République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Draïa Adrar

جامعة أحمد دراية - أدرار

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplômede Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

Caractérisation physico-chimique d'huile de cade traditionnelle

---

Préparé par :

Mr. Bebana Def

Mr. Ben mekhtari Hamed

Membres de jury d'évaluation :

Mlle.Dahmani Siham	**Président**	**MCB**	**Univ. Adrar**
Mr. Hadjkouider Mohammed	**Encadreur**	**MCA**	**Univ. Adrar**
Mlle.	**Co-encadreur**	**MCB**	**Univ. Adrar**
Mr.Dahou Mohamed El-Amine	**Examinateur**	**MCA**	**Univ. Adrar**

Année Universitaire : 2021/2022

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People'sDemocraticRepublic of Algeria

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة أحمد دراية- أدرار
المكتبة المركزية
مصلحةالبحثالببليوغرافي

Ministry of Higher Education and Scientific Research
University Ahmed Draia of Adrar
The central library

جامعة أحمد دراية - أدرار

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): Hadjkouider Mohammed

مشرف مذكرةالماسترالموسومةبـــ : Caractérisation physico-chimique d'huile de cade traditionnelle

من إنجاز الطالب(ة): Bebana Def

و الطالب(ة): Ben mekhtari Hamed

كلية : Faculté des Sciences et de la Technologie

القسم : d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

التخصص: Génie Chimique

تاريخ تقييم / مناقشة: 08/06/2022

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والاليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في: 19 جوان 2022

مساعد رئيس القسم:

د. خليفتي تمسر
رئيس قسم المحروقات والطاقات المتجددة
بكلية العلوم والتكنولوجيا

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أدرار
قسم المحروقات والطاقات المتجددة
كلية العلوم والتكنولوجيا

ملاحظة :لاتقبل أي شهادة بدون التوقيع والمصادقة.

Remerciements

-Je remercie premièrement le Dieu tout puissant qui ne cesse de me protéger, merci seigneur de m'accorder ta bénédiction à travers ma soutenance.

-J'exprime mes profondes gratitudes et respectueuses reconnaissances à mon encadreur Mr. HADJ KOUIDER Mohammed, docteur a l'université d'Adrar pour sa bonne volonté d'accepter de m'encadrer et pour tout le temps qu'il m'a accordé et pour tous les conseils qu'il m'a prodigués.

-J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques m'ont permis de mener à bien mon travail.

-A vous mes frères et sœurs ainsi qu'à mes ami (e)s, et à tous ceux qui m'ont soutenu et me soutiennent encore. Du fond du cœur Merci, et que Dieu vous protège.

Dédicace

A nos parents pour le mérite d’être venu au monde, leurs soins et leurs instructions si précieux.

Ce petit effort est dédié à la personne la plus chère au monde, "ma mère", et à mon "père" très aimant, qui m'a toujours soutenu et a été là pour moi. A toute ma famille paternelle et maternelle, ainsi qu'à tous mes collègues et connaissances, et à tous ceux qui me connaissent.

Résumé :L'huile de cade ou l'huile de Katran est obtenue par distillation à partir du bois de minuscules buissons de Juniperus oxycedrus. Elle a une longue histoire d'utilisation comme désinfectant, antiseptique et répulsif. Dans le sud algérien, il est également utilisé pour aromatiser l'eau de boisson. Elle peint le fond des jarres à eau, des cruches et l'intérieur des guerbas dans ce rite coutumier, sans comprendre pourquoi, et c'est ce qui est une pratique dangereuse et peut avoir des conséquences néfastes sur la santé humaine. Le but de cette étude est de comparer les caractéristiques physico-chimiques de trois variétés distinctes de Katran extraites dans trois localités différentes d'Algérie, à savoir le Katran d'Alger, le Katran de Sétif et le Katran de Laghouat. La distillation fractionner des huiles a donnée des composés différents en termes de compositions chimiques et propriétés physiques.

Mots-clés :Katran, Alger, CCM, Spectrophotométrie infra-rouge, Distillation fractionnée, compositions chimiques.

الملخص

يُستخرج زيت الكاد أو زيت القتران عن طريق التقطير من خشب الشجيرات الصغيرة لعائلة العرعر أوكسي-دروس. يتم استخدامه تقليديا كمطهرات ذات قيمة علاجية ومطهرات ومبيدات حشرية. كما أنه يستخدم في نكهة مياه الشرب في جنوب الجزائر. عمومًا يكسو قاع جرة الماء والإبريق وداخل القربة، دون أن تفهم سبب هذه الطقوس التقليدية، وهذه ممارسة خطيرة ويمكن أن يكون لها عواقب وخيمة على صحة الإنسان. تهدف الدراسة الحالية بشكل أساسي إلى المقارنة بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنواع الثلاثة من نبات الكوترانس المستخرجة في 3 مناطق مختلفة من الجزائر وهي قتران من الجزائر العاصمة، قتران من سطيف لقتران من الأغواط. نتج عن التقطير التجزيئي للزيوت مركبات تختلف من حيث التركيبات الكيميائية والخواص الفيزيائية.

الكلمات المفتاحية:قترانالجزائر، سطيف، الأغواط،الطيف الضوئي بالأشعة تحت الحمراء، التقطير التجزيئي

Abstract: Cade oil or Katran is obtained by distillation from the wood of tiny Juniperus oxycedrus bushes. It has a long history of use as a disinfectant, antiseptic and repellent. In southern Algeria, it is also used to flavor drinking water. Painting the bottom of water jars, jugs and the inside of guerbas in this customary rite, without understanding why, and this is a dangerous practice and can have harmful consequences on human health. The aim of this study is to compare the physicochemical characteristics of three distinct varieties of Katran extracted in three different localities of Algeria, namely Katran from Algiers, Katran from Sétif and Katran from Laghouat. Fractional distillation of oils yielded compounds differing in terms of chemical compositions and physical properties.

Keywords: Katran, Algiers, Katran, Sétif, infrared spectrophotometry, Fractional distillation.

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclature et Abréviation

Introduction Générale.....2

Chapitre I : Généralités sur les goudrons

Définition des goudrons.....4

I. Les Goudrons végétaux.....4

I.1 Le goudron de pin ou goudron de Norvège (pine tar) 4

I.1.1 Mode d'obtention.....4

I.2 Le goudron de hêtre.....5

I.3 L'huile de bouleau.....5

I.4 L'huile de cèdre.....6

I.5 Le goudron de Cade.....6

I.5.1. Le genre Juniperus.....6

I.5.2 Production du goudron de cade.....6

I.5.2.1 Définition de la carbonisation ou distillation sèche.....6

I.5.2.2 Les fours.....7

I.5.2.3 Les techniques de distillation.....9

I.5.2.3.1 La distillation per descensum.....9

I.5.2.3.2 La distillation per ascensum.....9

II.1. Espèces utilisées pour la production d'huile de cade..... 10

II.1.2 Le Cadier Juniperus oxycedrus..... 10

II.1.3 Le Genévrier thurifère..... 10

II 1.4 L'espèce Juniperus oxycedrus.....12

II.2 Taxonomie.....13

II.3Morphologie générale et végétative.....14

II.4Conclusion 14

ChapitreII : Généralités sur l'huile de Cade

I.1 Introduction.....16

I.2 Différentes Composition de l'huile de cade.....16

II.1 Propriétés et physico-chimiques de l'huile de cade……..18

II.2 Les produits dérivés de l'huile de cade……19

III .1 Utilisations de l'huile de cade……19

III.1.1 Utilisations en médecine vétérinaire……..19

III.1.2 Utilisations en médecine humaine……20

IV.1 Toxicité de l'huile de cade……..20

V. Conclusion.....……..21

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1 Matériels et méthodes……23

III.1.1 But de travail……..23

III.1.2 Matériel végétal……..23

III.1.3 Echantillonnage de la matière végétale……23

III.1.4 Matériel de laboratoire……..23

III.2 Caractérisation de l'huile de cade (Katran)……..24

III.2.1 Caractéristiques organoleptiques……24

III.2.2 Caractéristiques physiques et chimiques……..24

III.2.2.1 Viscosité dynamique ……24

III.2.2.2 Densité relative ……..24

III.3 Chromatographie sur couche mince…… 26

III.3.1 Principe de la chromatographie sur couche mince…… 26

III.3.2 Appareillage…… 26

III.3.3 Préparation de l'éluant……27

III.3.4 Réalisation du CCM……27

III.4 Distillation fractionnée……27

III.4.1 .1 Principe de la distillation…… 27

III.4.2 La distillation simple…… 27

III.5 Révélation par fluorescence des plaques CCM…….……29

III.6 Spectroscope infrarouge IR……30

III.6.1 Introduction……..30

III.6.2 Présentation du spectre IR……31

III.6.3 Les groupes fonctionnels……31

III.6.4 Lecture du spectre……31

III.7 Spectrophotomètre UV……33

III.7.1 Définition……33

III.7.2 Le spectre électromagnétique……33

III.7.3 Décomposition de la lumière blanche (visible)…… 34

III.7.4 Le rayonnement ultraviolet (UV)…… 34

III.7.5 Domaine UV-visible de la spectrophotométrie……34

III.8 Chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC…… 35

III.8.1 Principe de la chromatographie…… 35

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Introduction…… 37

IV.2 Caractères physico-chimiques…… 37

IV.2.1 Calcul des paramètres physique…… 38

IV.3 Résultat de l'analyse chromatographique sur couche mince…… 38

IV.4 Résultat de Distillation fractionnée…… 40

IV.4.1 Résultat de la Distillation fractionnée de Katran Algérie et Laghouat et Sétif……..40

IV.5 Résultat de l'analyse Spectrophotométrie infrarouge…… 41

IV.5.1 résultats de l’analyse des cinq brutes……41

IV.5.2 résultats de l’analyse des deux huiles essentielles……43

IV.5.3 résultats de l’analyse des différentes fractions du Katran d’Alger……..44

IV.5.4 résultats de l’analyse des différentes fractions du Katran Laghouat……..45

IV.5.5 résultats de l'analyse des différentes fractions du Katran Sétif……..47

IV.6. Confrontation de spectre IR d'un bio-carburant (d'origine de micro-Algues), carburant fossile (petro-diesel) et l'huile de cade 49

IV.7 Conclusion.....51

Conclusion général……..53

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les Goudrons

FigI.1 .....Anciens fours à cade.....…….....…...8

FigI.2 .....Coupe longitudinale d'un four à cade…….....……9

FigI.3 .....L'arbre de Juniperus thurifera…….....……11

FigI.4 .....Feuille jaune aciculaire de Sabina…….....……..11

FigI.5 .....Branche de cadier……..12

FigI.6 .....Baies du cadier……13

ChapitreII : Généralités sur l'huile de Cade

FigII.1 .....Le cadinol.....……...17

FigII.2.....Le β-cadinène……....17

Chapitre III : Matériels et Méthodes

FigIII.1.....Viscosimètre…….....…...……..25

FigIII.2.....Conductimètre……...…...……...26

FigIII.3.....pH-mètre…….....……...26

FigIII.4.....Schéma de la CCM…….....…….....26

FigIII.5.....Benzène / Ethanol (90 :10) …….....……27

FigIII.6.....La cuve…….....….27

FigIII.7.....Mise en sécurité du processus de distillatoin SHINAENG……..…….....…28

FigIII.8.....Distillatoin fractionnée atmosphérique……...……29

FigIII.9.....Plaque sous une lampe UV…….....……30

FigIII.10.....Courbe de spectre IR…….....30

FigIII.11……...Spectroscope infrarouge IR……..……..32

FigIII.12 .....Classes de rayonnement…….....……33

FigIII.13 .....Agilent technologies cary 60 uv-vis…….....…...34

Chapitre IV : Résultats et discussions

FigIV.1Chromatographie sur couche mince Katran Algérie et Laghouat et Sétif (Visible et sous UV à 365 nm) ; phase non polaire…….39

FigIV.2 .....les 15 fractions Katran Algérie et Laghouat et Sétif…….....40

FigIV.3 .....Courbe FTIR des cinq brutes…….....41

FigIV.4 .....Courbe FTIR de deux huiles essentielles…….....…….....43

FigIV.5.....Courbe FTIR des fractions du brute d'Alger…….....44

FigIV.6.....Courbe FTIR des fractions du brute de Laghouat…….....…....46

FigIV.7.....Courbe FTIR des fractions du brute de Sétif…….....…....48

FigIV.8.....Confrontation de spectre IR d'un bio-carburant, carburant fossile et l'huile de cade..…..50

FigIV.9.....les spectre IR des huiles de cade étudiées…….....…....51

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur les Goudrons

Tab I.1 :Taxonomie de Junipérus Oxycedrus……...13

ChapitreII:Généralité sur l'huile de Cade

Tab II.1 :Composants de l'huile de cade…….....18

Tab II.2 :Composition de la pommade Laccoderme…….....20

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Tab III.1 :les groupes fonctionnels présents dans une molécule…….....32

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tab IV.1 :Résultats des caractéristiques physico-chimique pour Katran Laghouat et Sétif et Algérie….....37

Tab IV.2 :Résultats de la viscosité et la densité pour Katran de Algérie et Laghouat et Sétif…….....38

Tab IV.3 :Résultats de la séparation des principaux composants des trois Katran par CCM…….....38

Tab IV.4 : Intervalles de températures des fractions distillés.....……..40

Nomenclatureet Abréviation

CCM : Chromatographie sur couche mince

Cm : Centimètre

Éq : Equivalent

g: Gramme

h : Heure

H. E. : Huile essentielle

J. : Juniperus

L : Litre

mg : milligramme

Min : minute

mL : millilitre

mM : millimolaire

mm : millimètre

Rf: Rapport frontal

U.V: Ultra-Violet

V : Volume

% : Pourcentage

°C : Degré Celsius

tg : Microgramme

jiL: Microlitre

tm : Micromètre

BR WA : Huile essentielle Wafia

BR MY : Huile essentielle

BR A : Le brute venant d'Alger

BR L : Le brute venant de Laghouat

BR S : Le brute venant de Sétif

AR : Résidu carbonisé obtenu après l'achèvement de la distillation de brute d'Alger

A1 : la partie supérieure de la première fraction de la distillation de la brute A

A11 : la partie inférieure de la première fraction obtenue distillation de la brute A

A2 : La deuxième fraction obtenue distillation de brute A

A3 : la troisième fraction obtenue distillation de brute A

A4 : quatrième fraction obtenue distillation de brute A

A5 : cinquième fraction obtenue distillation de brute A

L1 : : la partie supérieure de la première fraction de la distillation du brute L

L11 : la partie inférieure de la première fraction obtenue distillation du brute L

L2 : : la partie supérieure de la deuxième fraction de la distillation du brute L

L22 : la partie inférieure de la deuxième fraction obtenue distillation du brute L

L3 : la troisième fraction obtenue distillation du brute L

L4 : quatrième fraction obtenue distillation du brute L

L5 : cinquième fraction obtenue distillation du brute L

S1 : : la partie supérieure de la première fraction de la distillation du brute S

S11 : la partie inférieure de la première fraction obtenue distillation du brute S

S2 : La deuxième fraction obtenue distillation du brute S

S3 : la troisième fraction obtenue distillation du brute S

S4 : quatrième fraction obtenue distillation du brute S

S5 : cinquième fraction obtenue distillation du brute S

Introduction générale

Introduction Générale

Les Katrans étaient autrefois largement utilisés dans diverses professions, notamment le calfeutrage de bateaux, la médecine humaine et la médecine vétérinaire. Ainsi, le goudron de pina tout d'abord été employé pour réaliser les enduits des coques de bateaux. Puis, il a été appliqué sur la peau dans le traitement de la gale. Enfin, sous forme d'eau de goudron, il a été administré chez des patients présentant une bronchite chronique. L'exemple du goudron de pin est assez révélateur des multiples utilisations des Katrans.

Aujourd'hui, ils sont nettement moins employés et représentent une infime partie de l'arsenal des substances utilisées en dermatologie et en cosmétologie. D'ailleurs, depuis 1998, le goudron de houille ne peut plus réglementairement entrer plus dans la composition descosmétiques. Pour mieux comprendre les raisons de cette restriction d'emploi, une étude plusprécise de ces goudrons est donc nécessaire.

Il est tout d'abord important de définir le terme général goudron. Celui-ci est défini parson mode d'obtention. En effet, lorsque l'on porte un combustible à haute température, onobtient différents gaz et un liquide sombre épais et insoluble dans l'eau. On nomme ce liquidegoudron. Selon les combustibles choisis, les goudrons obtenus seront différents. On peut doncles classer en trois catégories : les goudrons de bois, les goudrons fossilifères et les goudronssédimentaires. Ces trois groupes possèdent certaines propriétés pharmacologiques etindications communes en dermatologie et cosmétologie. Néanmoins, ils diffèrent par leursmodes d'obtention et leurs compositions complexes. Comme toute substance active, lesgoudrons présentent une certaine toxicité qu'il est intéressant d'étudier pour en définir lesprécautions d'emploi.

