocarbures aliphatiques saturés ou de silicones (Squalène, Apiezon...). Les secondes sont des polymères possédant des fonctions polaires : polyols, polyesters, polyamides.

En général, les phases polaires retiennent plus les composés polaires, alors que ceux-ci sortent

plus rapidement des colonnes apolaires que les composés du même nom.

Les adsorbants les plus classiques sont les adsorbants minéraux, tels le charbon actif, l'alumine, les tamis moléculaires. Ils sont pratiquement indispensables pour l'analyse des gaz, car ceux-ci sont peu solubles dans les phases stationnaires, et donc mal séparés par elles. Cependant, la désorption de ces gaz sur les adsorbants est lente, ce qui provoque généralement des traînées despics.

On utilise aussi des adsorbants organiques à haut poids moléculaire. Ce sont des copolymères (du type styrène + divinylbenzène). Ils ont l'avantage de permettre toutes sortes d'analyses.

III.4.1.6 Ledétecteur

Le détecteur est un élément très important du chromatographe puisque c'est lui qui, par l'intermédiaire d'un système d'enregistrement, permet de visualiser la composition du gaz élué de la colonne chromatographique, de repérer la sortie des composés injectés, de vérifier si la séparation désirée est obtenue avec une résolution suffisante et d'effectuer le dosage des constituants du mélange analysé.

Il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne.

La détection peut être basée sur des techniques de mesures différentes. Le détecteur le plus utilisé en CPG est celui à conductibilité thermique appelé cathétomètre. Sa température est généralement la même que celle de l'injecteur

IV .Materiels et méthodes

IV.1 Introduction :

L'objectif de la présente repose sur l'extraction de la matière grasse de la laine par plusieurs essais, à partir des lessive de lavage (2 méthodes : mécanique et chimique) et à partir de la laine brute (extraction à froid et par soxhlet) et calcul des rendements d'extraction pour chaque méthode.

Faire un raffinage comporte cinq étapes : le traitement acide, la neutralisation, le lavage, le séchage, et la décoloration. Pour éliminer les diverses impuretés de lanoline.

Détermination des caractéristiques physico-chimiques (Indice d'acide, indice d'ester, indice de saponification, indice d'iode, indice de réfraction, densité relative) de la matière grasse (lanoline) avant et après le raffinage.

Faire une analyse qualitative et quantitative de la matière grasse, on utilise la chromatographe sur couche mince (CCM) et en phase gazeuse CPG pour l'estimation des différents constituants de lanoline.

IV.2 Traitement industriel de la laine

IV.2.1 .Récupération de la laine à l'échelle de l'entreprise TAMEG

Pour récupérer la laine brute, les peaux doivent subir les opérations suivantes :

IV.2.1.1 La trempe

C'est la toute première phase de la récupération de la laine, elle consiste à donner l'aspect frais aux peaux brutes par réhydratation à l'eau dans des coudeuses, cette opération dure 28-24 heures.

IV.2.1.2 L'épilage

Cette opération permet de séparer la laine des peaux par un agent dépilatoire (mélange de chaux et de sulfure de sodium : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et Na_2S) sur le côté chair de la peau, le temps de contact est environ quatre heures.

IV.2.1.3 Le délainage

Cette opération consiste à enlever la laine par une machine appelée délaineuse, la laine récupérée est envoyée à la station de lavage.

IV.2.2 Lavage de laine

La toison des moutons présente un nombre important de corps étrangers et d'impuretés qui peuvent représenter jusqu' à deux tiers de son poids (graisse, terre, sable, paille, graines et chardons). C'est pourquoi la laine brute est d'abord trempée, lavée et séchée.

IV.2.2.1 Le dépoussiérage

Une des particularités de la fibre de laine est de ne pas retenir la poussière. Afin d'éliminer celle-ci, on fait tourner la laine à grande vitesse dans un « battoir ». Un système de double paroi permet, grâce à un aspirateur, de récupérer la poussière libérée par la laine à travers des grilles. Des dents fixes permettent en même temps, d'assurer un pré ouverture de la matière.

IV.2.2.2 Le lavage

Le lavage de laine se fait selon une série des bacs, le premier bac contient de l'eau (35°C) pour éliminer la terre et le suint.

Ensuite, La laine brute traverse les deuxièmes et troisième bacs qui contiennent du carbonate de soude, du savon, et d'eau chaude (entre 55 et 60 °C).

Les bacs sont en circuit fermé.

Elle est enfin rincée deux fois à l'eau claire dans deux bac en circuits ouverts.

IV.2.2.3 Le séchage

Après le lavage, la laine est séchée par un séchoir.

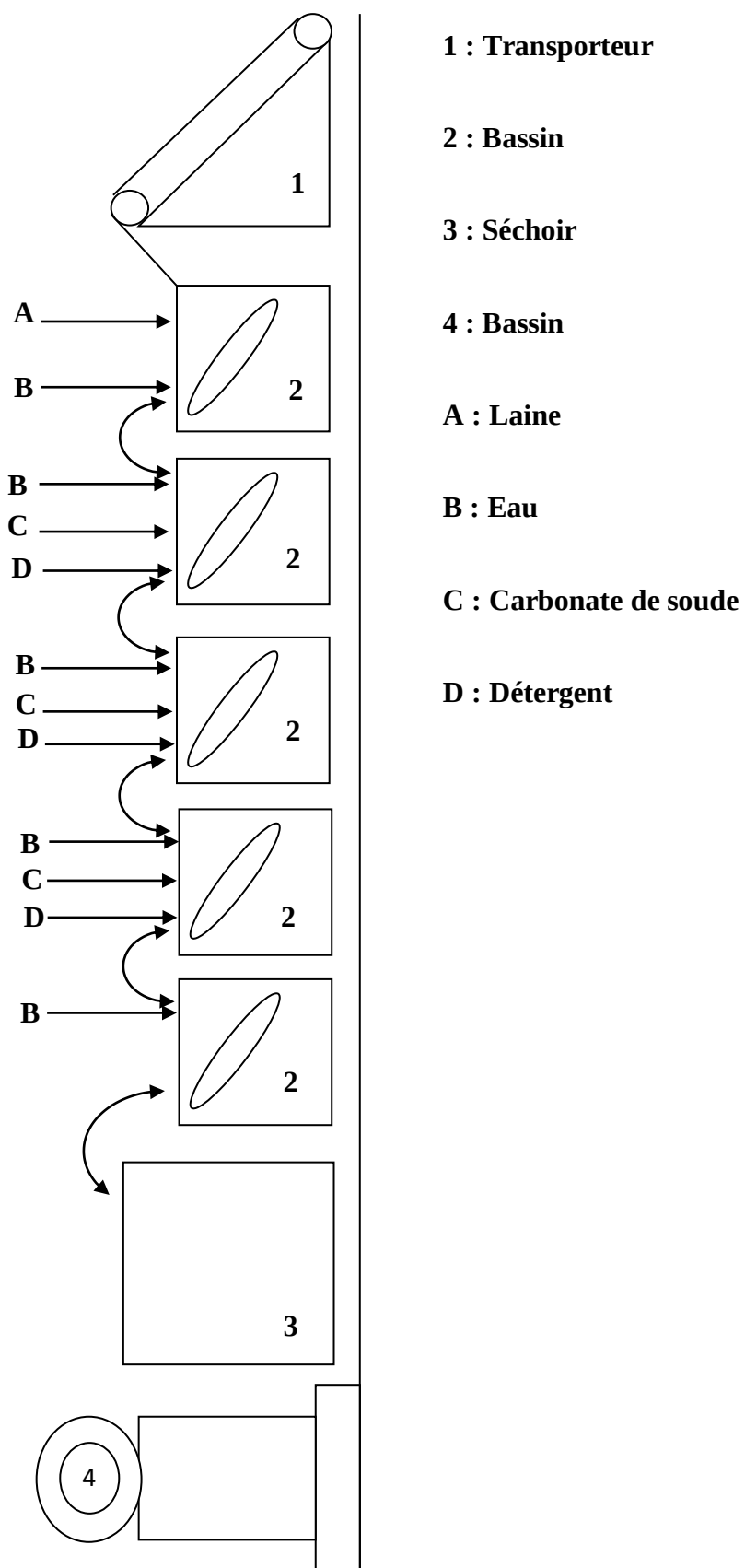


Figure IV. 1 :schéma technologique de la station de lavage de la laine au niveau de TAMEG.

IV.3 Prélèvement des échantillons d'eau

Les échantillons des eaux de lavage de laine sont prélevés au niveau du 2eme bac

IV.3.1 Analyses des eaux de lavage de la laine

Les lessives de lavage de la laine récupérée sont très troubles, de couleur gris –jaunâtre, la détermination de leur composition moyenne nécessite les analyses suivantes :

IV.3.1.1 Mesure du Potentiel d'hydrogène pH

L'abréviation de potentiel d'hydrogène est pH, mesure l'activité chimique des ions hydrogènes (H^+) (appelés aussi couramment protons) en solution. Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Il s'agit d'un coefficient permettant de savoir si une solution est acide, basique ou neutre.

Après étalonnage de l'appareil, l'électrode est plongée dans l'échantillon et la valeur de son PH est lue directement.

Le ph mètre utilisé de type AD 8000.



Figure IV. 2 : PH-mètre.

IV.3.1.2 Détermination de la teneur en matière grasse MG à chaud

C'est le % en masse de substance déterminée par pesée après une extraction à l'hexane ou à l'éther de pétrole comme solvant, par la méthode au soxhlet.

Mode opératoire

- Dans un bécher de 1 litre, prélever un litre de lessives de lavage.
- Acidifier par l'acide chlorhydrique HCl jusqu'à un PH de 5-3.5 pour hydrolyser le savon et casser les émulsions.
- Laisser décanter, puis filtrer.
- Sécher le papier filtre qui contient le filtrat (matière grasse) dans l'étuve puis peser, soit m_e la masse de la matière grasse séchée.
- Placer le papier filtre dans l'extracteur Soxhlet.
- Peser le ballon à vide, soit m_0 sa tare.
- L'extraction se fait par l'hexane, le miscella obtenu est évaporé à l'aide d'un rotavapor.
- Refroidir le ballon contenant le résidu dans un dessiccateur, soit m_1 sa masse.