Chapitre I:
Généralités sur les goudrons

I. Définitions des goudrons

Les goudrons se définissent par leur mode d'obtention. En effet, ils sont produits àpartir de combustibles portés à haute température. Il existe plusieurs types de combustiblestels que les végétaux (pin, hêtre, bouleau, cèdre et cade), la houille ou le schiste (originepétrolifère).

Ces différents combustibles donnent des goudrons de nature différente [1]

On peut les classer plus précisément en 3 groupes :

- ✓ Les goudrons de bois (goudron de pin, goudron de hêtre, huile de bouleau, huile de cèdre, huile de cade) ;
- ✓ Les goudrons fossilifères (goudrons de houille) ;
- ✓ Les goudrons sédimentaires (origine schisteuse, origine pétrolifère). [2]

Lorsque les combustibles sont portés à une température importante, différents gaz sont produits et un liquide sombre et insoluble dans l'eau s'écoule, c'est le goudron.

Les goudrons ont pour caractéristiques une couleur brune, une densité importante une forte odeur aromatique et une viscosité plus ou moins importante.

Ils diffèrent par leurs compositions, leurs procédés d'obtention et leurs degrés de pureté.

On peut noter tout de même des composés communs. Ainsi, les goudrons réunissent la plupart des espèces moléculaires fondamentales tels que des acides, des phénols, des hydrocarbures paraffiniques ou aromatiques.[1]

I. Les goudrons végétaux

Les goudrons végétaux se distinguent en plusieurs types tels que :

I.1 Le goudron de pin ou goudron de Norvège (pine tar)

I.1.1 Mode d'obtention

Le goudron de pin est obtenu par distillation sèche de bois résineux. C'est une distillation perdescesum. Pour la réalisation de celle-ci, racines, troncs et copeaux de pins sont utilisés. [1]

On distingue le goudron de Norvège utilisé en pharmacie, du goudron des Landes.

Le goudron de Norvège est obtenu à partir de deux espèces de pins :

Pinus sylvestris et Pinus ledebourii alors que le goudron des Landes est obtenu à partir de Pinus maritima [1].

Le goudron de pin a eu, au cours des siècles, de multiples applications. La première utilisation du goudron de pin fut l'enduit et le calfeutrage des coques de bateaux.Il est ensuite remarqué pour ces propriétés cicatrisantes ce qui amène à l'employer contre les démangeaisons et la gale [3].

A partir du goudron de pin brut on peut obtenir ce qu'on appelle le goudron purifié.Celui-ci est le seul goudron de pin employé en pharmacie.

Le goudron brut est placé dans un vase en faïence ou en grès, et chauffé doucement aubain-marie jusqu'à ce que la masse soit uniformément fluide. Il est ensuite débarrassé de sesimpuretés par expression à travers une toile. Le produit doit être conservé dans un vase enverre ou en grès qui sera bouché.

C'est ce produit qui devrait être utilisé pour la préparation de l'eau de goudron ou de la pommade au goudron [1]

On peut noter qu'il existait un produit cosmétique de type soins capillaires ayantcomme constituant le goudron de pin de Norvège. Le masque capillaire Regenex MasqueCapillaire oléo vitamine® fut supprimé en février 2005. Il était employé pour assainir la chevelure (éviter l'hyper séborrhée réactionnelle liée à l'utilisation de certainsshampooings) [1].

I.2 Le goudron de hêtre

Obtenu à partir du hêtre, Fagus sylvatica, il est aussi appelé « beech tar ». Sacomposition est très différente de celle des goudrons résineux [1].

Les études sur le goudron de hêtre sont contradictoires. Certaines montrent un certaindanger pour l'homme, d'autres approuvent son utilisation notamment chez les personnesatteintes de psoriasis.

Le goudron de hêtre pourrait permettre de modifier une partie de la parakératose (phénomène important chez les personnes atteintes de psoriasis) en orthokératose (augmentation de l'orthokératose jusqu'à 19%) et de diminuer l'afflux de sang au niveau des lésions psoriasiques [4, 5].

I.3 L'huile de bouleau

Le bouleau appartient à la famille des Bétulacées (ordre des Fagales) et au genre Beta. Ce dernier comporte à travers le monde une quarantaine d'espèces. Trois sontprésentes en France : Betulaverrucosa, Betula nana et Betulapubescens. L'huile de bouleau, également dénommée essence blanche ou « birch tar oil », est produite à partir des espèces Betulaverrucosa et Betulapubescens par distillation à la vapeur d'eau [1, 6].

Aujourd'hui, l'activité thérapeutique de l'huile de bouleau est un peu mieux définie.Une étude récente a permis de montrer qu'elle provoquait des changements dans la structurehistologique de la peau des rats. L'huile de bouleau entraînerait une hypertrophie del'épiderme, une hyperkératose,

une stimulation de l'activité de tous les éléments des cellulesdermiques, une intensification de la circulation du sang et une réduction de la sécrétion desglandes sébacées.

I.4 L'huile de cèdre

Le genre Cedrus regroupant les cèdres appartient au groupe des conifères. Il fait partie de la famille des Pinacées (pins) et de la sous-famille des Abiétacées (sapins). Il existe quatreespèces de cèdre dont le cèdre du Liban (Cedrus libani), le cèdre de l'Himalaya (Cedrusdeodora), le cèdre de Chypre (Cedrus brevifolia) et enfin le cèdre de l'Atlas (Cedrusatlantica).

C'est ce dernier que l'on retrouve en France, dans le bassin méditerranéen [7].

Le goudron de cèdre est obtenu à partir du cèdre de l'Atlas. L'huile de cèdre, est-elle, extraite du goudron. De par son odeur moins prononcée, elle est souvent utilisée à la place de l'huile de cade [1, 7].

I.5 Le goudron de Cade

I.5.1. Le genre Juniperus

L'origine étymologique du nom Juniperus est mal connue. En effet, Juniperus dériverait des mots celtes gen, qui désigne un petit buisson et prus signifiant âpre. Selon une deuxième hypothèse, Juniperus viendrait du latin junior qui veut dire jeune et parere qui signifie enfanter. En effet, certains genévriers étaient employés autrefois pour faciliter les contractions utérines [7]

Les genévriers sont des résineux méditerranéens non cultivés. Ils appartiennent à la famille des Cupressacées. Ce sont, d'ailleurs, les seuls représentants spontanés de cette famille. Les genévriers se trouvent dans les régions méridionales de l'Europe, du nord de l'Afrique et même en Iran. Présents en Corse et dans le midi de la France, ils sont très souvent associés aux forêts de chênes verts, aux garrigues et aux maquis [10, 13 ,14 ,25].

I.5.2 Production du goudron de cade

Comme on l'a vu précédemment, il faut distinguer l'huile de cade vraie, de l'huile de cade dite vétérinaire qui se forme au cours de la préparation du goudron de pin (liquide noirâtre surnageant) [1].

I.5.2.1 Définition de la carbonisation ou distillation sèche

L'huile de cade est obtenue par carbonisation du tronc et des grosses branches desvieux cadier, les jeunes ne donnant pas d'huile. La carbonisation est une distillation sèchequi dissocie par la chaleur seule, les substances végétales en produits résiduaires et en produits distillés [11].
Il existe deux types de distillation : la distillation per descensum et la distillation perascensum. La distillation per descensum est un procédé utilisant une température d'environ200°C à 250°C permettant de récupérer l'huile s'écoulant du bois sans qu'il y ait dephénomène d'évaporation. C'était la méthode de distillation utilisée dans les anciens fours à Cade. La distillation per ascensum, quant à elle, utilise une température d'environ 400°C.

L'huile s'évapore alors puis est refroidie et se condense sur les parois. On récupère ainsi l'huile de cade. C'est par ce deuxième type de distillation que l'huile de cade commercialisée est produite [12], [11].

I.5.2.2 Les fours

Autrefois, les fours étaient des constructions massives faites de pierres sèches êtrecouvertes de terre (figure 4). Ils ont été utilisés jusqu'au milieu du XXème siècle. L'intérieurdu four était constitué d'une grande fosse centrale d'environ deux mètres de profondeur surun mètre de diamètre. Cette fosse était faite de briques et d'argile. Son fond avait une formeparticulière d'entonnoir permettant de récupérer l'huile de cade (figure 5). En arrière de cettefosse, se trouvait la chambre de chauffe. C'est dans celle-ci que l'on allumait un feu afin d'avoir un chauffage maximal d'environ 250°C, cette température permettant une exsudation de l'huile sans que celle-ci ne s'évapore ni ne s'enflamme [11].

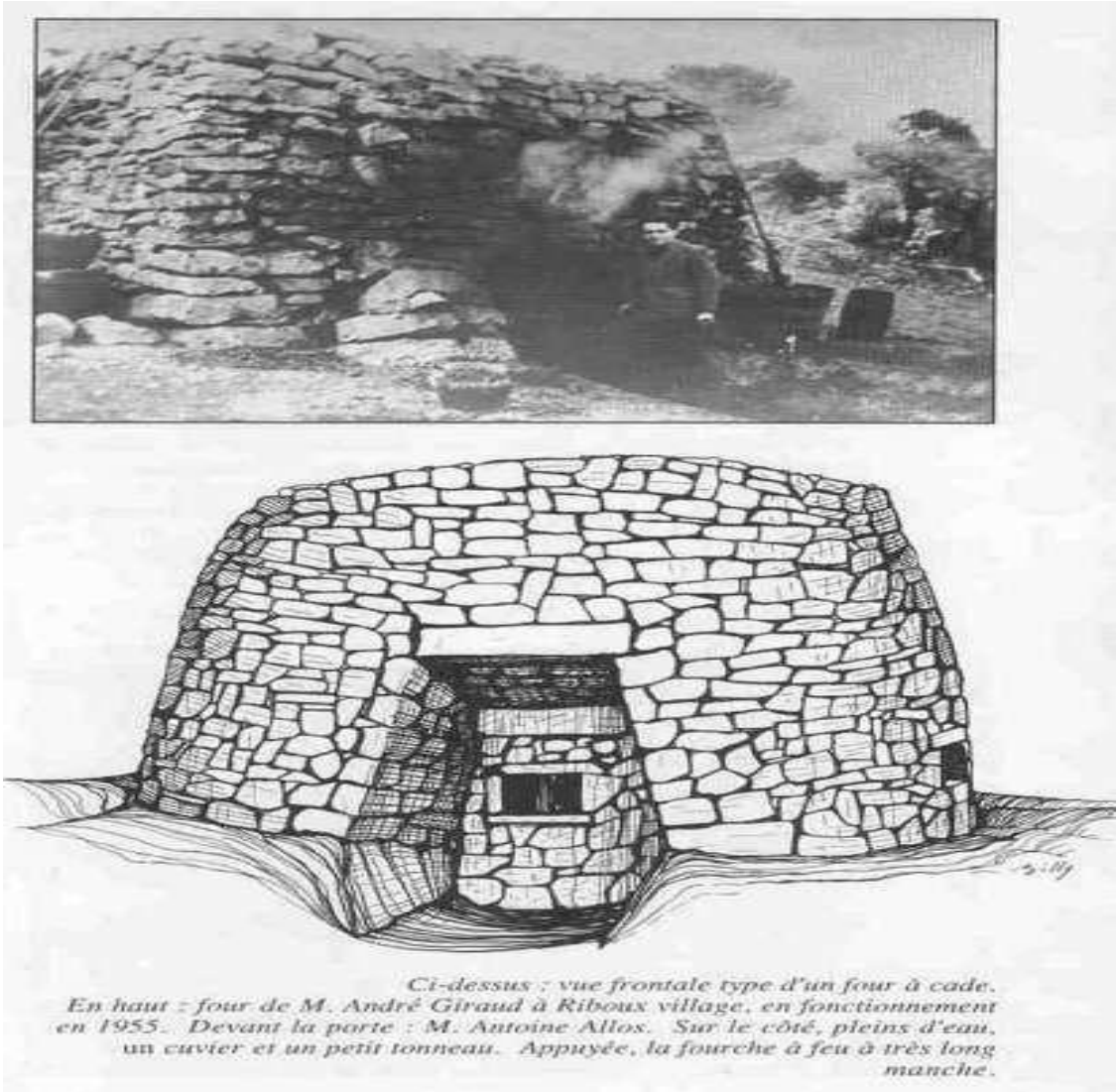


Fig.1 : Anciens fours à cade [11]

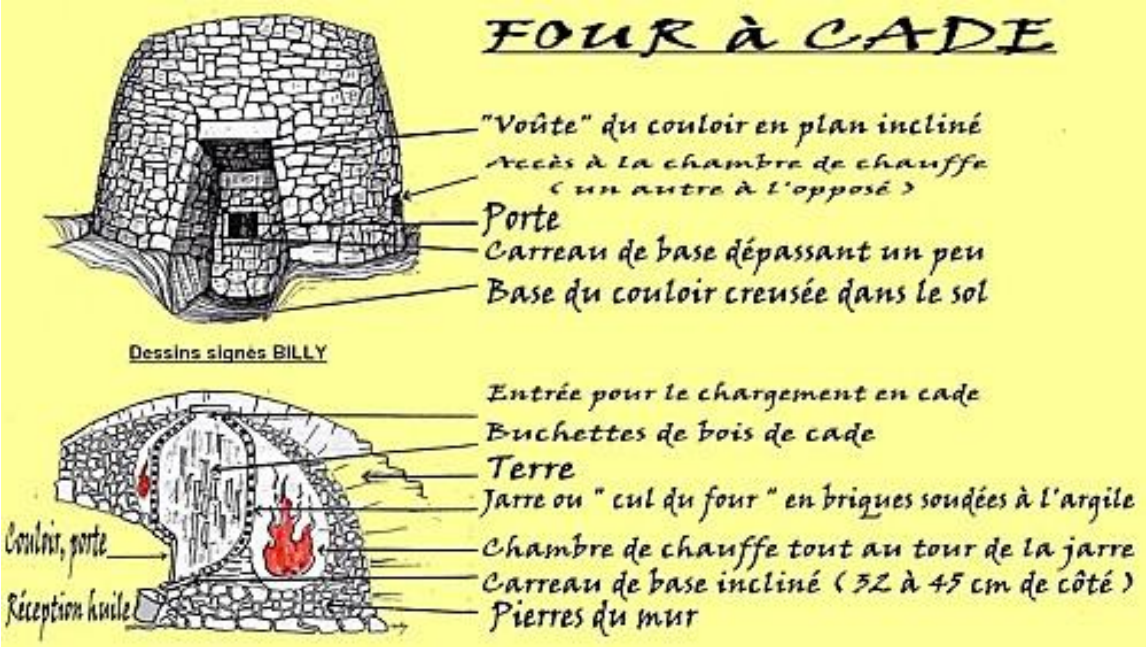


Fig.2 : Coupe longitudinale d'un four à cade [38]

I.5.2.3 Les techniques de distillation

I.5.2.3.1 La distillation per descensum

Ces fours anciens utilisaient la distillation per descensum : le bois était placé dans lafosse où il était chauffé à une température d'environ 200°C. Le goudron s'exsudait du boisainsi et était recueilli à l'extrémité de la fosse dans un récipient. Il s'écoulait tout d'abord un liquide aqueux de couleur brun rougeâtre puis celui-ci devenait plus épais et plus foncé [12, 11].

En dernier lieu une décantation d'une durée de huit jours au minimum permettait de récupérer le liquide surnageant : l'huile de cade [14, 15].

I.5.2.3.2 La distillation per ascensum

A la différence des anciens fours, la société de M. BOISSIER utilise un procédé per ascensum : le bois est placé dans une cuve de distillation où il est chauffé à une températuresupérieure. Ici, l'huile se vaporise (température de 400°C) au fur et à mesure de son exsudation. Les vapeurs sont refroidies par des plaques métalliques et récupérées dans une cuve de condensation, puis un tuyau conduit le liquide condensé dans une cuve dedécantation. La décantation dure une dizaine de jours. Il se forme alors trois couches.

La couche inférieure est composée d'une grande quantité d'eau et n'a aucune valeur. Elle estdonc rejetée. La deuxième couche ou couche médiane est un mélange d'huile et d'eau decouleur noir et d'aspect sirupeux. Ce produit n'est pas commercialisable. Enfin, la couche supérieure correspond à

l'huile de cade vraie. La distillation per ascensum fournit un meilleur rendement que celui des fours anciens. Ainsi, pour 1300 kg de tronçons de cade, on obtient 70 à 80 litres d'huile [12, 14, 11].
Aujourd'hui, la COOPER est l'un des principaux acheteurs. Elle procède à la rectification de l'huile avant de la fournir aux différents laboratoires et officines. La rectification de l'huile de cade vraie consiste en une distillation sous vide permettant d'abaisser la température d'ébullition et d'éliminer une partie des produits lourds contenus dans l'huile empyreumatique. Ce procédé permet, en outre, une désodorisation partielle de l'huile de cade [16, 15].

II 1. Espèces utilisées pour la production d'huile de cade

Il existe plusieurs espèces pour la production de l'huile de cade, que l'on citera ci-après :

II 1.2 Le Cadier Juniperus oxycedrus

L'origine étymologique du nom Juniperus est mal connue. En effet, Juniperus dériverait des mots celtes gen, qui désigne un petit buisson et prus signifiant âpre. Selon une deuxième hypothèse, Juniperus viendrait du latin junior qui veut dire jeune et parere qui signifie enfanter. En effet, certains genévriers étaient employés autrefois pour faciliter les contractions utérines [17].
Les genévriers sont des résineux méditerranéens non cultivés. Ils appartiennent à la famille des Cupressacées. Ce sont, d'ailleurs, les seuls représentants spontanés de cette famille. Les genévriers se trouvent dans les régions méridionales de l'Europe, du nord de l'Afrique et même en Iran. Présents en Corse et dans le midi de la France, ils sont très souvent associés aux forêts de chênes verts, aux garrigues et aux maquis [18].
Le genre Juniperus regroupe environ une cinquantaine d'espèces dans le monde.
Seulement cinq sont répertoriées en France :

- ✓ Juniperus oxycedrus L., genévrier oxycèdre, cadier ;
- ✓ Juniperus communis L., genévrier commun, genièvre ;
- ✓ Juniperus phoenicea L., genévrier rouge, mourven ;
- ✓ Juniperus sabina L., sabine ;
- ✓ Juniperus thurifera L., genévrier à encens [17].

II 1.3 Le Genévrier thurifère

Aiwal ou Hazenzna en berbère, est une espèce emblématique des montagnes du bassin ouest-méditerranéen. Si cette espèce a fait l'objet de nombreuses études dans différents domaines en Europe et au Maroc, il n'en est pas de même pour l'Algérie.
Le Genévrier thurifère de la région des Aurès occupe cinq localités d'inégale importance.

D'une part, l'analyse des paramètres relatifs à sa structure morphologique ainsi qu'à sa physionomie montre que ceux-ci ne diffèrent pas beaucoup de ceux des autres individus de la Méditerranée occidentale [17]

Fig.3 : L'arbre de Juniperus thurifera

Fig.4 : Feuille jaune aciculaire de Sabina

La sabine se trouve au niveau des rochers et rocailles des hautes montagnes. Cette espèce préfère les terrains calcaires, croît entre 1400 et 2500 m d'altitude dans les Alpes et entre 1400 et 1800 m dans les Pyrénées [18].

II 1.4 L'espèce Juniperus oxycedrus

Oxycedrus vient des mots grecs oxys qui signifie pointu et cedrus désignant le cèdre [17].

Comme tout genévrier, le cadier peut se présenter sous trois formes différentes.

On distingue couramment deux sous-espèces :

- ✓ J. oxycedrussubsp. Oxycedrus, à port érigé, à feuilles très étroites, à fruits petits.
- ✓ J. oxycedrussubsp. Macrocarpa, plus buissonnant et à gros fruits.

Il peut prendre l'aspect d'un arbre, mais, le plus souvent, c'est celui d'un arbuste ou même d'un buisson à feuilles épineuses qui reste vert toute l'année. Ce sont les incendies de forêt qui sont la cause de cet aspect. En effet, le cadier repousse sous forme de rejets multiples ce qui lui donne la forme d'un buisson [19].

Etant une plante dioïque, le cadier porte des chatons mâles jaunâtres ou des galbules femelles verdâtres.

Il présente des aiguilles, groupées par trois mesurant 10 à 25 millimètres de longueur, d'une couleur verte plus sombre que les autres genévriers. Elles sont perpendiculaires au rameau et présentent deux raies blanches de stomates, séparées par la nervure centrale, sur leurs faces supérieures (figure 4).

Fig.5 : Branche de cadier [14]

Fig.6 : Baies du cadier [20]

II.2 Taxonomie

La taxonomie est confiée gurée dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Taxonomie de Junipérus Oxycedrus

Espèce	J. Oxycedrus
Genre	Juniperus
Classe	Vectrices ou conifères
Pollinisation	Anémogame
Nom commun	Genévrier Oxycedres –Cadier
Floraison	Mai
Nom vernaculaire	Taga
Dissémination	Endozoochore
Embranchement	Spermaphytes
Sous-Embranchement	Gymnospermae
Famille	Cupressacées
Toxicité	Comestible
Ordre	Conifèrales

Cycle	Vivace

II.3Morphologie générale et végétative

C'est un arbuste à feuillage persistant haut de 1 à 2 mètres, devenant arborescent avec l'âge pour atteindre 8 à 10 mètres.

Sa croissance est lente. Ses branches et son tronc présentent une écorce brunâtre filandreuse. Son port est généralement conique, parfois pleureur**.**

Ses petites feuilles aciculaires longues de 10 à 18 millimètres sont des aiguilles rigides et piquantes,verticillées par 3 sur les rameaux. Elles sont gris argenté sur la face inférieure, bleu vert sur le dessus, parcourues par 2 bandes de stomates blancs.

II.4 CONCLUSION

Les goudrons se définissent par leur mode d'obtention. En effet, ils sont produits à partir de combustibles portés à haute température. Il existe plusieurs types de combustibles tels que les végétaux (pin, hêtre, bouleau, cèdre et cade), la houille ou le schiste (origine pétrolifère).

Les goudrons et leurs distillats sont dangereux pour la santé humaine. Ils sont constitués de centaines de composés, dont beaucoup sont cancérigènes ou dangereux d'une manière ou d'une

autre. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les amines aromatiques et les produits chimiques inorganiques en font partie.

Chapitre II
Généralité sur l'huile de cade

II.1 Introduction

L'huile de cade ou l'huile de goudron d'oxycèdre appelé au Algérie « Katran » est l'une des huiles essentielles les plus utilisées en médecine traditionnelle algérienne [8]. Elle est obtenue par carbonisation du tronc et des grosses branches du Juniperus oxycedrus. Qui est une espèce méditerranéenne

Elle utilisée pour parfumer les eaux de consommation dans le sud algérien. Elle enduit en général le fond des jarres à eau, les cruches et l'intérieur des guerba, sans compréhension de la raison de cette rituelle traditionnelle

L'huile de cade n'est pas le seul produit que l'on peut tirer du cadier. Il existe des dérivés de l'huile empyreumatique. Ce sont des produits obtenus par différents procédés.

Tout d'abord, le distillat moléculaire est récupéré en pulvérisant l'huile de cade vraie sur un corps chauffé à 80°C dans une enceinte soumise à une basse pression de l'ordre de 3.10^{-4} bar [22].

L'huile essentielle de cade, quant à elle, provient de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile de cade vraie. Elle renferme des éléments phénoliques de l'huile de cade vraie [15].

II.2 Différentes Composition de l'huile de cade

Selon la durée et la température de la pyrogénation, on obtient des mélanges décompositions différentes.

L'huile de cade se caractérise par :

- Une proportion élevée d'hydrocarbures dont le benzène, le toluène, le naphtalène, le méthyl naphtalène, le phénanthrène et surtout le cadinène ;
- Un alcool sesquiterpénique : le cadinol ;
- Des phénols dont le gaïacol de formule $C_7H_8O_2$ (2-méthoxyphénol), le crésol et la résorcine (benzène-1,3-diol) ;
- Des acides pyroligneux dont l'acide acétique, majoritaire. Ces acides, en faible quantité, proviennent de la distillation du bois [15][23].

Une des caractéristiques de l'huile de cade est la présence d'un sesquiterpène bicyclique : le cadinène de formule $C_{15}H_{24}$. Plusieurs isomères sont présents dont le principal est le β-cadinène. Les autres isomères sont le δ-cadinène, le γ-2 cadinène et le γ-1cadinène. Le cadinène, extrait de l'huile de cade par distillation, se présente sous la forme d'un liquide incolore, peu odorant et fluide [13, 24, 25, 26].

Le cadinol, alcool sesquiterpénique ($C_{15}H_{26}O$) (figure 8), est très abondant dans l'huile essentielle de cade (40%) mais moins dans l'huile (10%), étant partiellement détruit au cours de la pyrolyse [27].

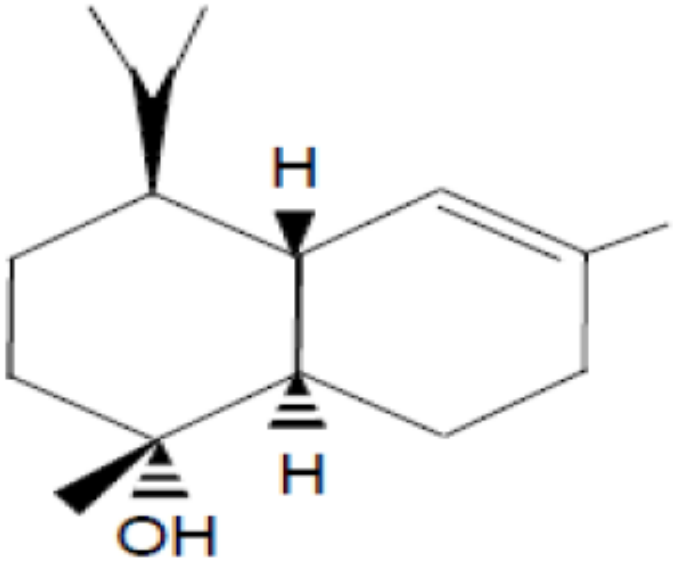


Fig.7 : Le cadinol [27]

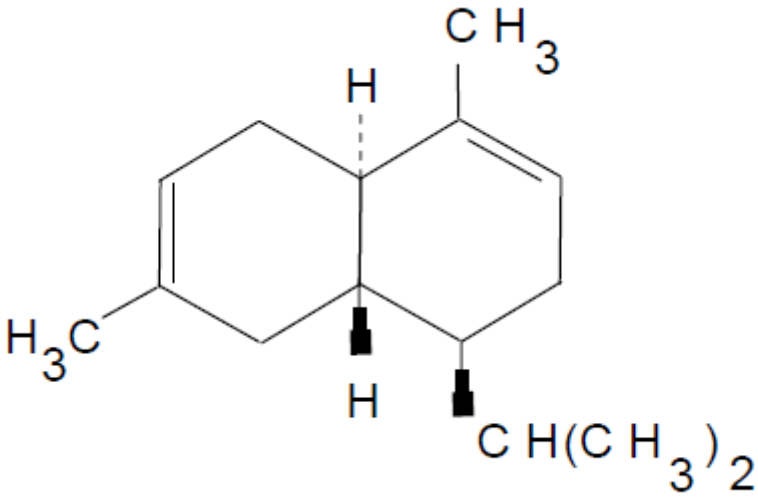


Fig.8 : Le β-cadinène [13]

Les principaux composants de l'huile de cade sont regroupés dans le tableau

Tableau 02 : Composants de l'huile de cade [27]

Nom	Formule brute	Formule développée
Benzène	C_6H_6	
Toluène	$C_6H_5CH_3$	
Naphtalène	$C_{10}H_8$	
Cadinène	$C_{15}H_{24}$	Mélange de 3 isomères
Cadinol	$C_{15}H_{26}O$	
Gaïacol	$C_7H_8O_2$	
Crésol	C_7H_8O	
Résorcine	$C_6H_6O_2$	

L'huile de cade et les goudrons végétaux en général ne comportent pas de composés azotés tels que la pyridine ou la quinoléine [15].

La pureté et la falsification du goudron de cade peuvent être contrôlées en réalisant les essais prévus à la Pharmacopée [24].

Parfois, de l'huile essentielle de bergamote est ajoutée dans les préparations à base d'huile de cade ce qui permet de masquer l'odeur forte de cette dernière [1].

II.3 Propriétésphysico-chimiques de l'huile de cade

De couleur noire ou brun foncé, l'huile de cade vraie est un liquide épais et homogène. Son odeur est particulière, très forte, empyreumatique et désagréable. Sa densité est légèrement inférieure à celle de l'eau soit 0,97 à 20°C. Selon GRANGER, la densité n'est pas un mode d'identification de l'huile de cade car elle varie en fonction du mode de préparation. En effet, elle sera plus importante si le taux de phénol est plus élevé. Celui-ci ne doit cependant pas dépasser 40% [28, 14, 1, 23].L'huile de cade communique à l'eau une réaction acide [29].Elle doit, en contact avec une solution de chlorure ferrique, la colorer en rouge.L'huile de cade doit être, d'après la Pharmacopée, lévogyre, la déviation étant au minimum de -4 [28].

Il semblerait que le pouvoir rotatoire de l'huile de cade dépende des proportions de cadinène (pouvoir rotatoire de +80,39°) et de cadinol (pouvoir rotatoire de -64,83°) [23].
L'huile de cade, partiellement soluble dans l'alcool à 90°, est insoluble dans l'eau. Par contre, elle se dissout entièrement dans l'éther, l'acide acétique cristallisé, le benzène et le chloroforme.
Elle est miscible aux huiles, aux graisses et à la vaseline. Lorsque l'on mélange de l'eau à l'huile de cade, il se forme des globules remontant lentement à la surface [1]. Enfin, si l'on traite cinquante grammes d'huile par de la soude, il doit résulter au minimum trente grammes d'un résidu insoluble [28].

II.4Les produits dérivés de l'huile de cade

L'huile de cade n'est pas le seul produit que l'on peut tirer du cadier. Il existe des dérivés de l'huile empyreumatique. Ce sont des produits obtenus par différents procédés.
Tout d'abord, le distillat moléculaire est récupéré en pulvérisant l'huile de cade vraie sur un corps chauffé à 80°C dans une enceinte soumise à une basse pression de l'ordre de 3.10^{-4} bar [21].
L'huile essentielle de cade, quant à elle, provient de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile de cade vraie. Elle renferme des éléments phénoliques de l'huile de cade vraie [15].

II.5Utilisations de l'huile de cade

II.5.1Utilisations en médecine vétérinaire

L'huile de cade, par ses propriétés antiseptiques, antiparasitaires et acaricides, fut employée en médecine vétérinaire.
Jusqu'au dix-neuvième siècle, l'huile de cade était employée contre la gale, les teignes, et l'eczéma des animaux [11].
Lorsque des animaux présentaient des symptômes de gale, l'huile de cade était appliquée sur les zones touchées par les acariens (Demodex ou Sarcoptes scabiei) [12].

Par contre lorsqu'il s'agissait de teignes, l'huile de cade était souvent associée à désoufre ou de l'iode. Ces associations que l'on dénommait respectivement dénisol et cadiodeétaient diluées avec un excipient gras afin de les appliquer sur les zones atteintes [12].
L'huile de cade fut utilisée contre l'eczéma des chiens ou des chats ou encore des chevaux et des bovins. Quand la phase aiguë de l'eczéma était terminée, il pouvait subsister une desquamation et un épaississement de l'épiderme. Pour lutter contre ces inconvénients, une pommade à base d'huile de cade était appliquée en alternance avec une pommade à l'oxyde de zinc [12].

II.5.2 Utilisations en médecine humaine

A côté de la médecine vétérinaire, l'huile de cade fut largement employée en médecine humaine.
Son champ d'application était large car elle pouvait être prescrite aussi bien dans le traitement de maladies pulmonaires que pour des douleurs dentaires ou certaines maladies oculaires. Cependant, les indications majeures étaient les mêmes qu'en médecine vétérinaire à savoir la gale, les teignes, mais aussi la pelade, les alopécies pityriasique et séborrhéiques, l'eczéma et le psoriasis [1, 12, 11].
Elle fut également utilisée en usage interne, dans le cadre de traitement des lithiases biliaires, de néphrites chroniques mais surtout en tant qu'antihelminthique, chez les enfants qui présentaient une affection vermineuse. Dans cette dernière indication, l'huile de cade était employée à la dose d'une vingtaine de gouttes par jour. Avec l'apparition de nouveaux médicaments, ces utilisations furent restreintes [30,17, 31, 15].

L'huile de cade, grâce à son pouvoir réducteur et kératoplastie, est principalement utilisée sous forme de shampooings dans le traitement des états pelliculaires, du psoriasis du cuir chevelu et des états séborrhéiques. L'huile de cade permet d'assainir l'épiderme et de soulager le prurit dans le cadre de traitement des états desquamatifsichtyosiformes et séborrhéiques du cuir chevelu [11].
Il existe, dans cette indication, une spécialité pharmaceutique à base d'huile de cade :
Laccoderme.