-Expression des résultats

La teneur en matière grasse est donnée par les relations suivantes :

$$T = \frac{m_1 - m_0}{m_e} * 100$$

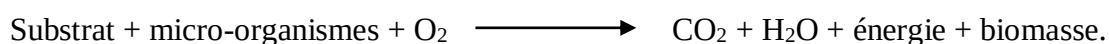


Figure IV. 3 : résultats de la teneur en matière grasse.

IV.3.1.3 Détermination de la demande biochimique en oxygène DBO5

La DBO5 représente la quantité d'oxygène consommée par les bactéries, à 20°C à l'obscurité et pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique d'une fraction de matière organique carbonée. Ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie.

Pour la mesurer, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de 5 jours. C'est la DBO5. Elle se résume à la réaction chimique suivante



Principe

La DBO5 est la mesure de la consommation d'oxygène d'un effluent après cinq jours d'incubations à 20 °C.

Le DBO utilisé de type VELP.

Réactifs et matériels

1. pastilles de NaOH

.2. DBO mètre.

Mode opératoire

L'appareil est formé d'un récipient de 6 flacons de 500 ml environ, contenant un piège. Introduire 20 ml d'eau à analyser dans le récipient contenant un barreau d'agitation magnétique.

Déposer le récipient dans un incubateur à 20 C° et mettre en route l'agitateur que la température est atteinte. Mettre en place le piège à anhydride carbonique par NaOH. Mettre le flacon et l'agitateur en marche

Après cinq jours on lire la valeur de DBO5 directement sur l'échelle de DBO-mètre en mg/l.



Figure IV. 4 :.DBO-mètre.

IV.4 l'extraction de lanoline

IV.4.1 l'extraction de lanoline à partir des lessives de lavage de la laine

L'extraction de la matière grasse (lanoline) à partir de lessive de lavage de laine se fait par 2 méthodes :

IV.4.1.1 par méthode chimique

Cette méthode est basée sur le traitement acide de lessive de lavage par l'acide sulfurique(H_2SO_4), nous avons joué sur le PH en abaissant jusqu'à un PH acide(5 à 3.5).

Principe

le traitement acide permet de casse les émulsion puisque lanoline se trouve émulsionnée avec l'eau de lavage , d'hydrolyser les savons et libérer la matière grasse qui surnager.

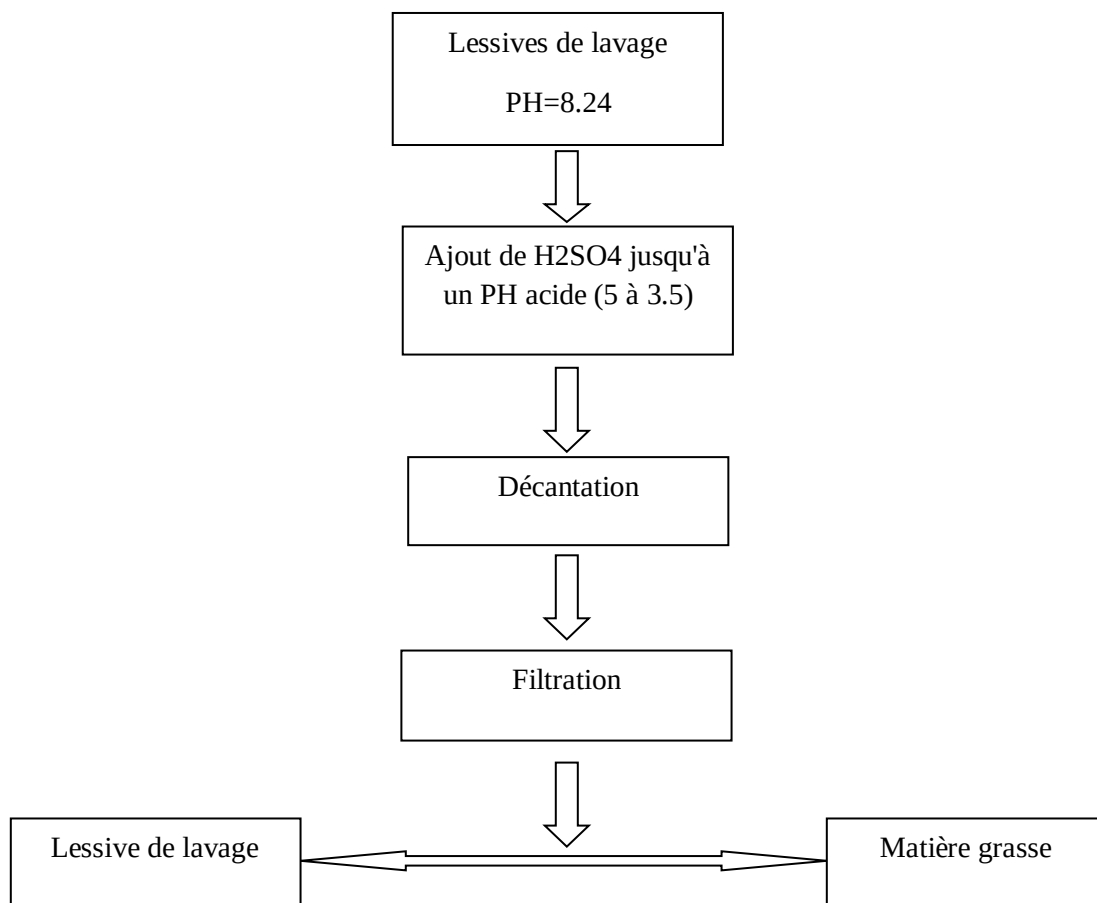


Figure IV. 5 :.schéma de principe d'extraction de lanoline par méthode chimique.

IV.4.1.2 par méthode mécanique**Principe**

La centrifugation des lessives de lavage à une vitesse de 6000tours/minute pendant 25 min.

Le résidu obtenu est séché a l'étuve a 105°C jusqu'à poids constant.

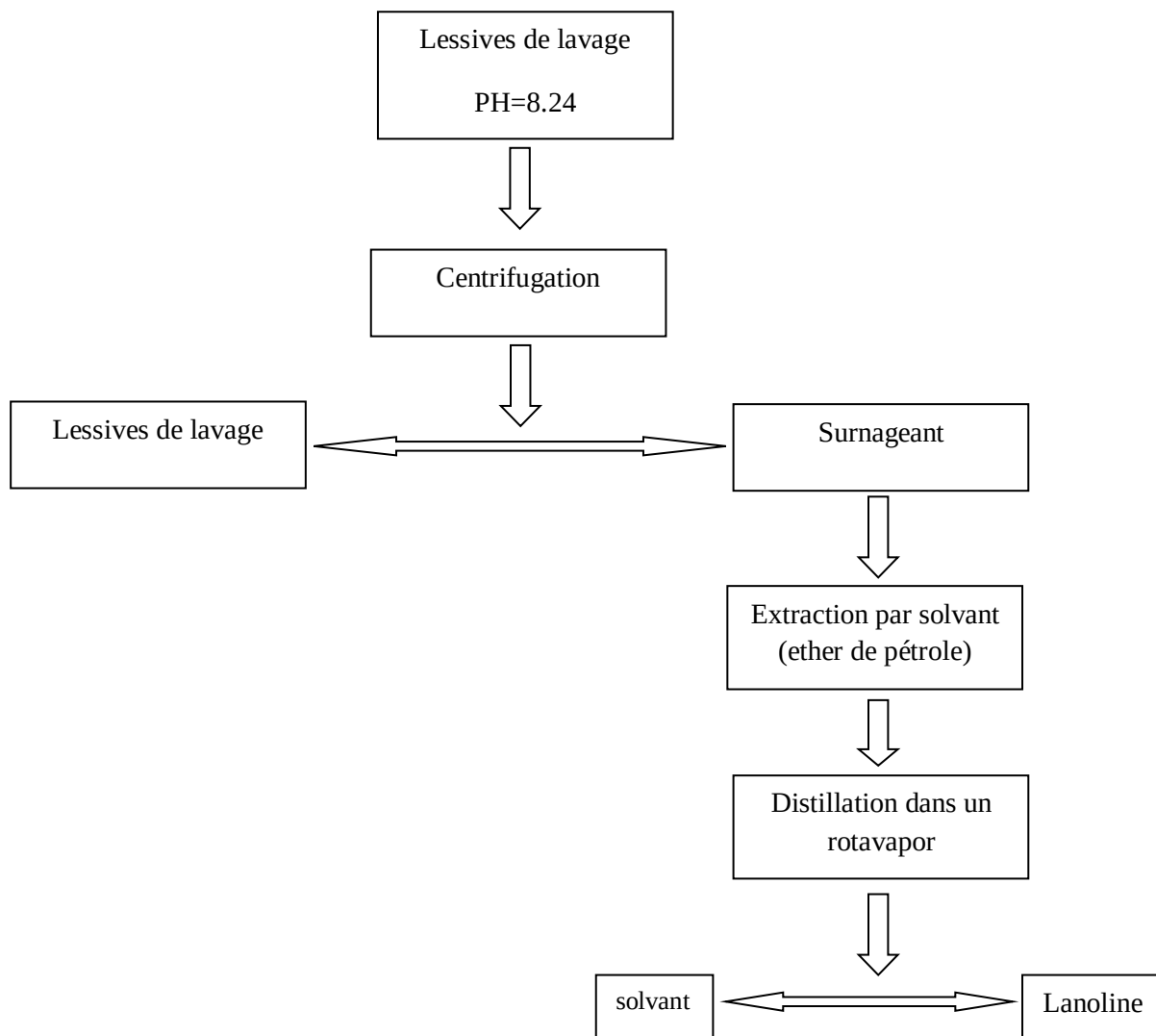


Figure IV. 6 :Schéma de principe d'extraction par méthode mécanique

Rendement :

Les rendements d'extraction pour les deux méthodes (mécanique et chimique) sont calculés par la même méthode :

$$R\% = \frac{\text{la masse de la matière extraite dans les lessive de lavage}}{\text{la masse de la laine à traiter}}.$$

IV.4.2 l'extraction de lanoline à partir de la laine brute**IV.4.2.1 Extraction par solvant****Principe**

l'extraction se fait en utilisant un solvant à froid, pour cela la laine (on a pris $m_0 = 5\text{ g}$) est traitée par xylène, le miscella obtenu est distillé à l'aide d'un rotavapor (sous vide) pour obtenir la matière grasse (lanoline).

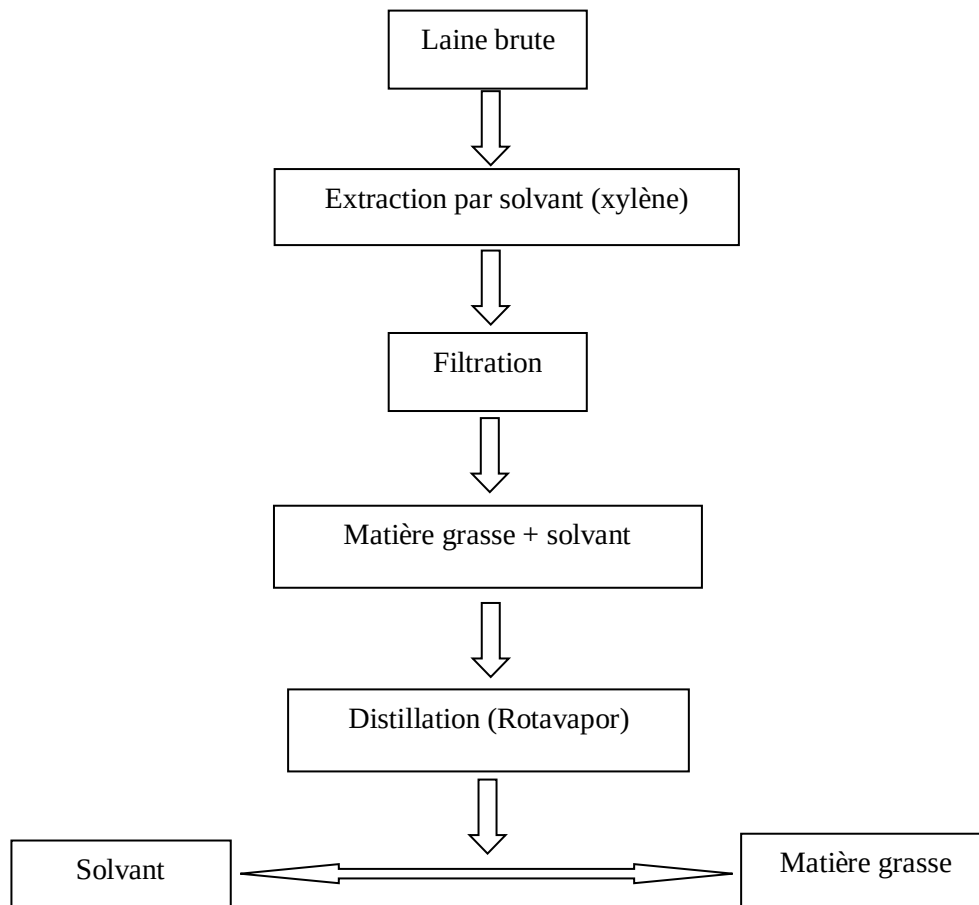


Figure IV. 7 : Schéma de principe de l'extraction de lanoline à partir de la laine brute.

Rendement

Soit le rendement de l'extraction par solvant est égale :

$$R\% = \frac{(m - m_0)}{m_T} \cdot 100$$

Avec

m_0 = masse de ballon vide avant l'extraction.

M = la masse de ballon après l'extraction.

M_t = masse totale de la laine utilise dans l'extraction.

IV.4.2.2 Extraction par soxhlet**Principe**

la matière à extraire est pesée ($m_t = 5g$), ensuite mise en contact dans la cartouche du soxhlet le solvant (l'hexane) est introduit dans le ballon (soit m_0 sa tare), puis chauffage pour démarrer l'extraction.

L'extraction est arrêtée lorsque le liquide entourant la cartouche devient clair, cette couleur indiquant que le solvant n'extrait plus rien du solide.

Le contenu de ballon (solvant + matière grasse) est ensuite passé au rotavapor pour éliminer le solvant et récupérer la matière grasse, Soit m_1 la masse de ballon après l'extraction.

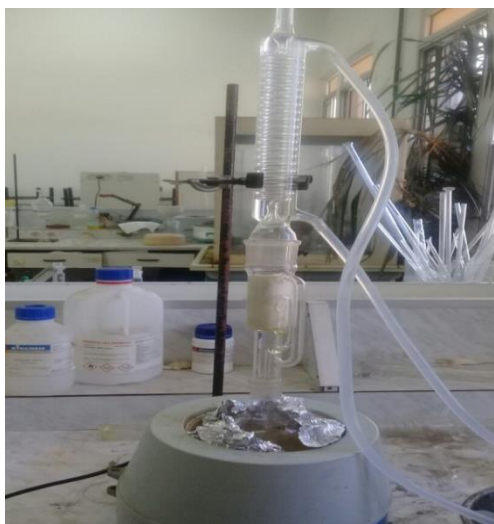


Figure IV. 8 :.montage de l'extraction de lanoline à partir de la laine brute par soxhlet.

Rendement

Soit le rendement de l'extraction par soxhlet est égal

$$R\% = \frac{(m - m_0)}{m_T} \cdot 100$$

IV.5 Le raffinage de lanoline

IV.5.1 Le traitement acide

Principe

Il permet de débarrasser la graisse brute de ses impuretés sous l'action d'un acide. Ce traitement est suivi d'un lavage à l'eau chaud pour éliminer les acides résiduels.

Elle permet également d'éliminer les métaux lourds susceptibles d'être présent et que la neutralisation ne pourra pas éliminer totalement, ces composés entraînent certains inconvénients :

- formation des émulsions.
- formation de mousses au cours du séchage.
- Désactivation des terres décolorantes.

Réactifs

Matière grasse brute.

Acide phosphorique ($H_3 PO_4$) à 75%.

Matériels et appareillage :

Bécher.

Plaque chauffante.

Baromètre.

Papier filtre.

Mode opératoire

- Chauffer la matière grasse brute à 50 °C.
- Ajouter 3% en poids d'acide phosphorique.
- Maintenir l'agitation pendant 30min.
- Laisser décanter.
- Séparer les deux phases en récupérant la phase grasseuse.
- Laver cette dernière avec de l'eau chaude afin d'éliminer les acides résiduels.
- Filtrer pour récupérer la graisse.

IV.5.2 La neutralisation

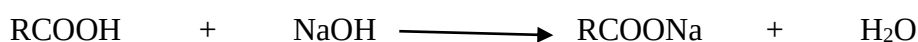
La neutralisation de lanoline brute qui est légèrement acide. Cette acidité est due d'abord à la présence d'acide gras libre dans la matière grasse et l'excès d'acide phosphorique qui n'a pas réagi avec les phosphatides lors de l'opération de traitement acide, Cette acidité est neutralisée par ajout d'une solution de soude directement sur elle.

Entre autre la soude s'attaque aux esters qu'elle saponifie, cette saponification parasitaire est plus intensive si la soude est plus concentrée et la température de mélange est plus élevée.

Le savon formé, qui est insoluble dans la matière grasse se dépose entraînant avec lui de nombreuses impuretés.

Avant de procéder à la neutralisation, il est nécessaire de déterminer l'indice d'acide.

La neutralisation s'effectue selon la réaction suivante :



Réactifs

Graisse de laine traitée préalablement à l'acide phosphorique.

Solution de soude.

Solution de NaCl à 10%.

Matériels et appareillage :

Becher.

Plaque chauffante+agitateur. .

Burette.

Mode opératoire

- Chauffer la graisse de laine dans un bécher à 50°C en agitant intensivement.
- Ajouter la solution de soude à même température.
- Agiter le mélange en chauffant à 60°C pendant 30 à 40 min.
- Arrêter l'agitation et ajouter la solution de NaCl à 90-95°C à 2% de poids de corps gras.
- Laisser au repos pendant 10 min.
- Laisser décanter.

IV.5.3 Le lavage

Principe

Lanoline neutralisée contient encore des traces de savon. Ce derniers sont éliminées par des lavages successifs à l'eau jusqu'à leur disparition.

Cette opération permet d'éliminer les substances alcalines (savon et soude en excès) présentes dans elle après la neutralisation.

Réactifs

Graisse de laine neutralisée.

Solution de NaCl à 10%.

Eau distille à 10% d'éthanol.

Phénol phtaléine.

Matériel

Ampoule à décanter

Plaque chauffante + agitateur.

Mode opératoire

- Chauffer la matière grasse jusqu'à 90 °C.
- Transverse dans ampoule à décanter.
- Laver deux fois avec la solution de NaCl chauffée, et deux fois avec l'eau alcoolique chaude.
- Après chaque lavage laisser au repos pendant 10 min pour bien séparer l'agent de lavage.

IV.5.4 Le séchage**Principe**

L'humidité présente dans la matière grasse lavée est éliminée avant l'opération de décoloration car elle peut provoquer un colmatage rapide des filtres, surtout en présence de savon.

Le corps gras est séché à 105-110 °C.

Réactifs

Graisse de laine lavée.

Matériels :

Bécher

Plaque chauffante.

Mode opératoire

- Chauffer la graisse lavée à la température 105°C en agitant sans cesse jusqu'à la disparition de la mousse formée sur la surface de corps gras.
- Après séchage nous avons déterminé l'indice d'acide de nouveau.

IV.5.5 La décoloration

Principe

Le but de la décoloration (90 à 95°C) n'est pas seulement de produire une matière grasse de couleur conforme, mais aussi joue un rôle essentiel (nettoyant) dans la purification. Elle consiste à éliminer les pigments colorés par adsorption sur une terre décolorante, suivi d'une filtration qui permet d'obtenir une matière grasse débarrassée de toutes impuretés solides.

Réactifs

Matière grasse séchée.

Terre décolorante.

Matériel

Plaque chauffante +agitateur.

Papier filtre.

Entonnoir, bécher.

Mode opératoire

- Chauffer la matière grasse à la température de 60°C en agitant avec une vitesse de 200tour/min.
- Ajouter 3% de terre décolorante de poids de lanoline et chauffer jusqu' la température de 90°C à 95°C pendant 15 min.
- Arrêter l'agitation et filtrer.
- On voit la décoloration de lanoline en comparaison avec celle non décolorée.



Figure IV. 9 : Lanoline avant raffinage. /Figure IV. 10 : Lanoline après raffinage.