Tableau 03 : Composition de la pommade Laccoderme [32]

	Pour 100g	Pour un tube
Huile de cade rectifiée	6g	2,28g
Huile composée de jusquiame	6g	2,28g
Acide salicylique	0,9g	0,34g

II.6-Toxicité de l'huile de cade

Une substance, quelle qu'elle soit, appliquée sur la peau peut provoquer des réactions cutanées d'intolérance, soit par causticité directe (irritation), soit par réaction du système immunitaire (allergie de contact) [15].

Des tests d'irritation ont été effectués avec divers extraits de bois de cade purs à 3% et à 20% dispersés dans de la vaseline blanche puis appliqués sur le dos de 25 sujets. Il apparaît que l'huile empyreumatique est irritante. En effet, des érythèmes ont été signalés. De plus, on note que plus la concentration en huile de cade est élevée, plus l'irritation est importante [15]

L'huile de cade contient des hydrocarbures aromatiques polycycliques tel que le benzopyrène réputé cancérigène.

Le benzopyrène (C20H12) a donc été dosé dans l'huile de cade. Le résultat est de 8000 pg/kg ce qui fait de l'huile de cade la fraction la plus riche en benzopyrène parmi les produits extraits de Juniperus oxycedrus. En effet, l'huile de cade rectifiée contient une dose de 20 pg/kg. De plus, une étude menée sur différents échantillons de peaux humaines et murines ainsi que sur des poumons de souris montrent qu'il y a des transformations au niveau de l'ADN des cellules traitées. En effet, il y a formation d'adduits persistants au niveau de l'ADN. Cette étude montre également que l'huile de cade occasionne un taux d'adduits plus important que le goudron de houille [15, 33]

II.7 CONCLUSION :

L'huile de cade ou l'huile de goudron d'oxycèdre appelé au Algérie est extraite des branches de Juniperus oxycedrus. Cette huile est encore utilisée en médecine traditionnelle algérienne malgré sa toxicité reconnue, liée à sa concentration en phénol. Les systèmes nerveux central et périphérique, les systèmes cardiovasculaire, hépatique et biliaire, la peau et les voies respiratoires sont tous affectés par l'empoisonnement au phénol.

Elle utilisée pour parfumer les eaux de consommation dans le sud algérien.Elle enduit en général le fond des jarres à eau, les cruches et l'intérieur des guerba, sanscompréhension de la raison de cette rituelle traditionnelle.

Chapitre III
Matériels et Méthodes

III.1 Matériels et méthodes

III.1.1 But de travail

Notre étude consiste à la caractérisation physico-chimique de goudron noir de genévrier commercialisé dans le marché du nord et de sud de l'Algérie.

III.1.2 Matériel végétal :

Notre étude a porté uniquement sur les goudrons végétaux de genévrier ou de l'espèce Juniperus oxycedrus (Katran).

III.1.3 Echantillonnage de la matière végétale

L'échantillonnage de goudron noir de Juniperus oxycedrus (Katran) a été réalisé au niveau de trois stations, situées dans la wilaya de Laghouat, Sétif et Alger.

Après extraction du Goudron noir (Katran pur), une opération de séparation naturelle s'effectue au moment de son stockage dans des barils, entre l'extrait du goudron noir noirâtre (extrait du Katran) et un autre produit rougeâtre moins visqueux s'appelle traditionnellement

III.1.4 Matériels de laboratoire

- ✓ Entonnoir
- ✓ Cuve en verre munie avec couvercle
- ✓ Colonne a garnissage
- ✓ Béchers
- ✓ Pipettes pasteurs
- ✓ Plaque de CCM (silice)
- ✓ Pro-pipettes
- ✓ Papier absorbant
- ✓ Supports et tubes a essais
- ✓ Hydro-distillateur
- ✓ pH-mètre
- ✓ Lampe UV
- ✓ Balance
- ✓ Conductivimètre
- ✓ Densimètre
- ✓ Viscosimètre

III.2 Caractérisation de l'huile de cade (Katran)

III.2.1 Caractéristiques organoleptiques

L'analyse sensorielle est une source d'information essentielle qui reflète les expectatives et les tendances des consommateurs. L'analyse a été effectuée en observant et en inhalant directement l'huile de cade. L'évaluation des propriétés organoleptiques constitue généralement une partie des études visant à analyser les facteurs qui affectent la qualité d'huile de cade.

La couleur d'huile de cade est un paramètre très important pour certaines applications, en la déterminer directement par les yeux.

III.2.2 Caractéristiques physiques et chimiques

Les goudrons végétaux sont caractérisés par leurs propriétés physiques (densité, viscosité, conductivité, salinité, …etc.) ainsi que leurs propriétés chimiques dont le plus courant est l'indice d'acide ou le pH, la chromatographie sur couche mince. Ces propriétés ont été effectués avec des essais au niveau du laboratoire de l'université d'Adrar.

III.2.2.1 Viscosité dynamique

Elle représente la capacité d'un fluide à s'écouler et à "s'accrocher" à son support à une température donnée. La viscosité est mesurée avec un viscosimètre.

On a fait ces essais au niveau du laboratoire de chimie dans l'Université Adrar avec un appareil

(LAMY RHEOLOGY instruments) qui mesure la viscosité, la densité, la température tout en semble avec une vitesse de rotation sélectionnée.

III.2.2.2 Densité relative

Elle représente le rapport de la masse d'un volume de liquide (huile de cade pour notre cas) par la masse du même volume d'eau. Elle est sans unité et varie en fonction de la température. La densité relative est mesurée le densimètre.

Fig.9 : Viscosimètre

1. Conductivité : elle caractérise la résistance au passage du courant ou de la chaleur dans un matériau homogène ou une solution. La conductivité électrique ne peut se mesurer qu'avec un conductimètre.

2. La salinité : est depuis 1978 officiellement mesurée à partir de la conductivité électrique de l'eau à une certaine température et pression. La salinité (S) d'un échantillon d'eau est donnée par le rapport K de la conductivité électrique de cet échantillon d'eau de mer à 15 °C et à la pression atmosphérique normale, avec la conductivité d'une solution de chlorure de potassium (KCl) dans laquelle la fraction en masse de KCl est 0,0324356, à la même température et même pression. Si ce rapport K est égal à 1 on dit que la salinité est de 35. La salinité n'est plus présentée comme un rapport de masse. Elle s'exprime sans unité, comme le pH, mais on trouve encore des salinités exprimées en ‰, en g/kg ou en psu (practical salinity unit) [39].

3. Le pH : donne une indication sur l'acidité ou l'alcalinité du milieu, il est déterminé à partir de la quantité d'ions d'hydrogènes libres (H+) contenue dans l'extrait. Pour mesurer le pH de nos échantillons, on trempe l'électrode du pH-mètre dans le bécher de l'échantillon, on laisse stabiliser un moment, puis on note le pH. Le résultat est donné directement sur l'afficheur de l'appareil pH-mètre.

Fig.10 : conductimètre**Fig.11** : pH-mètre

III.3 Chromatographie sur couche mince

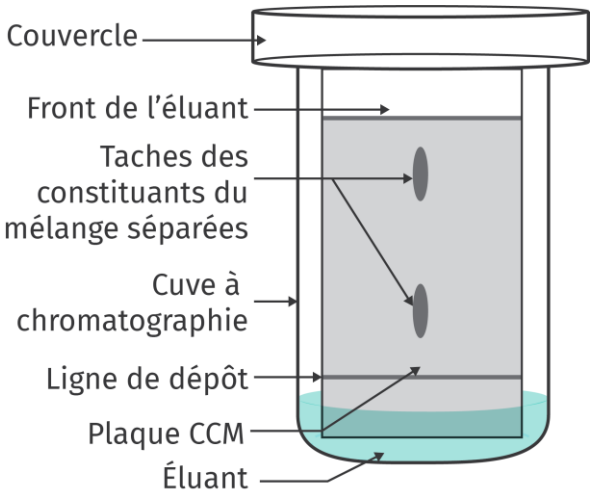
Bien que découverte en 1938, ce n'est qu'en 1958 que fut popularisée la chromatographie sur couche mince, telle que nous la connaissons actuellement. Cette technique a rapidement supplanté la chromatographie sur papier, car elle est plus rapide et est utilisée autant pour les composés polaires que non polaires.

III.3.1 Principe de la chromatographie sur couche mince

Dépendant du choix des phases stationnaire et mobile, il est possible de réaliser sur couche mince des chromatographies en exploitant les phénomènes d'adsorption, de partition ou d'échange d'ions.

III.3.2 Appareillage

L'appareillage utilisé pour la chromatographie sur couche mince est relativement simple, étant composé d'une plaque et d'une cuve rectangulaire pour l'élution. On peut également utiliser un simple bocal de verre pour les couches minces plus petites.



[26]

Fig.12 : Schéma de la CCM [43]

III.3.3 Préparation de l'éluant

Pour notre cas nous avons choisir comme éluant pour la phase non polaire (basic), le Benzène / Ethanol (90 :10) pour affiner la séparation en fonction de la polarité des composés.

III.3.4 Réalisation du CCM

Sur la ligne de dépôt, une goutte de chaque types (Laghouat et Sétif et Algérie) d'huile de cade été déposé sur leurs marques respectives à l'aide d'un cordon. La plaque a été placée verticalement dans la cuve préalablement saturée par les vapeurs de la phase mobile : la ligne de dépôt doit être au-dessus du niveau du solvant. Puis on l'a fermé. La phase mobile contenue dans la cuve monte le long de la plaque. Après 1h d'élution la plaque a été retirée et laissée sécher à l'air libre

Fig.13: le Benzène / Ethanol (90 :10)

Fig.14: la cuve.

III.4 Distillation fractionnée

III.4.1 .1 Principe de la distillation

Identifier dans un système complexe les éléments constituant la distillation. La distillation est un procédé de séparation d'un mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

III.4.2 La distillation simple

▪ La distillation simple est utilisée :

→ Lorsque l'on a besoin de purifier des solvants volatils,

→ Lorsque l'on désire séparer deux liquides contenus dans un même mélange et ayant des températures d'ébullition très différentes.

Le distillat obtenu après condensation des vapeurs est alors un mélange plus riche en composé le plus volatil mais qui demeure un mélange. Pour améliorer la pureté du distillat en composé le plus volatil il faudrait recueillir le distillat et répéter la distillation simple un grand nombre de fois.

→ Lorsque l'on désire obtenir un solvant (le plus souvent l'eau) dans lequel est dissous un soluté (obtention d'eau distillée).

Au cours du chauffage, seul le solvant s'évapore : en refroidissant les vapeurs on recueille le solvant pur.

→ Lorsque l'on désire obtenir des huiles essentielles à partir de produits naturels odorants. [34]

Fig.15 : Mise en sécurité du processus de distillation SHINSAENG

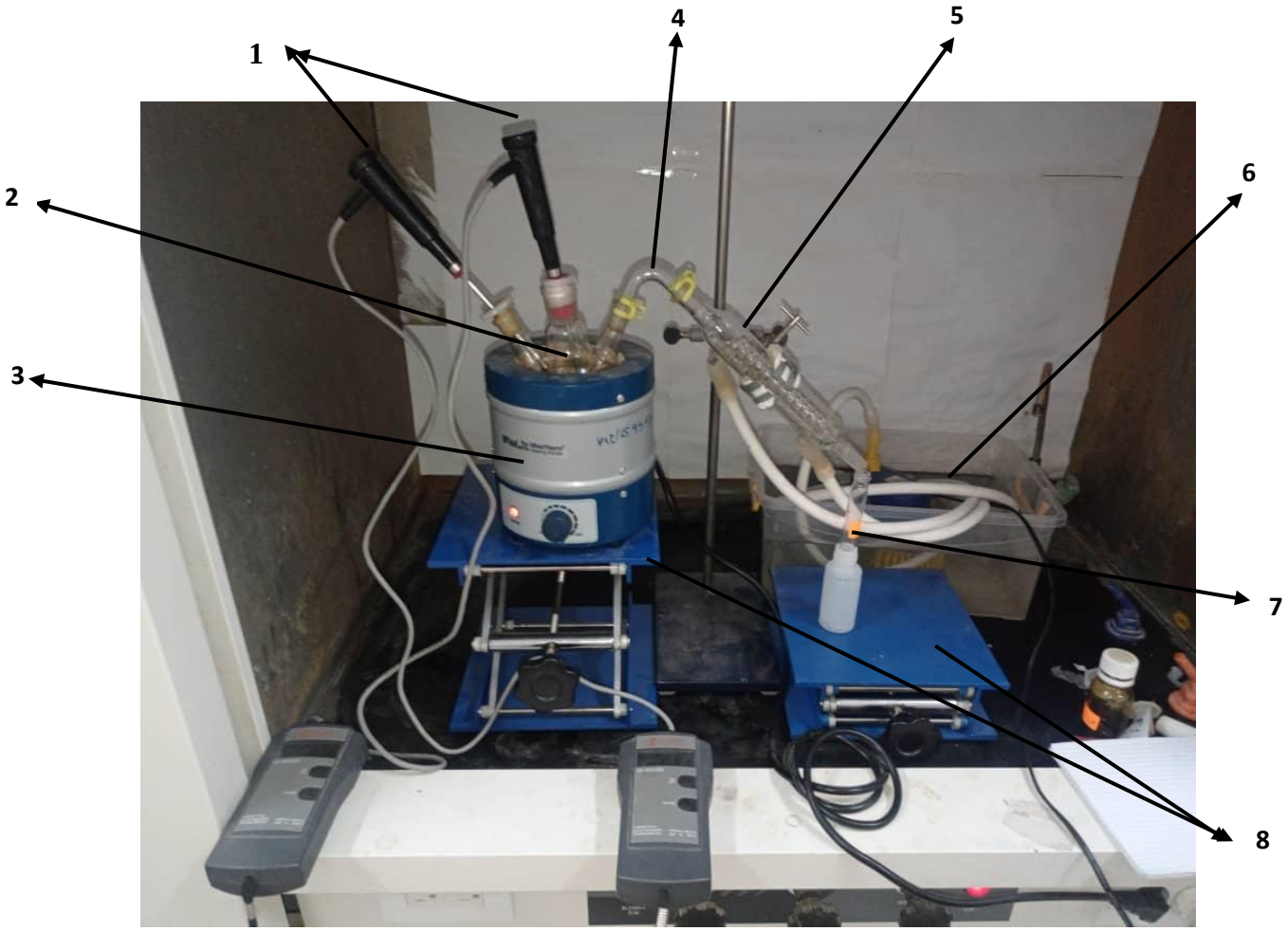


Fig.16 : Distillation fractionné atmosphérique

1 : Sondes de thermomètre digital; 5 : Colonne de distillation ;

2 : Ballon a 3 cols;6 : source d'eau réfrigérante;

3 : Système chauffage ; 7 : tube à essai (le distillat);

4 : Un coude; 8 : Elévateur ;

III.5 : Révélation par fluorescence des plaques CCM

Sécher la plaque à l'aide d'un séchoir, en suite la révélation a été réalisée par l'utilisation d'une lampe UV Certains composés sont colorés : il n'est pas nécessaire de les révéler. La plupart sont incolores.

On utilise la méthode UV pour révéler les plaques.

- ✓ Si la plaque est fluorescente, sous une lampe UV, toute la plaque apparaît verte sauf là où sont les taches que l'on entoure au crayon.
- ✓ Les dérivés aromatiques absorbent dans l'UV. Placer la plaque sous une lampe UV etentourer les taches colorées.

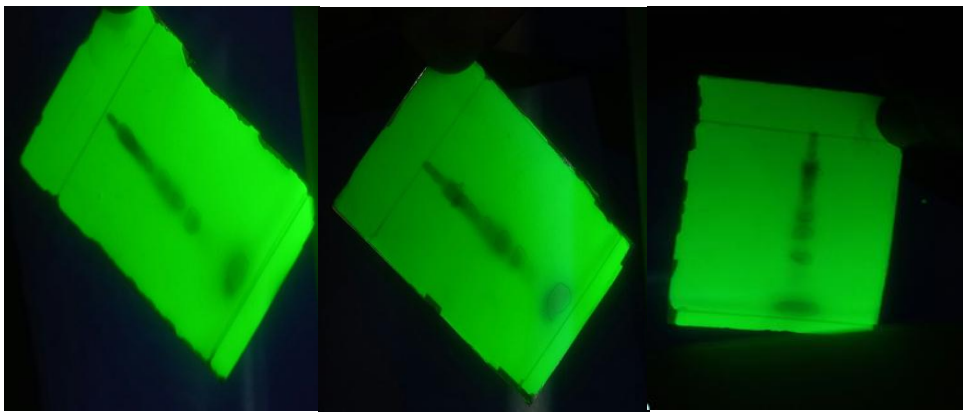


Fig.17 : Plaque sous une lampe UV

III.6 : Spectroscope infrarouge IR

III.6.1 Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR), invisible à l'œil nu, est situé dans domaine de longueur d'onde supérieur à 800 nm.

Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR, une partie de la lumière est absorbée. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques.

Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation). Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur le spectre du paracétamol ci-dessous [40].

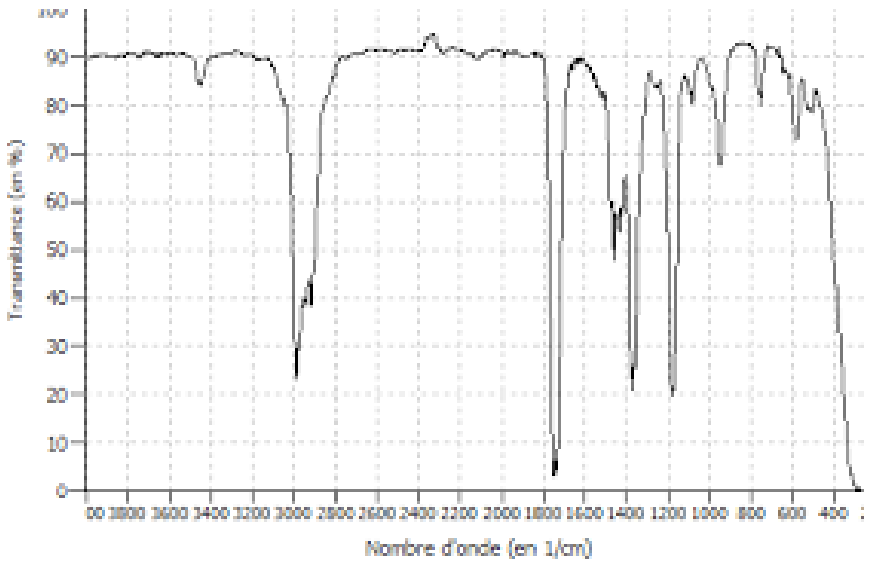


Fig.18 : Courbe de spectre IR [41**]**

III.6.2 Présentation du spectre IR

- En ordonnée, la transmittance en %, qui représente le pourcentage de lumière ayant traversé l'échantillon.
- En abscisse, le nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) en cm-1

Il existe deux zones principales dans un spectre IR :

Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à 1400 cm-1 où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule.

Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1400 cm-1, appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrons pas analyser à cause de sa complexité.

III.6.3 Les groupes fonctionnels

Les groupements d'atomes (appelés aussi groupes fonctionnels) les plus courants et détectables par spectre IR est :

- Les alcools
- Les acides carboxyliques
- Les aldéhydes
- Les cétones
- Les esters
- Les amines
- Les amides

Au-delà de la détection de ces groupes, il est difficile d'obtenir suffisamment d'informations d'un spectre IR pour pouvoir en déduire l'intégralité de la structure de la molécule [42].

III.6.4 Lecture du spectre :

Afin d'identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule, on dispose de tables suivantes :

Tableau04 : les groupes fonctionnels présents dans une molécule [42]

Fonction	liaison	Nombre d'onde	intensité
Alcool	O-H alcool libre	De 3580 à 3670	Forte (fin)
	O-H alcool lié	De 3200 à 3400	Forte (large)
Acide carboxylique	O-H alcool lié	De 3200 à 3400	Forte (large)
	C=O acide	De 1680 à 1720	Forte
Aldéhyde	$C_{trigonal}$-H aldéhyde	De 2750 à 2900	Moyenne
	C=O aldéhyde	De 1650 à 1730	Forte
Amide	C=O	De 1650 à 1700	Forte
	N-H amide	De 3100 à 3500	Moyenne
	N-H amide	De 1560 à 1640	Forte / Moyenne
Amine	N-H amine	De 3100 à 3500	Moyenne
	N-H amine	De 1560 à 1640	Forte / Moyenne
Anhydrides	C=O	1760 et 1810	2 absorptions
Ester	C=O ester	De 1700 à 1750	Forte
	C-O ester	1000 et 1300	2 absorptions
Cétone	C=O cétone	De 1650 à 1730	Forte

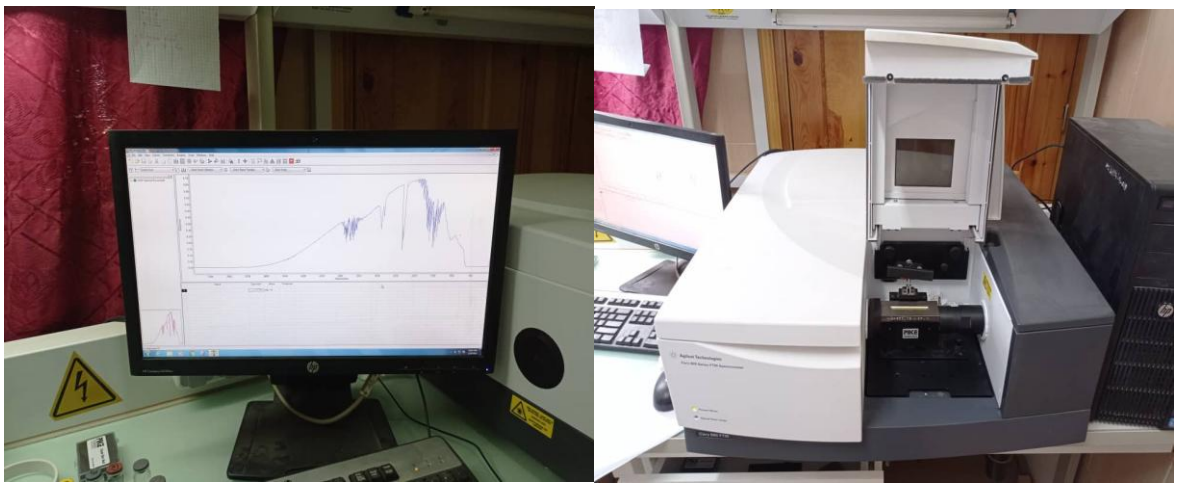


Fig.19 : Spectroscope infrarouge IR

III.7 Spectrophotomètres UV

III.7.1 Définition

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On utilise aussi les termes densité optique, opacité ou d'extinction selon les domaines.

Les rayonnements les plus souvent utilisés sont l'ultraviolet (UV), la lumière visible et l'infrarouge (IR). Le domaine du visible et de l'UV a été abondamment étudié, et ce depuis longtemps. Mais s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison chimique, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert. [35]

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier.

III.7.2 Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde. Le spectre électromagnétique s'étend théoriquement de zéro à l'infini en fréquence (ou en longueur d'onde), de façon continue. On le divise en plusieurs grandes classes de rayonnement, qui s'étudient par des moyens particuliers à chacune d'entre elles

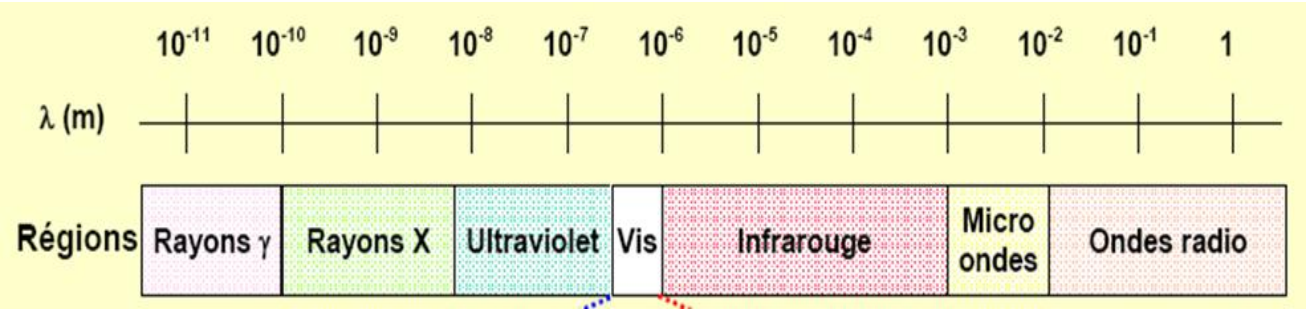


Fig.20 : classes de rayonnement [35]

III.7.3 Décomposition de la lumière blanche (visible)

La lumière blanche est composée d'une infinité de couleurs, comme nous pouvons le voir au quotidien en observant un arc-en-ciel.

La lumière blanche résulte de la superposition des radiations monochromatiques de longueur d'onde dans le vide compris entre 400 et 800 nm. C'est une radiation polychromatique (à la différence de la lumière laser, par exemple).

III.7.4 Le rayonnement ultraviolet (UV)

Les UV, également appelé lumière noire, parce qu'il n'est pas visible à l'œil nu, est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde plus courte que celle de la lumière visible, mais plus longue que celle des rayons X (190 à 400 nm). Il ne peut être observé qu'indirectement, soit par fluorescence, soit à l'aide de détecteurs spécialisés.

III.7.5 Domaine UV-visible de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée.

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible. Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet. Les infrarouges ne sont pas utilisés en spectrophotométrie, car ils dépendent surtout de

la température de la solution et non de sa concentration, ils sont plutôt couverts par la spectroscopie en infrarouge.

Fig.21 : Agilent technologies cary 60 uv-vis

III.8 Chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC

III.8.1 Principe de la chromatographie

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange même très complexe.

Il existe trois principaux types de chromatographie :

- la chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)
- la chromatographie en couche mince (CCM).

Les deux premières méthodes peuvent être assez largement décrites par des théories communes. Dans les deux cas, un fluide appelé phase mobile parcourt un tube appelé colonne. Cette colonne peut contenir des "granulés" poreux (colonne remplie) ou êtrerecouverte à l'intérieur d'un film mince (colonne capillaire). Dans les deux cas, la colonne est appelée phase stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. [36]

Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne.

De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. [37]

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplée à un enregistreur permet d'obtenirun tracé appelé chromatogramme. En effet, il dirige sur un enregistreur un signalconstant appelé ligne de base en présence du fluide porteur seul ; au passage dechaque soluté séparé il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic. [37]

Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps aubout duquel un composé est élué de la colonne et détecté), caractérise qualitativementune substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et laprolongation de la ligne de basepermet de mesurer la concentration de chaque solutédans le mélange injecté. [37]

Chapitre IV
Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter les résultats d'analyses et les discussions des essais effectués tel que les caractéristiquesphysico-chimiques, chromatographie sur couche mince, Distillation fractionnée, Spectroscope infrarouge IR, Spectrophotomètres UV, Chromatographie en phase liquide à haute performance HPLC.

IV.2 Caractéristiques physico-chimiques

L'huile de cade est un liquide épais et visqueux, à odeur empyreumatique, à saveur brûlante, la densité est inférieure à celle de l'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans de nombreux solvants organiques et incomplètement dans l'alcool. L'indice de réfraction à 20°C est de 1,5. D'après les essais effectués au niveau du laboratoire Université Adrar en date du 13 Mar 2022 nous avons obtenus les résultats suivants :

Tableau 05 : Résultats des caractéristiques physico-chimiques pour Katran Laghouat et Sétif et Alger

Paramètres		Conductivité (us/cm)	Salinité	T°C	pH
Résultats	GAlg	31	0	21.6	3.55
	GSt	56	0	21.4	3.52
	GLg	63	0	21.3	3.46

Les résultats obtenus montrent qu'il existe une grande différence entre le pH et la conductivité des trois échantillons analysés. Cela est principalement dû la différence de composition chimique entre les trois échantillons.

Pour la salinité et conductivité la valeur est nulle pour les troiséchantillons.

IV.2.1 Calcul des paramètres physique

Les résultats de la viscosité dynamique ont été effectués au niveau du laboratoire Université Adrar :

Tableau 06 : Résultats de la viscosité et la densité pour Katran de Algérie et Laghouat et Sétif.

Paramètres		Vitesse de rotation (tour /min)	T°c	Densité	Viscosité (mPa/s)
Résultats	GAlg	150	24.4	0,927	324
	GSt	50	24.3	0,959	925
	GLg	50	24.4	0,967	956

D'après les résultats obtenus on remarque que la viscosité dynamique mesuré de katrande Laghouat et Sétif est plus élevée que celle d'Alger dans presque la même température. Alors on peut dire que le katran de Laghouat et Sétif contientdes particules dont la capacité de rétention est plus élevée que le katran d'Alger. Cela peut être expliquer par ladifférence de masse moléculaire des différents composés chimiques présents dans chacun des katran.

IV.3 Résultat de l'analyse chromatographique sur couche mince

Diverses techniques analytiques sélectives et sensibles sont utilisées pour le profil métabolique des extraits de plantes. Les techniques chromatographiques sont les plus utilisées. Dans le but de séparer et savoir les compositions des types de KatranAlgérie et Laghouat et Sétif. Nous avons effectué une chromatographie sur couche mince.

Le système de solvant de migration utilisé est un mélange composé de (90% de benzène et 10% d'éthanol). Après une révélation des plaques CCM par un procédé physique. Les taches sont colorées et rendues visible et facilement observable sur la plaque (radiation UV à 365 nm). Les figures 22 et tableau 07 présentent les résultats de la chromatographie et permettront de calculer le rapport frontal (Rf). Les tableaux 07 illustrent les résultats des valeurs de rapports frontaux (Rf).

CCM Alger CCM Laghouat CCM Sétif

Fig.22 : Chromatographie sur couche mince Katran d'Alger, de Laghouat et deSétif (Visible et sous UV à 365 nm) ; phase non polaire

Tableau 07 : Résultats de la séparation des principaux composants des trois Katran par CCM.

	P1(Katran d'Alger)	P2(Katran de Laghouat)	P1(Katran deSétif)
Rapport frontal	0.112 - 0.142 0.169 - 0.187 0.208 - 0.223 0.285 - 0.360 0.442 - 0.489 0.507 – 0.524 0.567 – 621	0.132 - 0.166 0.19 - 0.218 0.202 – 0.235 0.290 - 0.442 0.560 - 0.597 0.619 - 0.693 0.78 – 0.86 0.892 – 0.943 0.954–0.968	0.125 – 0.166 0.21 – 0.222 0.261 – 0.432 0.501- 0.545 0.618 – 0.645 0.690- 0.756 0.810 – 0.863

L'analyse de la plaque CCM

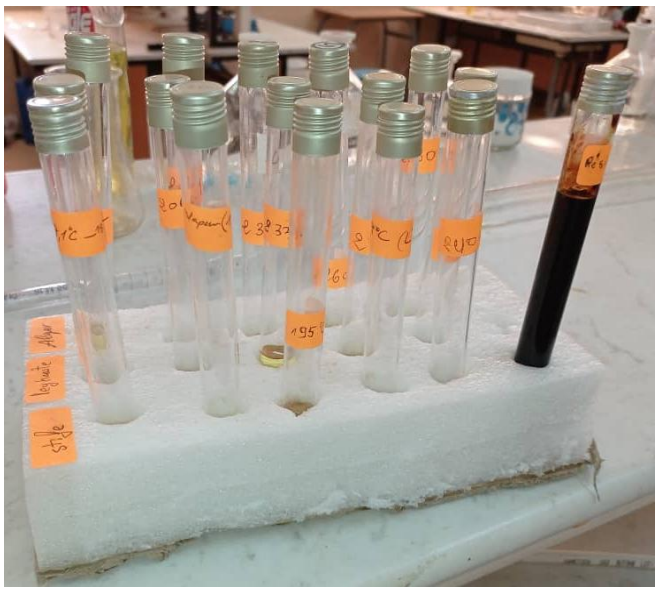
- ✓ P1(Katrand'Alger) : 7 spots dans la phase non-polaire
- ✓ P2(Katran de Laghouat) : 9spots dans la phase non-polaire
- ✓ P1(Katran deSétif) : 7spots dans la phase non-polaire

On conclut que le katran de Laghouat présente un nombre des molécules beaucoup plus importantes que celles d'Alger et Sétif. Par ailleurs, et selon Keum(2007) le goudron végétal contient environ deux cent vingt molécules dont les constituants majeurs sont les mono terpènes, les sesquiterpènes ou les diterpènes.