IV.6 Caractérisations physico-chimiques

IV.6.1 La densité relative (AFN T 60 214)

La densité ou la masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume, donc c'est le rapport du poids d'un certain volume d'un corps et le poids du même volume d'un corps de référence (eau).

Mode opératoire

- On utilise un pycnomètre de 10 ml, on le pèse à vide soit M_0 sa tare.
- On le remplit par l'eau distillée puis on le pèse soit M_1 sa masse .
- Ensuite on fonde la matière grasse et on remplit le pycnomètre séché et on le pèse, soit M_2 sa masse.
- La densité de la matière grasse est calculée par la formule

$$d = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0}$$



Figure IV. 11 :.pycnomètre.

IV.6.2 Point de fusion

Point de fusion d'un corps représente la température à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide. Lorsqu'un corps solide pur est chauffé, la température augmente jusqu'à atteindre le point de fusion. Là, la température reste constante tant que le corps n'est pas passé entièrement sous phase liquide.

Mode opératoire

- Pour la mesure de la température de fusion, on utilise le banc kofler.

- On dépose une petite quantité de la matière grasse sur la partie la plus à droite de la plaque chauffante et on fait glisser le curseur vers la zone la plus chaude (à gauche) de la plaque tout en faisant attention au point de commencement de la fusion des premiers cristaux et on note la température qui correspond à ce point.



Figure IV. 12 : Banc kofler.

IV.6.3 Indice de réfraction (Norme NF T 60-212)

L'indice de réfraction d'une matière grasse 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 la matière grasse maintenue à une température constante. L'indice de réfraction n'a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses. Plus la lumière est ralentie, plus la matière a un indice de réfraction élevé.

Principe

Suivant le réfractomètre utilisé, soit mesurer directement l'angle de réfraction, soit observer la limite de réflexion totale, la matière grasse étant maintenue dans les conditions d'isotropisme et de transparence.

Mode opératoire

- Laver les prismes du réfractomètre à l'éther de pétrole.
- Les essuyer avec un chiffon propre très doux.
- Verser alors entre les prismes 2 à 3 gouttes de matière grasse fondue.
- Déplacer alors la lunette de visée pour que la ligne de séparation de la plage claire et de la plage sombre se situe à la croisée des fils du réticule.
- Lire l'indice de réfraction de l'huile à $T^{\circ}\text{C}=40^{\circ}\text{C}$.



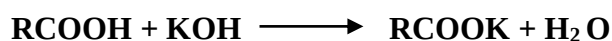
Figure IV. 13 :réfractomètre.

IV.6.4 Indice d'acide (NORME FRANÇAISE T60 204)

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour la neutralisation des acides libres contenus dans 1g d'huile essentielle. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps, l'indice d'acide permet donc de juger de leur état de détérioration.

Principe

Le principe est basé sur la mise en solution d'une prise d'essai connue d'un corps gras dans un mélange de solvant ensuite titrage des acides gras libres présents à l'aide d'une solution éthanoïque d'hydroxyde de potassium selon la réaction :



Mode opératoire

- Introduire la prise d'essai (1g de lanoline) dans un erlenmeyer.
- Ajouter un mélange toluène + éthanol pour la dissoudre.
- Neutraliser en présence de quelques gouttes de phénophtaléine à 1%.
- Agiter énergiquement et titrer avec la solution d'hydroxyde de potassium éthanolique (la solution éthanoïque titrée est à 0,1 N) jusqu'à coloration rose de la phénophtaléine persistant pendant au moins 10 secondes.
- On note le volume de la solution éthanoïque de KOH ajoutée.

L'acidité, exprimée en pourcentage est égale à :

$$\text{IA} = 56.1 \frac{V N}{P}$$

Avec :

V : Volume en ml de KOH (0,1 N) nécessaire au titrage.

N est la normalité de la solution d'hydroxyde de potassium (0.1) utilisée.

P est la prise d'essai en grammes.

56,11 : Masse molaire, exprimée en g/mole, d'hydroxyde de potassium.



Figure IV. 14 : résultats de l'indice d'acide.

IV.6.5 Indice de saponification (NORME FRANÇAISE T60 206)

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaires pour neutraliser » l'acidité libre et

Saponifier à chaud les esters de 1 g de corps gras.

La valeur de l'indice de saponification nous permet d'estimer les longueurs des chaînes de Carbone des acides gras constituant l'huile d'une part, et de calculer les masses moléculaires Moyennes des acides gras et des triglycérides qui renferment l'huile.

Principe

Le corps gras est soumis à l'ébullition à reflux avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium et l'excès de KOH est titré par une solution de HCl à 0.5N.

Mode opératoire

- 2 g d'échantillons sont pesés puis mis en solution dans 50ml de KOH alcoolique dans un ballon de 250ml.
- Placer ensuite un réfrigérant sur le ballon.
- L'échantillon par la suite chauffé à 80° C pendant 1h 30mn pour être sûr que la saponification soit complète.
- Titrer l'échantillon après refroidissement du récipient en présence de phénolphthaléine avec du HCl 0,5N jusqu'à disparition complète de la couleur rose.
- Dans les mêmes conditions, un essai à blanc est effectué.

L'Indice de Saponification est calculé selon l'équation :

$$IS = \frac{(V_0 - V)N}{P} .56.1$$

V_0 est le volume d'HCl 0,5N requis pour titrer le blanc,

V est le volume d'HCl 0,5N requis pour titrer l'échantillon,

N est la normalité de la solution d'HCl,

P est la prise d'essai en gramme.

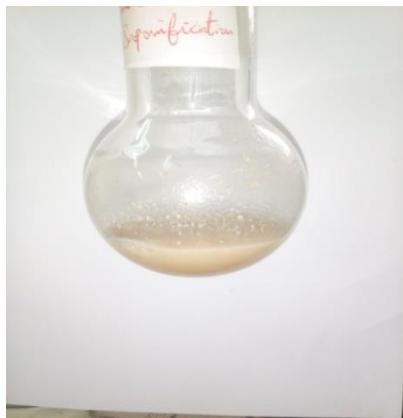


Figure IV. 15 : résultats de l'indice de saponification.

IV.6.6 Indice d'Ester (IE)

L'Indice d'Ester est la masse en milligramme de potasse requise pour la saponification à Chaud des esters contenus dans un gramme de corps gras. Il est calculé à partir de l'Indice D'Acide (IA) et l'Indice de Saponification (IS). Il permet d'évaluer une éventuelle hydrolyse Des triglycérides (FAO, 1979).

L'Indice d'Ester est calculé selon l'équation suivante :

$$IE = IS - IA$$

IS : Indice de Saponification.

IA : Indice d'Acide.

IV.6.7 Indice d'Iode (II) (NORME FRANÇAISE T60 203)

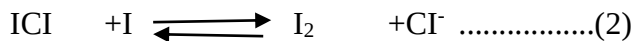
L'indice d'iode d'un corps est la masse de diiode, exprimée en gramme, que l'on peut fixer par addition sur 100 grammes de lipide. Il permet d'évaluer le degré d'insaturation.

Le principe se base sur le titrage, par le thiosulfate de sodium, de l'excès de réactif de Wijs Transformé en iode par l'addition de l'iodure de potassium.

La norme (ISO : 3961-1996) est utilisée pour déterminer l'indice d'iode



Le réactif de Wijs qui n'est pas fixé sur les doubles liaisons est détruit lors de l'addition d'une Solution d'iodure de potassium pour former du di iode I₂, selon la réaction (2) et Le titrage du Di iode formé, par une solution connue de thiosulfate, permet de connaître la quantité de Matière d'I-Cl réaction (3)



Mode opératoire

- 2g pesé de la matière grasse dans une fiole de 100ml est mis en solution dans 10ml de chloroforme pour la dissolution et 10ml de réactif de Wijs sont ajoutés.
- Agiter doucement la fiole après l'avoir bien bouchée, et la placer dans un endroit à l'abri de la lumière pendant 1 heure à 20°C.
- Additionner ensuite 10ml de KI à 100g/l et 50ml d'H₂O distillée.
- Titrer l'échantillon avec le thiosulfate de Na (0,1N) en utilisant comme indicateur une solution d'empois d'amidon à 0,5%.
- Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'à la disparition de la couleur bleue violette, la solution devient alors transparente.
- Un essai à blanc sans matière grasse est réalisé en même temps dans les mêmes conditions.

L'indice d'iode est calculé selon la formule suivante :

$$\text{II} = 12.69 \text{ C} \frac{(\text{V}_0 - \text{V})}{\text{P}}$$

V₀ : est le volume en ml de thiosulfate de Na pour le blanc,

V : est le volume en ml pour titrer l'échantillon,

C : est le titre exact de la solution de thiosulfate de Na utilisée,

P : est la prise d'essai en grammes.

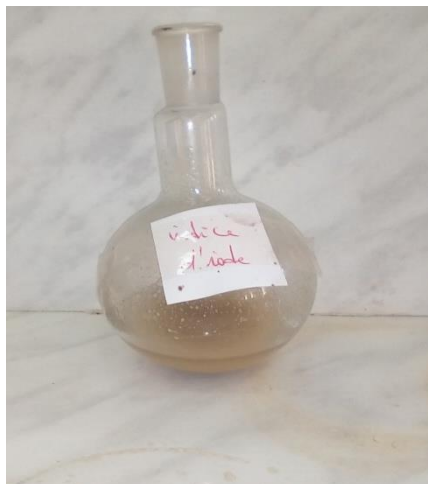


Figure IV. 16 : résultats de l'indice d'iode.

IV.7 Composition chimique de lanoline

IV.7.1 Fractionnement de l'insaponifiable de lanoline par CCM

L'isolement de l'insaponifiable de la matière grasse est réalisé suivant la norme AFNOR NF T 60-205 et les différentes classes de constituants de cet insaponifiable sont séparées par chromatographie sur couche mince (CCM) car cette méthode s'avère la plus efficace pour séparer des constituants de polarités différentes.

Principe

La chromatographie sur couche mince (CCM) est basée essentiellement sur des phénomènes d'adsorption et sur le principe de la capillarité. Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve chromatographique, l'éluant monte à travers la phase stationnaire (PhS). Mais, en fonction de sa densité, de sa solubilité dans la phase mobile et des forces électrostatiques retenant le composant sur la PhS, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse dans l'absorbant.