IV.4 Résultat de Distillation fractionnée

IV.4.1 Résultat de la Distillation fractionnée de Katran Algérie et Laghouat et Sétif :

Les figures ci-dessous montrent les résultats de la Distillation fractionnée desKatrans brutd'Alger, Laghouat et Sétif



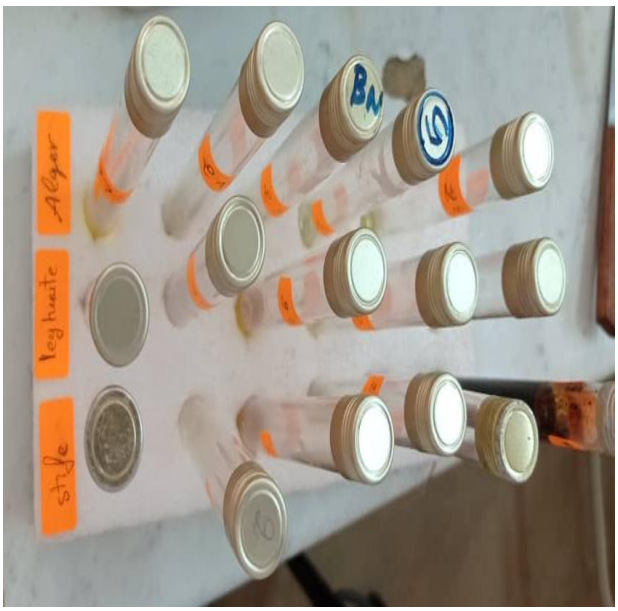


Fig.23 : les 15fractions Katran Alger et Laghouat et Sétif

Tableau 08 : Intervalles de températures des fractions distillées

Intervalles de température	20°C à 171°C	175°C à 215°C	215°C à 230°C	230°C à 245°C	245°C à 260°C
Temps de chauffage	45 min	45 min	45 min	45 min	45 min
Les fractions Alger	F1 171°C	F2 215°C	F3 230°C	F4 245°C	F5 260°C
Les fractions Sétif	F1 170,1°C	F2 203°C	F3 230°C	F4 240°C	F5 260°C

Les fractions Laghouat	F1 171°C	F2 206°C	F3 230°C	F4 245°C	F5 260°C

IV.5 Résultat de l'analyse Spectrophotométrie infrarouge

IV.5.1 résultats de l'analyse des cinq brutes :

La figure ci-dessous montre le résultat de l'analyse FTIR ~~issues~~ du Katran Alger, Laghouat, Sétif et des deux huiles essentielles de Cade (Wa et MY)

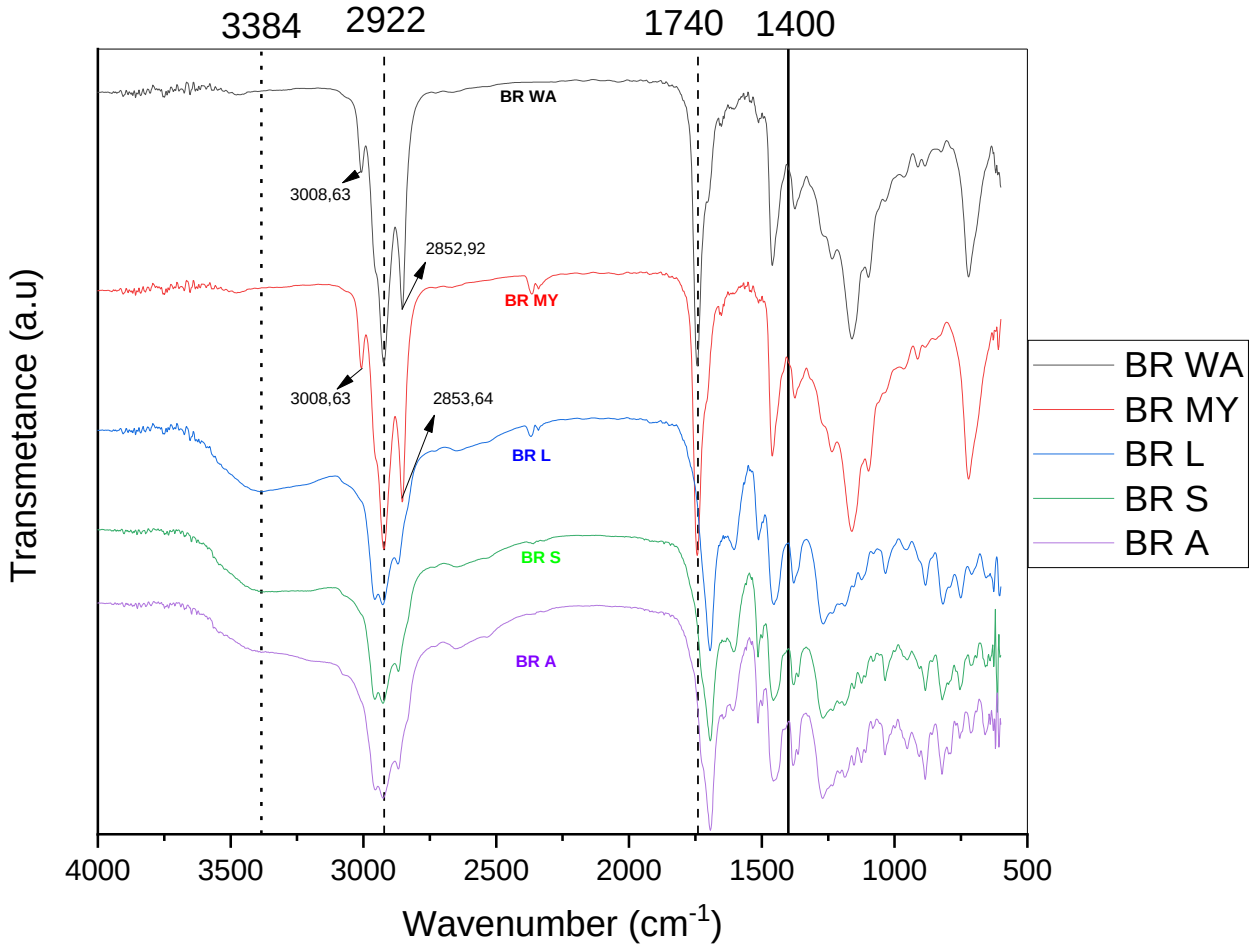


Fig.24 : Courbe FTIR des cinq brutes

L'interprétationdes spectres infrarouges sera diviséeen 3 parties. La partie inférieure à 1400Cm^{-1}(l'emprunt digitale), la partie entre 1400 et 1750 et enfin la partie entre 2900 à 3700.

La comparaison des courbes des 5 échantillons de Katran brute analysésmontre les résultats suivants :

1. **Entre 1400Cm^{-1} et 1750 Cm^{-1} :**

Les variances de pics entre 1450Cm^{-1} et 1600Cm^{-1} peuvent indiquer la présence d'une liaison C-C aromatique avec des faibles a moyennes d'intensité de pic et typiquement 3 ou 4 pics dans cette région.

A 1685Cm^{-1} on remarque que les brutes L, S et A présentent des pics a 1284Cm^{-1} qui peuvent indiquer la présence d'une liaison C-O de type aldéhyde ou cétone et de type spécifique alpha-bêta-insaturés mais aussi des cétones aromatiques dans la même longueur d'onde.

2. **Entre 2800Cm^{-1} à 3700 Cm^{-1} :**

Au l'entour de 3000Cm^{-1} on remarque la présence de 3 pics d'intensité plus ou moins faible entre les brutes industriellement fabriques et ceux traditionnellement fabriqués.

Un pic moyen a fort à 2922Cm^{-1} accompagner de deux petits pics indiquent souvent la présence des liaisons C-H hydrocarbures avec des liaisons de type sp3, cela indique la présence des alkyles et plus spécifiquement des méthyles (2960Cm^{-1} avec un pic moyen a fort) ou des méthylènes (2925Cm^{-1} avec un pic moyen a fort).

Le large à petite bande couvrante de 3100Cm^{-1} et 3600Cm^{-1} indique la présence d'une liaison O-H.

L'absence de la bande dans les deux brutes WA et MY montre qui ne renferme pas des composés tels que les phénols, les alcools ou des acides carboxyliques.

D'après l'intensité du pic on peut déduire qu'il s'agit de la présence des alcools et phénols a haute concentration (3200Cm^{-1} à 3400Cm^{-1}) mais aussi d'une faible concentration des acides carboxyliques probablement.

3. **Inférieur à 1400Cm^{-1} :**

Tout d'abord, il n'est pas conseillé d'étudier les pics existant au de las de 1400Cm^{-1} car la lecture devient très compliquée et la marge d'erreur d'identification devient encore plus grande. On peut uniquement soupçonner la présence d'un composé chimique.

A 1150 Cm^{-1}un pic avec une intensité faible a moyen peut indiquer la présence d'une liaison C-O et de types alcools tertiaires plus précisément.A 1120Cm^{-1} des éthers aliphatiques peuvent existes.

De 580 Cm^{-1}à 760Cm^{-1}, on observe une chaine de pic à faible intensité qui peuvent signifier la présence des liaisons C-X tel que les chloroalcanes. Et cela et plus probable pour les brutes industrielles car les deux brutes présentent des pics plus distingués dans la longueur d'onde de 726Cm^{-1}.

IV.5.2 résultats de l'analyse des deux huiles essentielles :

La figure ci-dessous montre le résultat de l'analyse FTIR des deux huiles essentielles (BR Wa et BR MY)

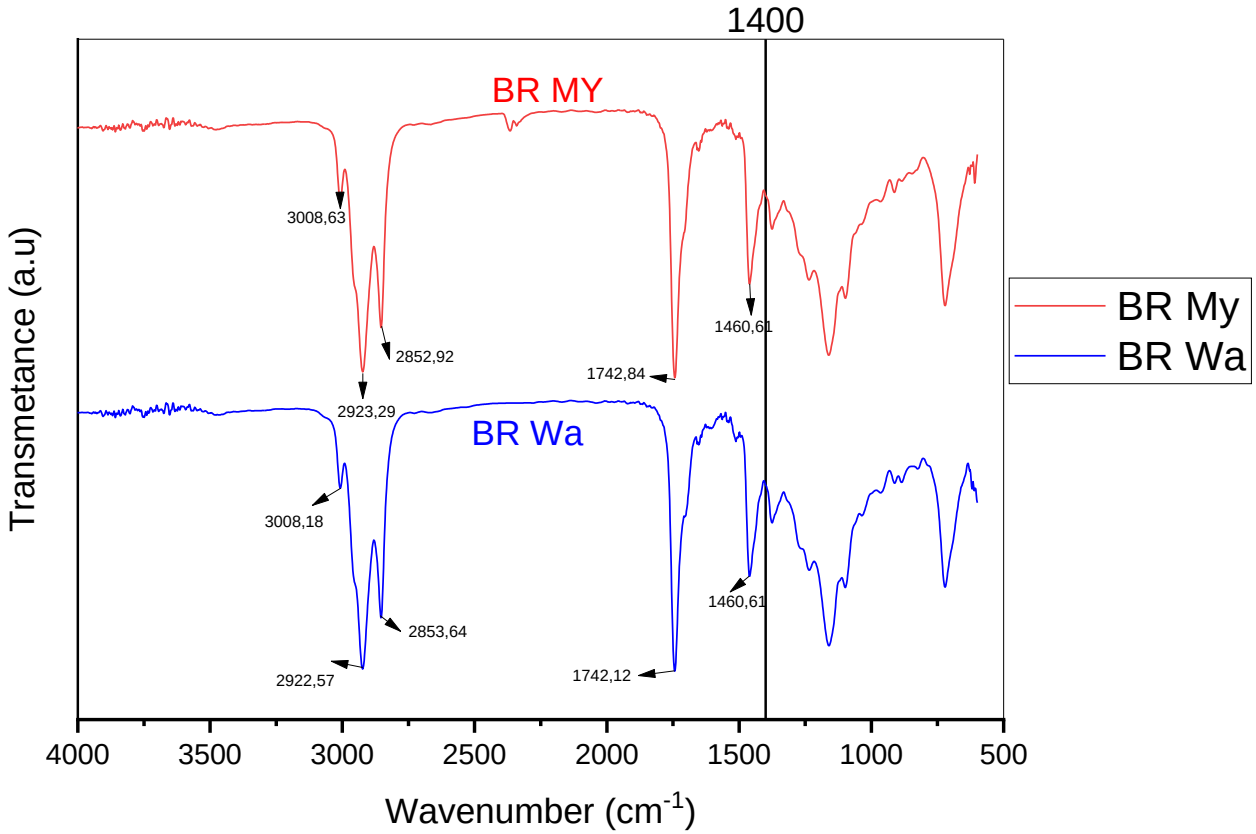


Fig.25 : Courbe FTIR de deux huiles essentielles

La comparaison des courbes des deux Guetranbrutes montre les résultats suivants :

- **Entre 1400Cm^{-1} et 1750Cm^{-1} :**

La présence d'un pic d'intensité moyenne à forte à 1461Cm^{-1} peut indiquer la présence d'une liaison C-H et une possibilité de la présence d'un groupement alkyle.

Un pic plus fort à 1743Cm^{-1} signifie la présence d'une liaison de type C-O et plus précisément un groupement fonctionnel aldéhyde/cétone. Ce pic est très proche de la valeur 1750Cm^{-1} dans laquelle des aldéhydes/cétones sont trouvés avec des cycles a 5.

- **Inférieurà 1400 Cm^{-1} :**

La présence d'un pic avec une intensité moyenne à forte et une bande plutôt moyenne a large en 1156Cm^{-1} peut indiquer la présence d'une liaison C-O dont le groupement est les alcools primaires (1040Cm^{-1} à 1060Cm^{-1})

La présence d'un pic à 1375Cm^{-1} d'intensité faible a moyenne qui est très proche de la valeur 1380Cm^{-1} là où la liaison C-H existe, d'où le groupement Alkyle et précisément le méthyle.

- **Entre 2800 et 3700 Cm^{-1} :**

Aucune différence ne peut être aperçus dans cet intervalle, dont on peut distinguer 3 pics.
Un pic moyen a fort à 2922Cm^{-1} accompagner de deux petits pics indiquent souvent la présence des liaison C-H hydrocarbures avec des liaisons de type sp3, cela indique la présence des alkyles et plus spécifiquement des méthyles (2960Cm^{-1} avec un pic moyen a fort) ou des méthylènes (2925Cm^{-1} avec un pic moyen a fort).

IV.5.3 résultats de l'analyse des différentes fractions du Katran d'Alger :

La figure ci-dessous montre le résultat de l'analyse FTIR issues des différentes fractions de Katran d'Alger

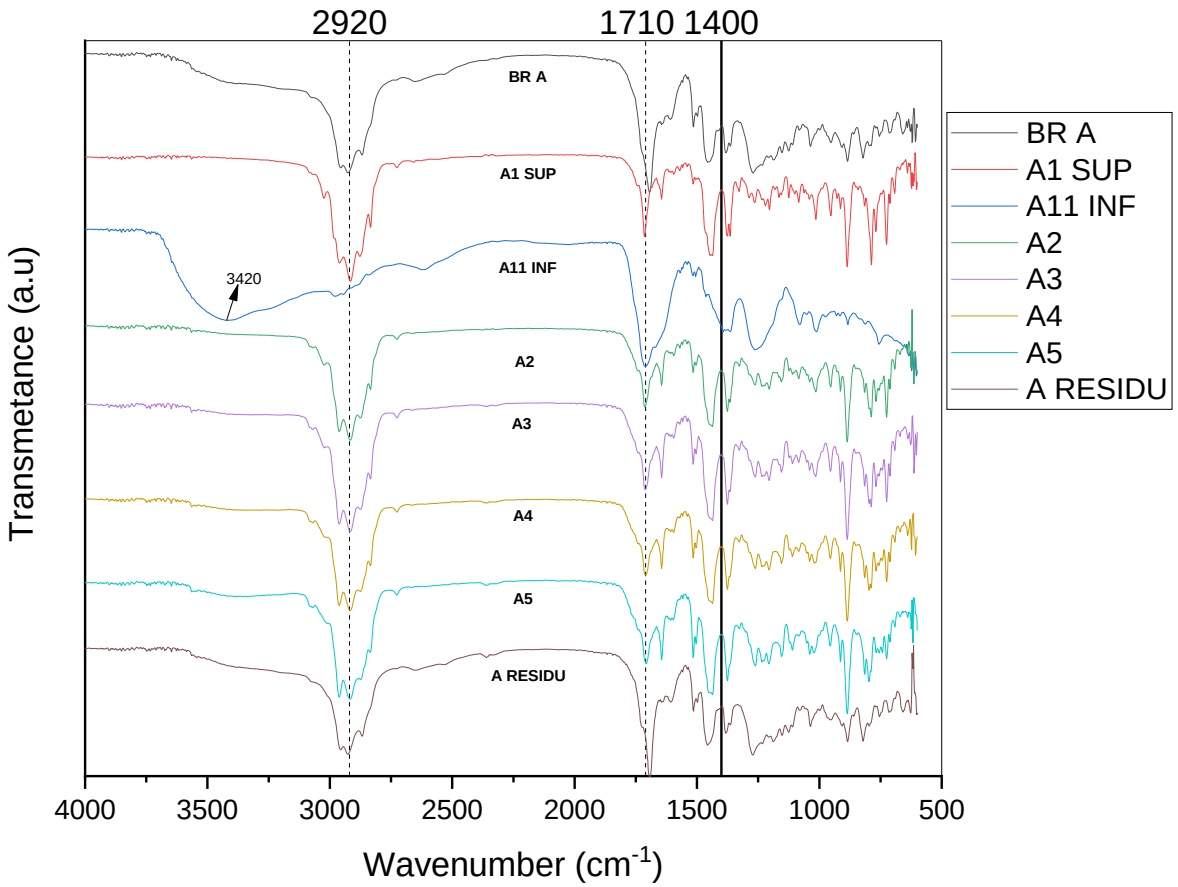


Fig.26 : Courbe FTIR des fractions duKatran brute d'Alger

La courbe de comparaison entre ces fractions montre les résultats suivants :

- **Entre 1400Cm^{-1} et 1750 Cm^{-1} :**

De l'allure de la courbe, on remarque directement de l'allure de la courbe que seule la fraction A11 inferieur obtenu lors de la première distillation, est différente des autres fractions.