Cette méthode comporte trois étapes

- Préparation des plaques.
- Développement.
- Révélation.

Nous avons effectué trois analyses CCM dans différentes conditions opératoires afin d'identifier le maximum de constituants de l'insaponifiable, le principe est le même, la variable est le solvant d'éluant :

Pour la première plaque nous avons utilisée de chloroforme.

Pour la deuxième plaque l'éluant est un mélange : hexane/acétate d'éthyle (80/20 : v/v).

Pour la troisième plaque l'éluant est un mélange : d'hexane/éther d'éthylique (94/06 : v/v).

Type de la plaque CCM pour analyse qualitative

La plaque à chromatographie est une plaque d'aluminium recouvert mince couche de gel de Silice (commercial). La couche de gel de silice constitue ce que l'on appelle la phase fixe.

Préparation des échantillons

Nous avons utilisé trois plaques, pour la première et la deuxième ont été consacré pour l'insaponifiable, tandis que la troisième plaque, à été réservé pour isole les alcools gras de la lanoline.

Dosage de l'insaponifiable

Saponification

Le dosage de l'insaponifiable a été réalisé suivant la norme AFNOR NF t 60-205.

La matière grasse extrait (2 g) est dissous dans 40 ml de chloroforme et saponifié par 40ml d'hydroxyde de potassium (KOH) 2M, Le tout est mis à reflux pendant 1 heures arrêter le chauffage.

On ajoute en fin de 40 ml d'eau distillée par le haut du réfrigérant et agiter en tournant.

Extraction des matières insaponifiable

Après refroidissement transverse la solution dans ampoule à décanter, rincer le ballon et les régularisateurs d'ébullition plusieurs fois par l'hexane, en utilise au total 40ml d'hexane. et verser les liquide de rinçage dans l'ampoule à décanter .Boucher et agite énergiquement pendant 1 min. En équilibrant périodiquement la pression par retournement de l'ampoule à décanter et ouverture du robinet.

Laisse reposer jusqu'à séparation complet de deux phase, puis soutirer la phase inférieure le plus complètement possible (la partie insaponifiable), pour l'analyse de CCM et CPG.

Procéder a deux nouvelles extractions de la phase savonneuse. En utilisant à chaque fois de le même façon 40 ml d'hexane, Rassemble les trois extraits hexanique dans un ampoule à décanter.

➤ **Lavage :**

L'extrait hexanique suivi d'un lavage avec l'éthanol 3 fois avec des fraction de 25 ml jusqu'à ce que le lavage ne donne plus une coloration rose après ajout d'une goutte de solution de phénol phtaléine

Évaporation de solvant :

Transvaser la solution dans un ballon de 250ml, et évaporer les solvants à l'aide de rota vapeur.

➤ **Séchage :**

Le résidu ainsi obtenu est séché à 103 °C pendant 15 min, puis laissé refroidir dans un dessiccateur. Ce résidu constitue la fraction insaponifiable qui va servir pour la détermination la teneur insaponifiable.

➤ **La teneur en insaponifiable :**

Avec :

$$\%Insaponifiable = \frac{M_1}{M_0} * 100$$

M₁ : masse en gramme du résidu séché de l'insaponifiable.

M₀ : masse en gramme de la prise d'essai .

✚ **Développement de la plaque**

- Introduire l'éluant ou le mélange de solvants dans la cuve.
- Ajuster le niveau à environ 0,5 cm du fond de la cuve.
- Fermer le récipient (la cuve doit être saturée de vapeur de solvant)
- Dépôt de l'échantillon sur la plaque.
- Déposer environ 0,5 ml de la solution en un point situé à 1 cm de l'extrémité inférieure de la plaque ; le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm pour la disposition de plusieurs produits, laisser sécher.
- . Placer la plaque dans la cuve en position verticale.
- Refermer le récipient qui ne doit plus être déplacé.
- Lorsque le front du solvant se trouve à environ 1 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, la retirer et marquer cette position.

Révélation et calcul de R_f

- Sécher la plaque à l'aide d'un séchoir
- Révéler les taches sous une lampe U V
- Cercler les taches et pointer leur centre.
- Calculer les R_f.

$$R_F = \frac{h_1}{h_2}$$

Avec :

h₁ : la distance parcourue par l'élément.

H₂ : la distance parcourue par l'éluant.

IV.7.2 fractionnement des acides gras par CPG **Principe physico-chimique**

La CPG repose sur l'équilibre de partage des analytes entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire.

Le mélange à analyser est vaporisé puis transporté à travers une colonne renfermant une substance liquide ou solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport se fait à l'aide d'un gaz inerte, appelé gaz vecteur, qui constitue la phase mobile.

 Extraction de la fraction des acides gras

- La phase aqueuse (saponifiable) est acidifiée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H₂ SO₄).
- Après scission complète des savons et libération des acides gras.
- L'extraction des acides s'effectue par cinq fois 5 ml d'un mélange hexane-éther, agiter et laisser décanter.

Prélever la phase surnageant pour l'analyse de CCM et CPG.

 Détermination de la teneur en acides gras

Le résidu obtenu est pesé après séchage à 103°C puis refroidi dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

$$AG\% = \frac{M_1}{M_2} \cdot 10$$

M_1 : masse en gramme du résidu séché d'acide gras.

M_2 : masse en gramme de la prise d'essai.

➤ **Mode opératoire pour réaliser une analyse CPG**

- Vérifier qu'une colonne (ou plusieurs) est/sont déjà en place dans le chromatographe.
- Programmer le four expérimental.
- Balayer une grande plage de température, par exemple de 50 à 250 °C sur 10 min, Si une méthode isotherme est désirée, commencer par le même gradient, puis resserrer les valeurs extrémales par itération pour obtenir le pic correspondant à l'analytes d'intérêt au temps de rétention jugé adéquat.
- Préparer une solution d'échantillon à concentration environ égale à 1 mg. ML^{-1} , dans un Solvant volatil (par cyclohexane, acétate d'éthyle).
- Choisir la colonne. Par défaut, une colonne apolaire est suffisante.
- On réserve généralement l'utilisation de colonnes polaires aux cas où les volatilités des analytes à séparer sont très proches.
- Injecter environ 1 μL dans l'injecteur. Par défaut, on peut choisir comme température de l'injecteur la plus haute température atteinte dans le four pendant l'analyse.
- Afin de nettoyer la colonne, on peut la laisser quelques minutes à la température maximale d'utilisation. Ceci permet de débarrasser la colonne des analytes les moins volatiles qui sortis de la colonne à la fin de l'analyse, et risquent de sortir lors d'une injection ultérieure.

V V : Résultats et discussion

V.1 Les analyses des lessives de lavage de la laine

Tableau.V. 1 : tableau des résultats d'analyses des lessives de lavage de la laine.

Analyses de lessive de lavage	pH	MG	DBO
Avant traitement acide	8.21	/	4900
Après traitement acide	3.58	46.24%	720

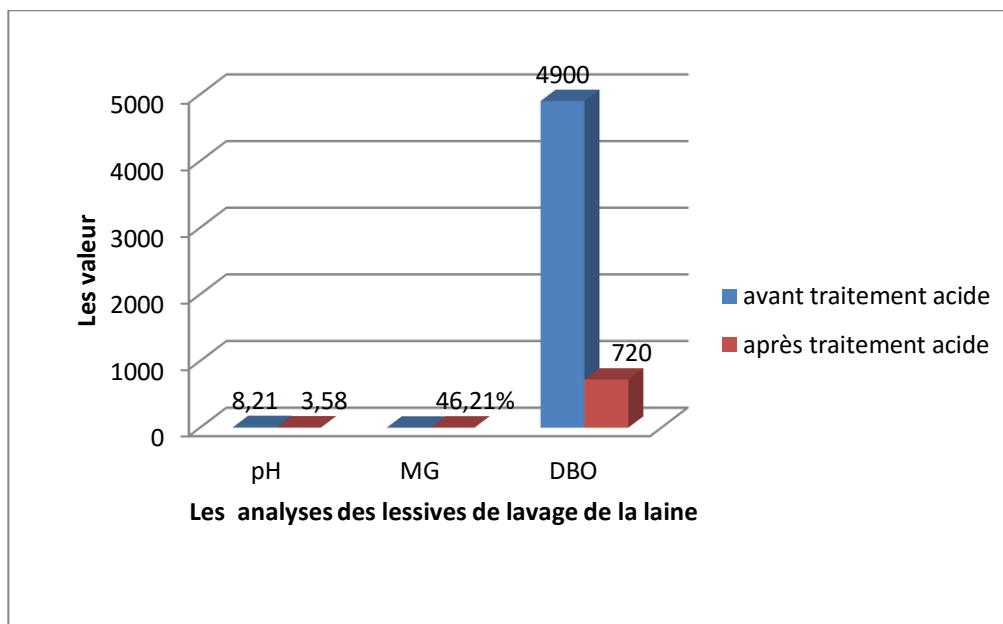


Figure.V. 1 : Histogramme des analyses des lessives de lavage de laine

➤ Interprétation des résultats

✚ Avant le traitement acide

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les lessives de lavage de laine ont un PH basique dû certainement à l'utilisation du carbonate de soude dans le lavage.

La demande biochimique est un indicateur important pour évaluer la quantité en matière organique présent dans ces eaux.

Elle représente la quantité d'oxygène utilisée par les bactéries pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement les matières biochimiques oxydables présentes dans l'eau, Si le développement des bactéries augmente, la consommation d'O₂ augmente donc la valeur de

DBO₅ est élevée car la quantité de la matière organique dégradée présente dans l'échantillon est élevée.

✚ Après le traitement acide

La matière grasse se trouve généralement émulsionnée avec les eaux de lavage, cela nécessite un abaissement de pH pour casser les émulsions, former le savon et libérer la matière grasse pour la récupérer.

Nous constatons que les valeurs de la demande biochimique en oxygène sont réduites après le traitement acide.

Nous avons remarqué aussi que la teneur en matière grasse de ces lessives est très élevée, cela nous incite à penser à sa récupération et valorisation, cette étape constitue un pas important pour l'épuration de ce rejet industriel d'une part sans oublier l'aspect utilitaire de la matière récupérée d'autre part.