Un pic à 1710Cm^{-1}, plutôt fort pour la fraction A11 INF indique probablement la présence d'une liaison C-O aldéhyde/cétone et de type aliph. Saturé/ cycle a 6.

Les variances de pics entre 1450Cm^{-1} et 1600Cm^{-1} peuvent indiquer la présence d'une liaison C-C aromatique avec des faibles a moyennes d'intensité de pic et typiquement 3 ou 4 pics dans cette région.

- **Entre 2800Cm^{-1} à 3700Cm^{-1} :**

On peut encore voir trois pics d'intensités variables entre environ 3000Cm^{-1} matières de base créées industriellement et fabriquées traditionnellement.

La présence d'alkyles, en particulier de méthyles (2960Cm^{-1} avec un pic moyen à fort) ou de méthylènes, est généralement indiquée par un pic moyen à fort à 2922Cm^{-1} accompagné de deux pics mineurs (2925Cm^{-1} avec un pic moyen à fort).

La fraction A11 INF présente une large bande (3070Cm^{-1} à 3700Cm^{-1}) indiçant ainsi la présence d'une liaison O-H qui caractérise le groupement fonctionnel des phénols et alcools a haut concentration.

- **Inférieur à 1400 Cm^{-1} :**

Le pic fort a moyen, trouvé dans toutes les fractions sauf la brute A, le résidu et la fraction A11 INF, a la valeur 885Cm^{-1} peut indiquer la présence d'une liaison C-H appartenant à des composés aromatiques de type de liaison spécifique benzène méta-disub (860Cm^{-1} à 900Cm^{-1})

La fraction A11 INF présente un pic faible a moyen qui peut indiquer la présence d'une liaison C-O caractérisant les groupements fonctionnels éthers et/ou acides carboxylique dont les types de liaisons sont respectivement : aromatiques (1220Cm^{-1} à 1260Cm^{-1}) et acides carboxyliques (1250Cm^{-1} à 1300Cm^{-1}).

IV.5.4 résultats de l'analyse des différentes fractions du Katran Laghouat :

La figure ci-dessous montre le résultat de l'analyse FTIR issues des différentes fractions de Katran Laghouat

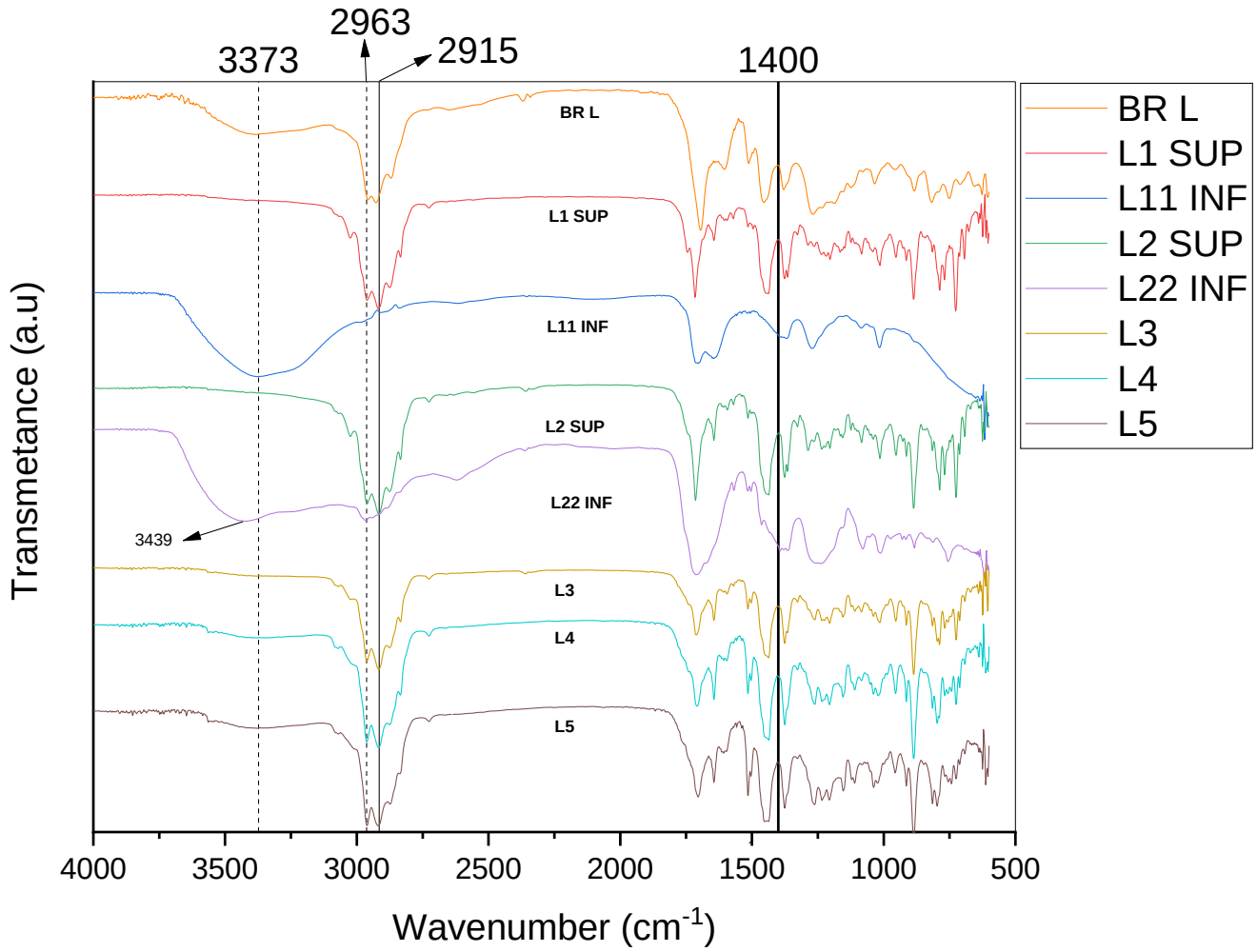


Fig.27 : Courbe FTIR des fractions duKatran brute de Laghouat

La comparaison des courbes de ces fractions montre les résultats suivants :

- **Entre 2800Cm^{-1} à 3700Cm^{-1} :**

On peut encore voir trois pics d'intensités variables entre environ 3000Cm^{-1} dans tous les cas sauf pour les fractions L11 INF et L22 INF. c'est deux derniers ont été trouvés lors de la distillation première et deuxième.

La présence d'alkyles, en particulier de méthyles (2960Cm^{-1} avec un pic moyen à fort) ou de méthylènes, est généralement indiquée par un pic moyen à fort à 2922Cm^{-1} accompagné de deux pics mineurs (2925Cm^{-1} avec un pic moyen à fort). Cela est aussi le cas pour la fraction L11 INF et non pas L22 INF car cette dernière ne présente pas ces pics à l'alentour de 3000Cm^{-1}.

Les deux fractions L11 INF et L22 INF en revanche, sont les seules à avoir présenter une large bande (3027Cm^{-1} à 3700Cm^{-1}) ainsi déduisant la présence d'une liaison O-H qui caractérise le groupement fonctionnel des phénols et alcools a haut concentration.

- **Entre 1400Cm^{-1} et 1750Cm^{-1} :**

Un pic d'intensité moyenne présent dans toutes les fractions sauf L11 INF et L22 INF a 1645Cm^{-1} montre peut-être la présence d'une liaison C-C acyclique de type spécifique alcène monosub.

Un pic d'intensité faible a 1707Cm^{-1} est proche de la valeur 1710Cm^{-1} peut indiquer la présence des acides carboxylique/dérivés de type de liaison spécifique respectivement : acides carboxyliques saturés.

Un pic à 1710Cm^{-1}, plutôt fort pour la fraction A11 INF indique probablement la présence d'une liaison C-O aldéhyde/cétone et de type aliph. Saturée/ cycle a 6.

Les variances de pics entre 1450Cm^{-1} et 1600Cm^{-1} peuvent indiquer la présence d'une liaison C-C aromatique avec des faibles a moyennes d'intensité de pic et typiquement 3 ou 4 pics dans cette région.

- **Inférieurà 1400Cm^{-1} :**

Le pic fort a moyen, trouvé dans toutes les fractions sauf la fraction L11 INF et L22 INF a la valeur 885Cm^{-1} peut indiquer la présence d'une liaison C-H appartenant à des composés aromatiques de type de liaison spécifique benzène méta-disub (860Cm^{-1} à 900Cm^{-1})

La fraction L22 INF présente un pic faible a moyen qui peut indiquer la présence d'une liaison C-O caractérisant les groupements fonctionnels éthers et/ou acides carboxylique dont les types de liaisons sont respectivement : aromatiques (1220Cm^{-1} à 1260Cm^{-1}) et acides carboxyliques (1250Cm^{-1} à 1300Cm^{-1}).

IV.5.5 Résultats de l'analyse des différentes fractions du Katran Sétif :

La figure ci-dessous montre le résultat de l'analyse FTIR issues des différentes fractions de Katran Sétif

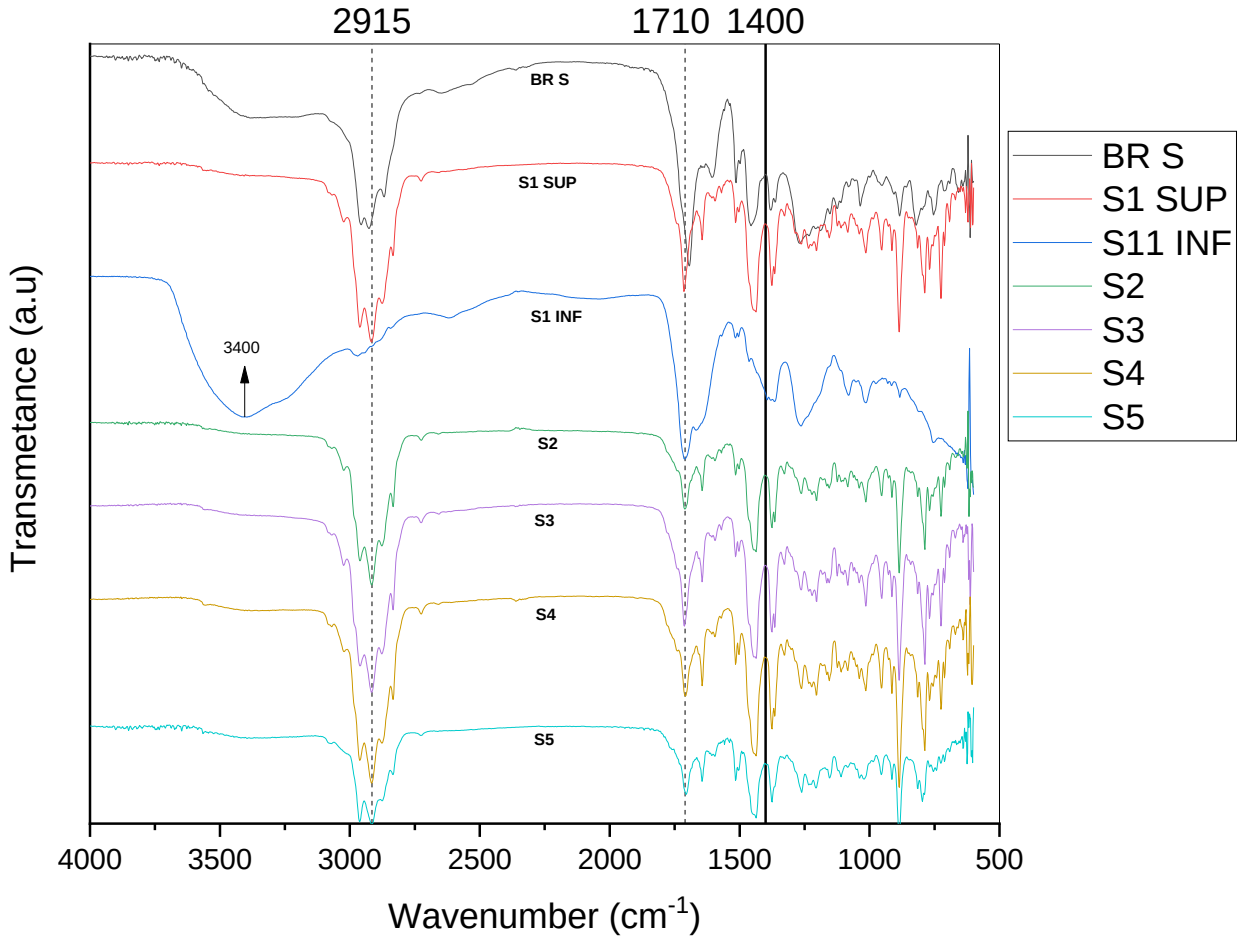


Fig.28 : Courbe FTIR des fractions du Katranbrute de Sétif

La comparaison des courbes de ces fractions montre les résultats suivants :

- **Entre 2800Cm^{-1} à 3700 Cm^{-1} :**

On peut encore voir trois pics d'intensités variables entre environ 3000Cm^{-1} dans tous les cas sauf pour la fraction S11 INF. Cette dernière a été trouvé lors de la première distillation.

La présence d'alkyles, en particulier de méthyles (2960Cm^{-1} avec un pic moyen à fort) ou de méthylènes, est généralement indiquée par un pic moyen à fort à 2922Cm^{-1} accompagné de deux pics mineurs (2925Cm^{-1} avec un pic moyen à fort). Cela n'est pas le cas pour la fraction S1 INF car elle présente un pic plus ou moins faible.

La fraction S11 INF en revanche présente une large bande (3027Cm^{-1} à 3700Cm^{-1}) ainsi déduisant la présence d'une liaison O-H qui caractérise le groupement fonctionnel des phénols et alcools a haut concentration.

- **Entre 1400Cm^{-1} et 1750Cm^{-1} :**

On remarque directement de l'allure de la courbe que seule la fraction S11 INF obtenu lors de la première distillation, est différente des autres fractions.

1645Cm^{-1} montre peut-être la présence d'une liaison C-C acyclique de type spécifique alcène monosub.

Un pic à 1710Cm^{-1}, plutôt fort pour la fraction S11 INF indique probablement la présence d'une liaison C-O aldéhyde/cétone et de type aliph. Saturé/ cycle a 6.

Les variances de pics entre 1450Cm^{-1} et 1600Cm^{-1} peuvent indiquer la présence d'une liaison C-C aromatique avec des faibles a moyennes d'intensité de pic et typiquement 3 ou 4 pics dans cette région.

- **Inférieur à1400Cm^{-1} :**

Le pic fort a moyen, trouvé dans toutes les fractions sauf la fraction S11 INF a la valeur 885Cm^{-1} peut indiquer la présence d'une liaison C-H appartenant à des composés aromatiques de type de liaison spécifique benzène méta-disub (860Cm^{-1} à 900Cm^{-1})

La fraction S11 INF présente un pic faible a moyen qui peut indiquer la présence d'une liaison C-O caractérisant les groupements fonctionnels éthers dont le type de liaison : aromatiques (1220Cm^{-1} à 1260Cm^{-1}).

IV.6. Confrontation de spectre IR d'un bio-carburant (d'origine de micro-Algues), carburant fossile (petro-diesel) et l'huile de cade :

Le but de cette comparaison et de déterminer les similarités chimiques entre les différents composés hydrocarbonés et le katran (l'huile de cad).

En effet la superposition des courbes des spectres IR de ces composés et celui de l'huile de cade présente les caractéristiques suivantes (figure 29 et 30) :

- La partie supérieure des spectres (de 4000Cm-1 à 2700 Cm-1) fait apparaitre des pics dus à la vibration d'élongation de la liaison C-H présente dans les cycles aromatiques ainsi que celle présente dans les alcanes pour les 3 courbes sauf la courbe biomasse poudre

On note aussi que le spectre de Glycérol inclus aussi bien une large bande dans cette région due à la présence de l'alcool ou du phénol (vibration d'élongation de la liaison O-H) a 3320 Cm-1avec des fortes concentrations et une petite bande dans cette même région a 3413 Cm-1indiquant une faible concentration des acides carboxyliques, alcools ou phénols. La comparaison révèle que les bandes

d'absorption à 2923Cm-1 et 2854Cm-1ont une intensité élevée. La bande à 2955Cm-1moyenne à forte dans le petro-diesel dus à la vibration d'élongation de la liaison C-H des alkyles.