V.2 Rendements d'extraction de lanoline

Tableau.V. 2 : tableau des rendements des extractions de lanoline.

Méthode d'extraction	A partir de lessives de lavage (10 litre)		A partir de la laine brute (5g)	
	Méthode chimique	Méthode mécanique	Par solvant	Par soxhlet
Rendements %	46.32	21.21	11.12	7.39

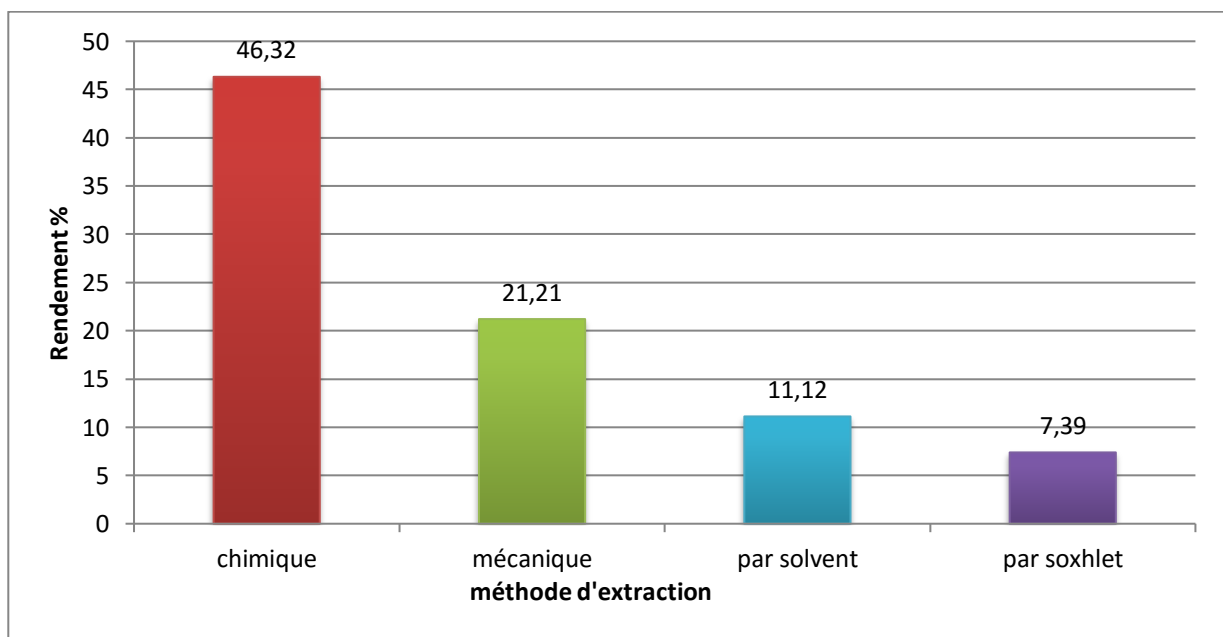


Figure.V. 2 : Histogramme de la comparaison entre les rendements des différentes méthodes d'extraction.

➤ Interprétation des résultats

Comparaison entre les modes d'extraction :

- L'extraction par voie chimique est plus efficace que la voie mécanique car l'utilisation de l'acide sulfurique (H_2SO_4) permet de casser les émulsions, d'hydrolyser les savons et d'attaquer directement la matière grasse. Selon la voie mécanique l'extraction se fait directement par centrifugation des lessives de lavage pour séparer la phase grasse de l'eau donc on aura des petites quantités de matière grasse extraite ; ce qui engendre un faible rendement par rapport à la voie chimique.
- Généralement le rendement d'extraction par soxhlet (à chaud) est plus grand que l'extraction par solvant (à froid).

Dans notre cas le rendement de l'extraction à froid devient plus grand que l'extraction à chaud à cause de la décomposition de la matière grasse à haute température.

La qualité de la matière grasse obtenue après l'extraction à froid est meilleure en raison de ce que nous avons cité auparavant. Ce plus permet de garantir une matière grasse à qualité supérieure parce que Le chauffage de la matière première lui enlève toutes ses propriétés et caractéristiques.

V.3 Les caractéristiques physico-chimiques de lanoline

Tableau.V. 3 : tableau récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques de lanoline brute et raffiné

Caractéristique physico-chimique	pH	d	Point de fusion (°C)	Indice de Réfraction	Indice d'acide (mg de KOH/g de corps gras)	Indice de saponification (mg de KOH/g de corps gras)	Indice d'ester (g d'iode/ 100g de corps gras)	Indice d'iode (g/100g de corps gras)
Avant raffinage	2.15	0.97	68	-	12.11	106.2	94.09	32.99
Après raffinage	7.8	0.94	38.8	1.480	1.4	98.21	96.81	29.18

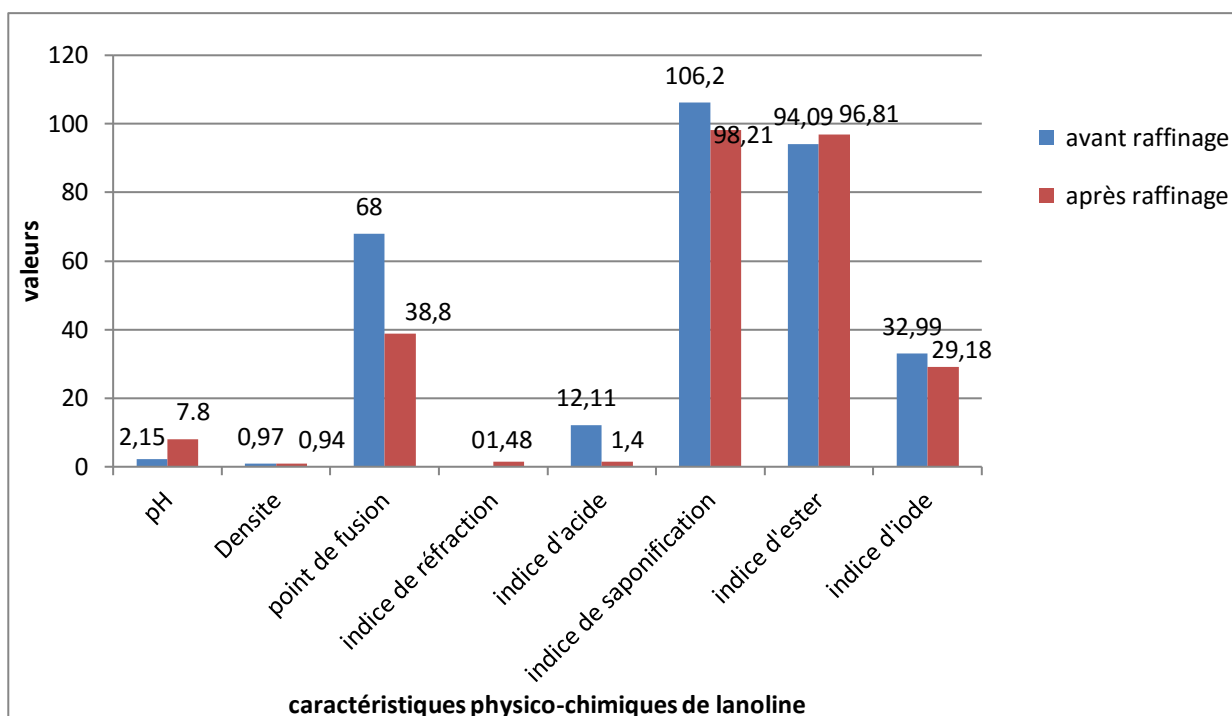


Figure.V. 3 : Histogramme des valeurs des caractéristiques physico-chimique de la lanoline avant et après le raffinage.

➤ **Interprétation des résultats**

✚ **Avant raffinage**

- Le pH de la lanoline avant le raffinage est acide (2.15), à cause de la fraction majoritaire des acides gras dans la composition de lanoline.
- La valeur de la densité trouvée dans cette étude est de l'ordre de 0,97, elle indique la présence de corps étrangers.
- La valeur de point de fusion est très élevée, car lanoline est impure.
- La valeur de l'indice de réfraction est illisible parce que lanoline est très visqueux à l'état brute.
- La valeur de l'indice d'acide est élevée (12.11 mg KOH/g de matière grasse), cela indique que la graisse de laine brute a une forte teneur en acide gras libres, qui doit être éliminée par raffinage.
- La valeur de l'indice de saponification (106.2 mg KOH/g de matière grasse), explique la présence de nombreux acides gras à longues chaînes, et la forte teneur en insaponifiable, cette teneur élevée donne à notre matière un intérêt particulier vu sa richesse en cholestérol. De ce fait, la lanoline constitue une source importante de cholestérol qui est très recherché dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.

- L'indice d'iode donne une indication globale de l'insaturation de la matière grasse (présence d'acides gras insaturés), La valeur de l'indice d'iode (94.09 g/100g de corps gras) montre que la lanoline n'est pas riche en acide gras polyinsaturés.

Après raffinage

- Le pH de la lanoline après le raffinage est neutre (7.19), grâce à l'élimination des matières solubles.
- La diminution de la valeur de la densité (0.94), indique que la lanoline est purifiée.
- La valeur de point de fusion est réduite (38.8°C), indiquant sa pureté.
- La valeur de l'indice de réfraction (1.480), paramètre qui détermine le degré d'insaturation des acides gras entrant dans la composition des matières grasses.
- La valeur de l'indice de saponification est réduite (98.21 mg de KOH/g de corps gras), elle s'explique par la teneur élevée en insaponifiables ainsi que la présence d'acides gras à longues chaînes dans la composition de la lanoline.
- La valeur de l'indice d'acide est réduite (1.4mg de KOH/g de corps gras) suite à l'élimination des acides gras libres pendant le raffinage.
- Nous constatons la diminution de la valeur de l'indice d'iode (29.18 g/100g de corps gras).
- Ces valeurs des caractérisations physico-chimiques obtenues pour la lanoline raffinée sont conformes aux valeurs trouvées dans la bibliographie.

D'après les résultats obtenus, il en ressort que notre matière est pure.

V.4 Composition chimique (teneurs en insaponifiables et en acides gras)

Tableau.V. 4 : résultats de la composition chimique de lanoline avant et après le raffinage.

Les teneurs %	En insaponifiable	En acide gras
Lanoline brute (avant le raffinage)	42	52
Lanoline pure (après le raffinage)	45	49

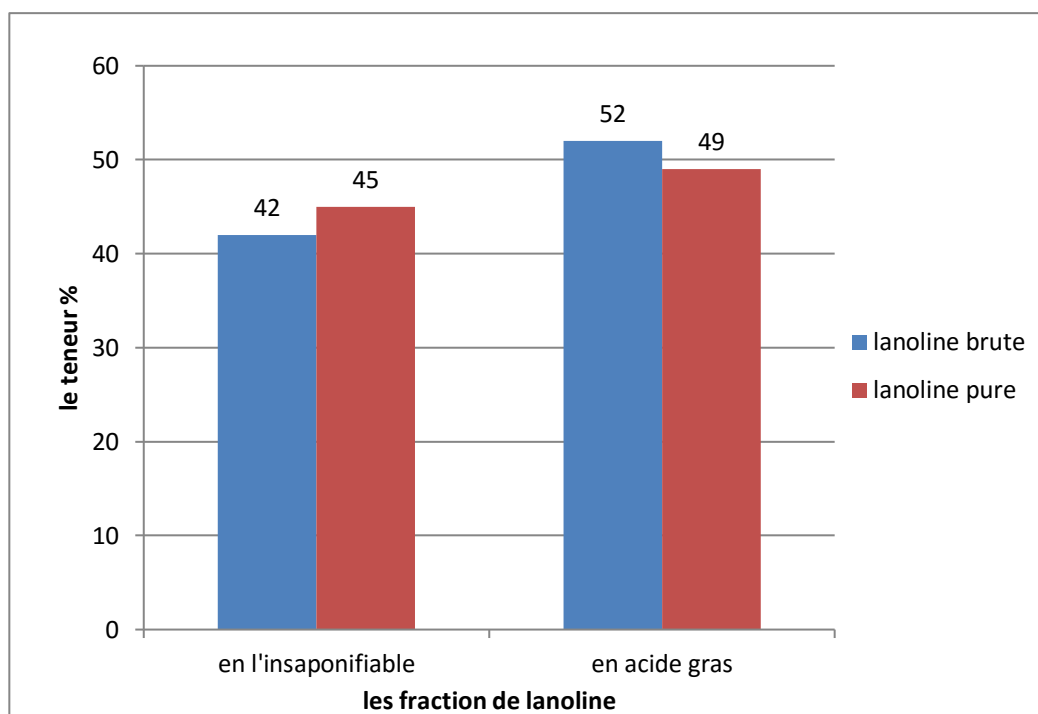


Figure.V. 4 : Histogramme les teneurs des fractions de lanoline avant et après le raffinage.

➤ **Interprétation des résultats**

Pour la matière brute nous relevons une forte teneur en matières insaponifiable qui est presque du même ordre que la teneur en acide gras totaux.

- la teneur en acide gras de lanoline diminue après le raffinage à cause de l'élimination des acides gras libres.
- la teneur en insaponifiable de lanoline augmente après le raffinage grâce à l'élimination des matières solubles.

V.5 Résultats des fractionnements de l'insaponifiable de la graisse de laine par CCM

Après développements des plaques : migration verticale du solvant d'élution jusqu'à 1 cm du bord supérieure de la plaque en entraînant avec lui les étalons ainsi que les constituants de l'échantillon à une vitesse plus ou moins grande selon leurs affinités au solvant.

La révélation a été effectuée par l'iode et observée par la lampe UV.

Première plaque

Rappelons que le solvant de développements utilisé est le chloroforme.

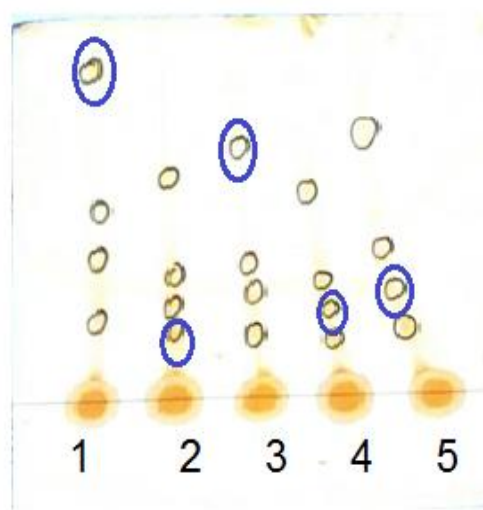


Figure.V. 5 : CCM de l'insaponifiable et différente fraction de RF révélé par l'iode -1ere plaque-.



Figure.V. 6 : CCM de l'insaponifiable et différente fraction observée sous la lampe UV - 1ere plaque-.

Tableau.V. 5 : R_f des différents constituant de l'insaponifiable des cire naturelle donne par la bibliographie[3]

R_f	composés
0.16	cholestérol
0.76	Squalène

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau.V. 6 : Récapitulatifs des temps de rétention –1^{er} plaque—

Fractions	Rapports frontales				Constituants
1	0.194	0.363	0.487	0.850	Hydrocarbures
2	0.168	0.233	0.324	0.571	cholestérol
3	0.155	0.272	0.337	0.759	Squalène
4	0.142	0.230	0.298	0.571	stérol
5	0.168	0.265	0.376	0.688	méthyl stérol

Nous avons déposé cinq point de l'insaponifiable et nous avons observé leur migration

Ces résultats nous ont permis d'identifier les fractions suivantes :

La fraction de **stérols** (cholestérol, méthyl stérol) ont été identifiées avec un rapport frontal compris entre les valeurs de 0.168 et 0.265, si nous observons la plaque CCM, nous constatons que cette fraction est majoritaire dans l'insaponifiable.

La fraction des hydrocarbures(Squalène) dont le plus grand rapport frontal correspond à celui du Squalène.

Deuxième plaque

Pour cette plaque nous avons utilisé un mélange (hexane + acétate d'éthyle) comme solvant d'élution.

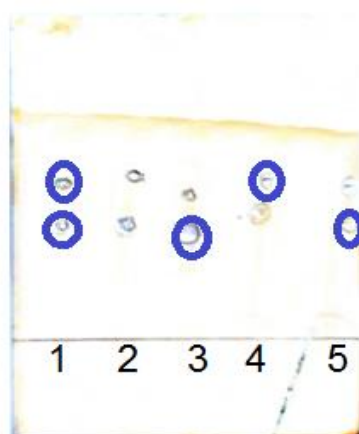
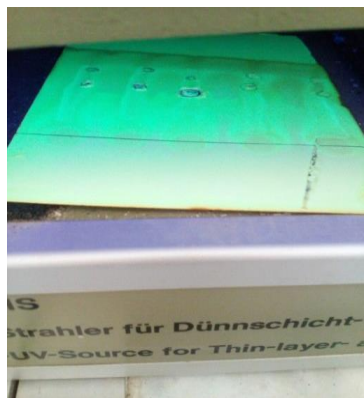


Figure.V. 7 : CCM de l'insaponifiable et différentes fractions de R_F révélées par l'iode-2^{ème} plaque-.



**Figure.V. 8 : CCM de l'insaponifiable et différente fraction observé sous la lampe UV
2eme plaque-.**

**Tableau.V. 7 : R_f des différents constituant de l'insaponifiable des cire naturelle donne
par la bibliographie[3].**

R_f	composés
0.24	stérols
0.38	Alcool aliphatique
0.52	Alcool terpénique

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau.V. 8 : Récapitulatifs des temps de rétention –2eme plaque—

Fractions	Rapports frontales		Constituants
1	0.410	0.698	Tocophérol, α –Tocophérol
2	0.716	0.735	
3	0.401	0.641	Alcools aliphatiques
4	0.566	0.698	α –Tocophérol
5	0.509	0.697	Alcools terpéniques

Les fractions N°1et 4 représente les vitamines E (tocophérol et α –Tocophérol).

La fraction N°3 est celle des alcools aliphatiques.

La fraction N°5 correspond aux alcools terpéniques.

Troisième plaque (acide gras)

Rappelons que le solvant d'élution est un mélange (hexane + éther di éthylique) et l'échantillon à analyser est spécialement préparé pour isoler les alcools gras d'une cire naturelle.

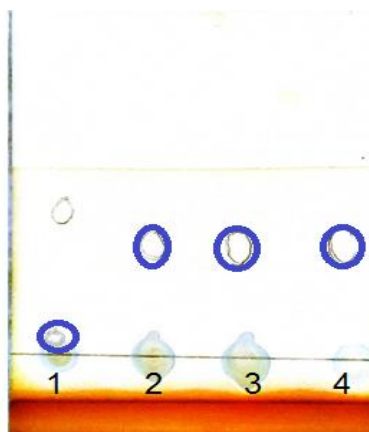


Figure.V. 9 : CCM de la fraction savonneuse et différents fractions de R_F révélé par l'iode-3eme plaque-.



Figure.V. 10 : CCM de la fraction savonneuse et différents fractions de R_F observé sous la lampe UV -3eme plaque-.

Tableau.V. 9 : R_F des différents constituant de saponifiable donne par la bibliographie[3]

R_f	composés
0.51	Acide gras
0.07	Alcool gras

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivants

Tableau.V. 10récapitulatifs des temps de rétention –3eme plaque—

Fractions	Rapports frontales	constituants
1	0.08	Alcool gras
2	0.55	Acide gras
3	0.53	
4	0.55	

Par référence donnée par la bibliographie, deux constituants ont été identifiés :

Le premier (fraction 1) représente les alcools gras.

Le second (fractions 2, 3, et 4) représente les acides gras.

V.6 Fractionnement des acides gras par CPG

Tableau.V. 11Quelque acides gras détectés dans la lanoline.

Acides gras	T _R (min)	Acides gras	T _R (min)	Acides gras	T _R (min)
i-C ₁₀	2.66	i-C ₁₄ OH ; n-C ₁₀	13.17	i-C ₁₈ OH	27.99
n-C ₁₀	3.49	i-C ₁₅ OH	17.56	i-C ₂₀ nC ₁₈ , OH	28.81
a-C ₁₁	4.17	i-C ₁₆ OH ; a-C ₁₇	19.09	n-C ₂₀	30.09
i-C ₁₂	5.90	i-C ₁₈ ; n-C ₁₆ OH	20.69	a-C ₂₁	32.50
a-C ₁₃	7.72	n-C ₁₈	22.82	iC ₂₀ , OH	33.83
i-C ₁₄	8.89	n-C ₁₈ OH	25.16	i-C ₂₀ nC ₂₀ , OH	34.85
i-C ₁₅	10.64	a-C ₁₉	26.81	n-C ₂₂	35.72

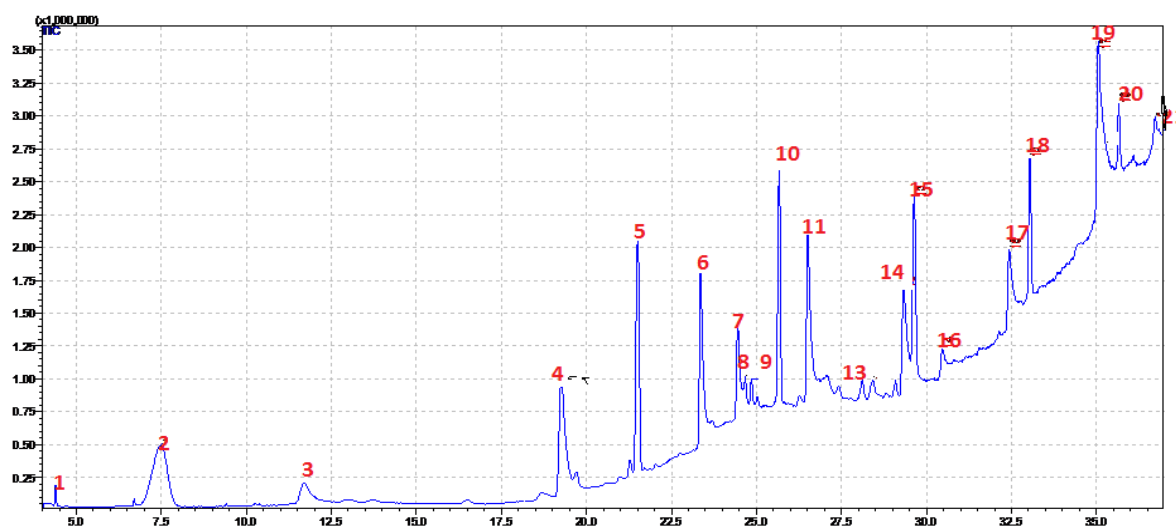


Figure.V. 11 : Chromatogramme obtenu par analyse CPG des acides gras de la lanoline.

➤ **Interprétation des résultats**

Nous constatons, d'après le chromatogramme obtenu par analyse des acides gras de la lanoline par CPG, que cette matière a une composition extrêmement complexe.

Elle est caractérisée par la présence de nombreux acides gras à courtes chaînes, nous citons comme exemple le C₁₂, ainsi que des acides gras à longues chaînes. Ces chaînes carbonnées sont soit à nombre pair ou impair d'atomes de carbones et sont sous forme iso, normal et antéiso acides.

Conclusion générale

Dans notre travail, dédié à la valorisation des eaux résiduelles de lavage de laine en tanneries, de nouvelles méthodes d'épuration des eaux sont proposées. Ces dernières sont basées sur les principes modernes de la protection de l'environnement : « Pollution Prévention », « Zero Discharge », « Waste Minimization », « Clean Technologies », ... où notre pays accuse un énorme retard.

Il est ainsi proposé, entre autres techniques, un traitement de ce rejet industriel de la tannerie de Rouiba (TAMEG) pour la récupération de la matière grasse entraînée dans les lessives de lavage de laine, ou bien de la laine brute par plusieurs méthodes d'extraction, ainsi l'efficacité de ces techniques ont été expérimentalement démontrées dans notre travail.

Les principaux résultats obtenus, sont exposés dans ce qui suit :

Le travail réalisé nous a permis d'évaluer la quantité de la matière grasse de laine à récupérer par différentes méthodes d'extraction, c'est une qualité assez importante et qui est susceptible d'être augmentée avec l'amélioration éventuelle du lavage ainsi que du rendement d'extraction de cette matière.

Après sa récupération, nous avons procédé à la caractérisation physico-chimique de la graisse de laine brute, ensuite à son raffinage qui a permis d'éliminer toutes les impuretés présentes dans la graisse brute.

La matière ainsi raffinée et analysée afin de déterminer ses caractéristiques physico-chimiques et sa composition. Pour cette fin nous avons fait appel à plusieurs méthodes physico-chimiques d'analyses notamment la chromatographie sur couche mince (CCM), qui permet l'identification des constituants de l'insaponifiable de la lanoline, et la chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour l'étude de la fraction des acides gras de l'insaponifiable de lanoline.

Les résultats des analyses effectuées nous ont permis d'affirmer que la lanoline locale présente les mêmes caractéristiques que celles citées dans la bibliographie. Par ailleurs, nous avons enregistré une forte teneur en matières insaponifiables proche de la teneur en acides gras.

Il serait judicieux que le thème proposé soit pris en charge d'une manière effective sur le plan pratique, à savoir la participation des entreprises concernées pour la protection de l'environnement en traitant leurs rejets sous tous leurs aspects d'une part, et d'autre part cette matière est d'une importance capitale étant donné qu'elle présente de nombreuses propriétés de grande importance et qu'elle constitue une importante Source de cholestérol qui est à son tour très recherché dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.

Annexes

Fiche technique de lanoline



FICHE TECHNIQUE

LANOLINE AD

INCI - LANOLIN - N° CAS 8006-54-0 - N° EINECS / ELINCS 232-348-6

DESCRIPTION :

La Lanoline est obtenue à partir de la graisse de laine qui est extraite elle-même des eaux de lavage de la laine. Le mouton en effet sécrète tout au long de sa vie une graisse qui imprègne sa toison et reste sur celle-ci jusqu'au lavage dans les usines textiles.

La Lanoline AD est conforme à la Pharmacopée Européenne III^{ème} édition et Américaine XXV^{ème} édition.

CARACTERISTIQUES :

Indice d'acide (mg KOH/g)	≤ 1
Point de goutte (°C)	38 - 44
Point de fusion (°C)	36 - 42
Perte à la dessiccation (%)	≤ 0.5
Cendres (%)	≤ 0.15
Indice de Saponification (mg KOH/g)	90 - 105
Indice d'iode (Wijs)	28 - 38
Chlorures (ppm)	≤ 150
Substances acides ou alcalines hydrosolubles	Conforme
Substances oxydables hydrosolubles	Conforme
Indice de Peroxyde (meq O ₂ /kg)	≤ 20
Pouvoir d'absorption d'eau (%)	≥ 200
Paraffines (%)	≤ 1
Couleur (Gardner) à 80°C	≤ 10
Teneur en BHT (ppm)	≤ 200
Teneur totale en pesticides (ppm)	≤ 40

APPLICATIONS : Cosmétiques - Pharmaceutiques

PRESENTATION : Tonnelet de 50 kg

Document commercial, renseignements n'engageant pas notre responsabilité.
Spécifications garanties disponibles sur demande.

Août 2010

Tableau des valeurs des caractéristiques physico-chimiques correspondant aux normes de la pharmacopée.[8]

Humidité	(1%)
Densité	(0.920-0.960)
Indice de réfraction	(1.480-1.489)
Point de fusion	(38-40°C)
Indice de saponification	(91-106)
Indice d'iode	(22)
Indice d'acide	(1)

Tableau des rapports frontaux des différents constituants de l'insaponifiable des huiles [24]

R_f	Composés
0,12	Stérols
0,25	Méthyl-stérols
0,38	Alcools triterpéniques
0,40	Tocophérols, tocotriénols
0,68	α - tocophérol
0,85	Hydrocarbures, caroténoïdes

Références bibliographie.

- [1] Tamersi Sabrina <<Eaux résiduelles de tanneries (épilages/pelannage) étude approfondie et application des technologies propres (recyclages et valorisation) >> 2018.
- [2] https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00285597/file/Verso_mars08.
- [3] Sadia Boumendil <<Récupération, caractérisation et valorisation de la lanoline>>, 2002
- [4] Frédéric Élie, << La laine de mouton : notions rudimentaires>> octobre 2008 -
- [5] <https://www.dplantes.com/ingredient/lanoline/>
- [6] Allin Caillas<< le rucher de rapport , succédanées de la cire d'abeille. Ed. 1984
- [7] <https://www.dplantes.com/ingredient/lanoline>.
- [8]Jossec Florence. <<Allergie à la lanoline et à ces dérivés : actualité ,à propos d'une analyse de tris ans dans un service de dermatologie, 24 Mai 2004.
- [9] Karleskind. A , << Manuel des corps gras. Technique et documentation (1992)
- [10] What's lanoline, Yoshicawa oil and fats CO , LTD 1988.
- [11] Douglas. A Rakin , << free fatty acids and soaps in New Zeland wool greases, New Zeland journal of technology>> (1985).
- [12] Horn. D .H .S. and Hougar. F.W, the isolation of some homologous higher molecular weight glycos from the unsaponifiable fraction of wool max.
- [13] Steve Orr, A brief guide to lanoline technology and application, lipid technology Janv 1998.
- [14] www.anses.fr/PNR901.htm
- [15] Afssa. Apports nutritionnels conseillés pour la population française. 3^e édition. Coordonateur Ambroise Martin. 2001
- [16] Dr. BENABDALLAH Hassiba <<Techniques d'extraction, de purification et de conservation>> 2015/2016
- [17] http://www.aromacopa.com/extracteur_de_soxhlet.php
- [18] <http://lveem.u-clermont1.fr/soxhlet.htm>
- [19] <https://perso.univ-rennes1.fr/patrick.bauchat/ue10C/tp/Extraction.htm>
- [20] Petco Inavo PENCHEV <<Eude de procédé d'extraction et de purification de produits

boiactifs à partir des plantes par couplage de techniqueséparatives et hautes pressions>> (2010).

[21] Recueil de méthodes d'analyse des corps gras ; INIA Boumerdes.

[22]dridi feryel << Extraction et analyse de l'huile issentielle de Cumin, formulation d'une pommade decongestionnante >> 2005.

[23] Benmaamar makhlouf << Chromatographie en phase gazeuse CPG. >> (2015/2016)

[24] Ghada Bensalem << L'huile de lentisque (pistacia L) dans l'est Algérien: caractéristique physico-chimique et composition en acides gras>> (2014/2015)