L'allongement de la liaison C-H des groupes -CH2- et -CH3- est responsable de ces bandes. La présence de ces groupes dans le biodiesel explique les intensités élevées.

- Dans la partie inférieure du spectre qui inclus la partie digitale, on trouve les vibrations de déformation des liaisons précédentes ainsi que l'élongation de la liaison C-C des alcanes, l'élongation de la double liaison C=C des aromatiques environ 1560 Cm^{-1}uniquement pour le spectre du Glycérol.
- La bande présente à 1745Cm^{-1}est attribuée à la fonction C=O de l'ester est visible uniquement dans le biodiesel et le glycérol.Le groupe C-O de l'ester, quant à lui, est mesuré à 1170Cm^{-1} dans le biodiésel.
- La bande à 1436 Cm^{-1}, qui est presque définitivement le groupe des esters méthyliques avec sa vibration de déformation, a le plus grand impact après la transestérification.

En générale, l'allure de la courbe d'huile de cade et des ces bio-huiles présentent les mêmes types de vibrations d'élongation dans la région 3500 Cm^{-1}à 2800Cm^{-1}et dans la région 1400 Cm^{-1}à 1740Cm^{-1}. Cela pose la question sur la capacité de l'huile de cade à devenir un biocarburant.

En revanche ils sont carrément différents dans la région de l'empreinte digitale (inférieureà 1400Cm^{-1}) et se qui due la diversité et complicités des éléments chimiques présents dans l'huileessentielles et vraie de Cade.

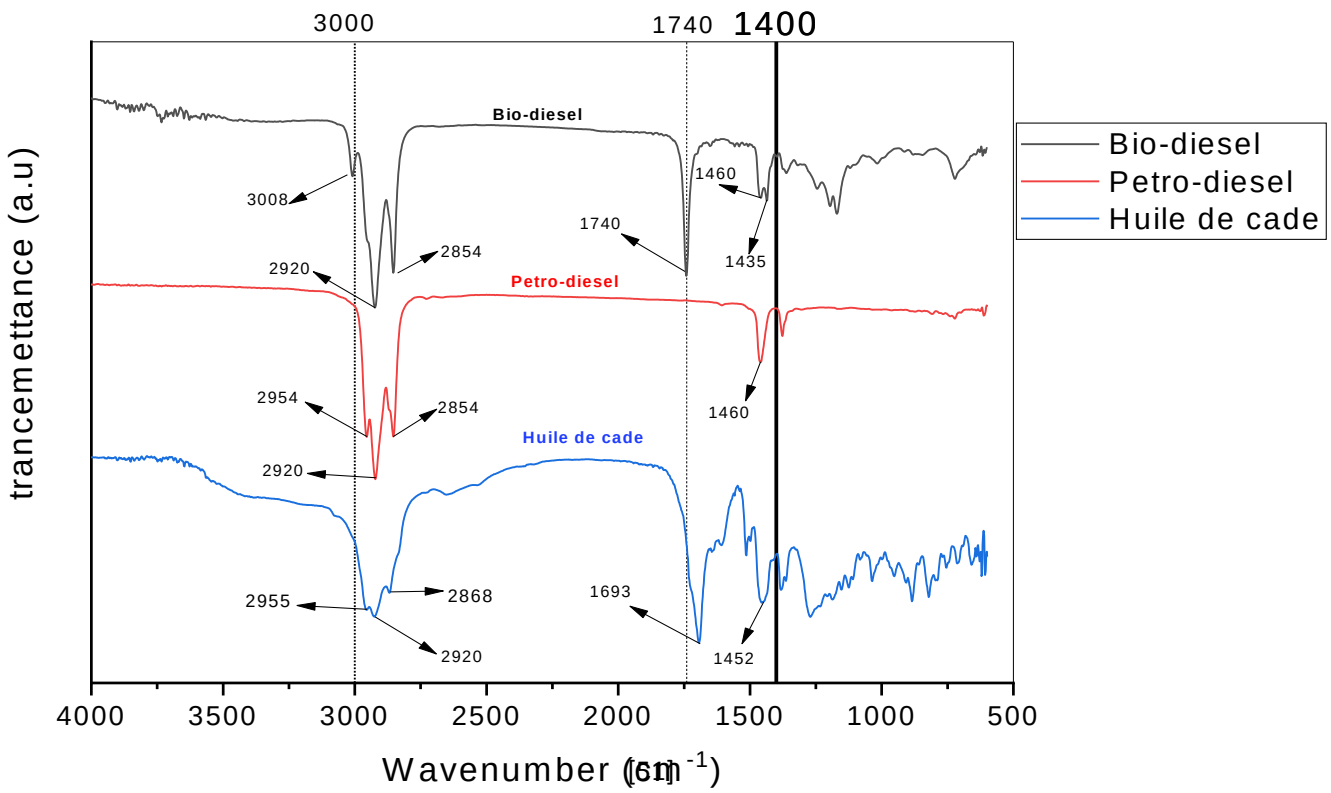


Fig.29 : Confrontation de spectre IR d'un bio-carburant, carburantfossile et l'huile de cade

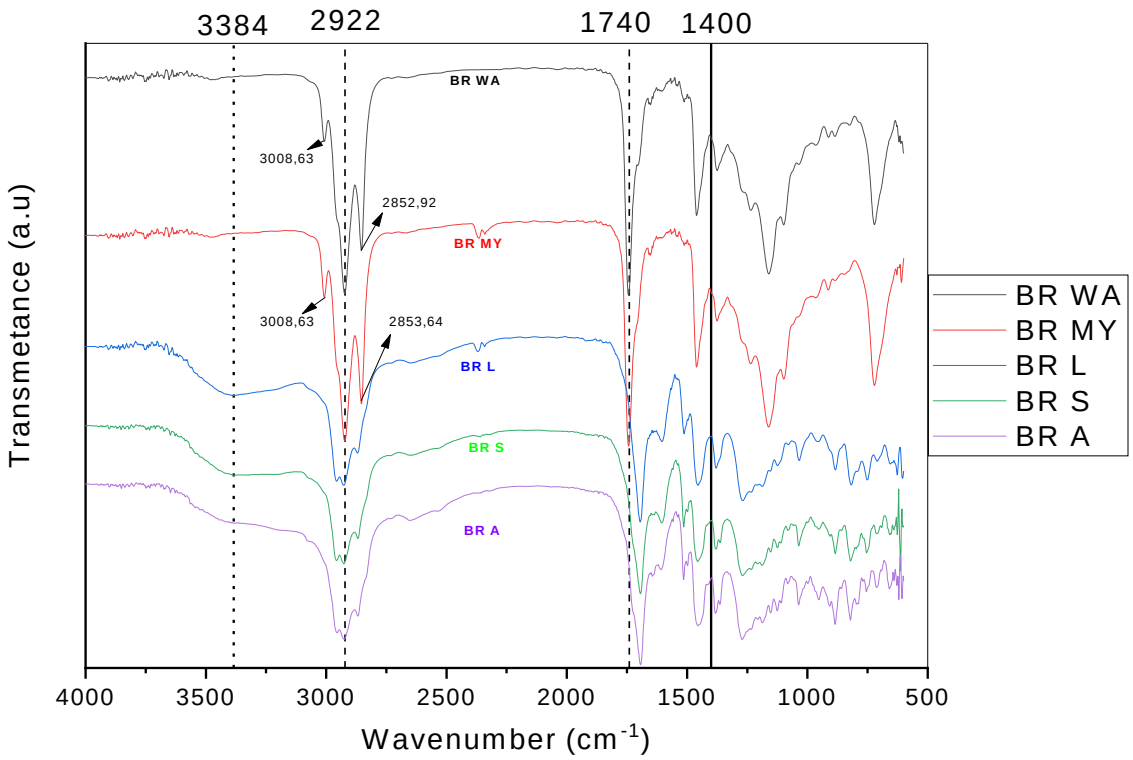


Fig.30 :les spectre IR des huiles de cade étudiées

IV.7. Conclusion

Les huiles et huiles essentielles de Cade ont montrés différentes caractéristiques physico-chimiques.

L'absence des composés phénoliques ou des acides carboxyliques en (faible quantité) dans les huiles essentielles de Cade montrent qu'ils sont plus purifiés par rapport aux huile vraies de Cade extraits traditionnellement ; ce qui-veut dire moins dangereux à l'utilisation humaines.

Les fractions phénoliques présentes dans les huiles vraies sont dans la partie légère de l'huile et peuvent alors être soutiré avant d'atteindre la température d'ébullition de l'huile 184°C.

L'huile de Laghouat étant la plus riche en composés phénoliques dû à la présence de deux fractions contenant des fonctions alcooliques.

Parmi les composés naphtalines présentes dans les huiles on a un sesquiterpène bicyclique : le cadinène de formule $C_{15}H_{24}$.

Plusieurs isomères sont présents dont le principal est le cadina-1,4-diène, β-cadinène. Les autres isomères sont le δ-cadinène, le γ-2 cadinène et le γ-1 cadinène.

Le cadinol, alcool sesquiterpénique (Fig.7), est très abondant dans l'huile essentielle de cade mais moins voir disparu dans l'huile traditionnelle de Cade, cela étant partiellement détruit au cours de la pyrolyse.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les goudrons sont utilisés en médecine depuis des lustres, notamment en dermatologie et en cosmétologie. La technique de fabrication des goudrons est la distillation sèche des carburants. Parmi les composés obtenus, le goudron se distingue par un liquide noir insoluble dans l'eau et à odeur empyreumatique. Les goudrons végétaux, fossilifères et sédimentaires sont les trois types de goudrons. Les goudrons végétaux sont fabriqués en chauffant un certain type de bois à haute température. Le goudron végétal le plus largement utilisé est l'huile de cade, qui est fabriquée à partir de Juniperus oxycedrus. Il a une composition compliquée avec une forte concentration d'hydrocarbures tels que le cadinène. Il est antiprurigineux, kératolytique, cicatrisant, antiseptique, antifongique et arthropodicide en raison de sa composition complexe. Il est également utilisé dans les shampoings pour traiter les pellicules, ainsi que dans les pommades et les traitements magistraux de la dermatite séborrhéique et du psoriasis du cuir chevelu.

L'objectif de cette recherche est la caractérisation et comparaison de trois variétés d'huile de cadehistoriquement extraites dans trois localités distinctes d'Algérie, à savoir le katran d'Alger, le Katran de Sétif et le Katran de Laghouat, ainsi que deux autres guetrans produits industriellement.

La présence de molécules polaires, intermédiaires et apolaires dans les trois variétés de katran a été déterminée par chromatographie sur couche mince. Par rapport au katran d'Alger et au katran de Sétif, le katran de Laghouat comprend plus de molécules ioniques et contient plus de molécules visqueuses. Les katrans fabriqués industriellement ne contiennent pas d'ingrédients alcooliques, selon des analyses spectrophotométriques infrarouges, et ont été séparés des éléments phénoliques. Les autres katrans classiques, en revanche, ont une composition plus ou moins comparable hormis l'existence d'un pourcentage alcoolique dans chacun de leurs distillats initiaux.

Nous recommandons que cette recherche soit élargie en faisant des analyses plus approfondies des fractions isolées de katran brut afin de déterminer leurs compositions chimiques avec précision.

Par conséquent, nous recommandons d'étudier les propriétés antimicrobiennes deskatrans analysés pour d'éventuelles utilisations dans la guérison de certaines maladies de peaux.

En raison des propriétés organoleptiques indésirables et du risque cancérogène probable, les médicaments magistraux à base de goudron sont aujourd'hui rarement recommandés. En raison de ce danger cancérigène, les types de goudron sont limités dans les cosmétiques.

L'huile de cade, comme les autres goudrons, est composée d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il serait intéressant de se pencher sur le potentiel cancérigène de ces goudrons présents dans les cosmétiques.

En se basant sur les résultats de cette étude nous recommandons les recherches complémentaires suivantes :

- L’examination de chaque extrait individuellement, puis analyser et identifier les différents produits chimiques présents, tels que les composés phénoliques à l'aide de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC-SP) et la caractérisation chimique des huiles essentielles à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).
- L’étude des propriétés antimicrobiennes de ces de ce type de l'huile.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1].DORVAULT F., 1994. L'officine Vigot Ed, 23ème Ed, , Evreux

[2].LORETTE G., VAILLANT L., 1995. Traitements locaux en dermatologie Coll. Dermatologie pratique, , 174-178

[3].GALL Y., LITOUX P. 1989., Les goudrons en pratique dermatologique. Bulletin d'esthétique Dermatologique et Cosmétologique, , 48, 25-35

[4]. BOSMAN B., MATTHIESEN T., HESS V., FRIDERICHS E.A., 1992 quantitative method formeasuringantipsoritic activity of drugs by the mouse tail test.Skinpharmacol., , 5, 41-8

[5]. STABERG B., KLEMP P.Skin blood flow in psoriasis during Goeckerman or beech tartherapy.Acta. Derm. Venereol. 1984, 64, 331-64

[6].ROUSSILLAT M.LebouleauEd Actes sud, 1995, 11-81

[7].TOTH J.Le cèdre de France Ed Le Harmattan, 2005, 7-31

[8].Belakhdar J. La pharmacopée marocaine traditionnelle, médecine arabe ancienne et savoirspopulaires. Paris : Ibis Press ; 1997.

[9].Bouhlal K, Meynadier JM, Peyron JL, Peyron L, Marion JP,Bonetti G, et al. Le cade endermatology. Parfums CosmetiquesAromes1988 ;83 :73—82.

[10].Pipet C. Contribution à l'étude des goudrons utilisés en dermatologie et encosmétologie. (Thèse, Doctorat Pharmacie). Paris ; 1986.

[11]. PORTE L. Fours à cade, fours à poix dans la Provence littorale. Ed Les Alpes de Lumière,1994, 3-26

[12]. CHUYEN C.Sur la composition des essences de genévrier commun de l'oxycèdre et dugoudron de cade. ThèseDoctoratPharmacie, 1985, Marseille

[13]. CHALCHAT J.C., GARRY R.P., MICHET A.Chemical composition of the hexane fraction of empyreumatic wood oils from Juniperus oxycedrus and Juniperus phoenicea L. Flavour fragrance J, 1988, 3, 19-22

[14]. DEMARLE E.Juniperus communis L. et Juniperus oxycedrus L. : genévriers utilesThèse Doctorat Pharmacie, 2001, Montpellier

[15]. LUCAS E.Un produit d'avenir en thérapeutique dermatologique : le distillat moléculairede Cade Thèse, Doctorat Pharmacie, 2000, Montpellier

[16]. CHUYEN C.Sur la composition des essences de genévrier commun de l'oxycèdre et du goudron de cade. ThèseDoctoratPharmacie, 1985, Marseille

[17]. BORSKA L., FLALA Z., SMEJKALOVA J., HAMAKOVA K., KREMLACEK J.Genotoxic risk of Goeckerman's therapy of psoriasis. Pilot study children. Acta Medica (Hradec Kralove), 2004, 47, 19-21

[18]. BORSKA L., FLALA Z., SMEJKALOVA J., HAMAKOVA K., KREMLACEK J.Possible genotoxic risk of combined exposure to pharmaceutical coal tar and UVB radiation.Cent. Eur. J. Public Health, 2004, S14-5

[19]. BOSMAN B., MATTHIESEN T., HESS V., FRIDERICHS E.A quantitative method for measuring antipsoritic activity of drugs by the mouse tail test.Skinpharmacol., 1992, 5, 41-8

[20]. COMBES A.Arbres 500 espècesEd Larousse, 2005, 47

[21]. BOULAL K.Etude de l'intolérance cutanée à diverses concrêtes et absolues végétales utilisées en parfumerie et à divers extraits de bois de cade. Thèse Sciences, Doctorat chimie, 1990, Montpellier

[22]. COOK J.W., HEWETT C.L., HIEGER I.The isolation of a cancer-producinghydrocarbonfromcoaltarJ. Chem. Soc., 1933, 395-405

[23]. MOUSSERON M., GRANGER R., RONAYROUX M.Sur la constitution de l'essence et de l'huile pyrogénée de Juniperus oxycedrus L. C.R. Acad. Sci., 1939 ; 208 : 1411-1413

[24]. FERNET P., HUERRE R.Traitement externe des dermatoses. Etude des produits chimiquement définis oude composition complexe employés en dermatologie.Nouvelle pratique dermatologique.Ed Masson et Cie, 1936 ; tome VIII : 458-548

[25]. HAMBA A.Cadier et huile de cade (Juniperus oxycedrus L. et Pix Cadi)Thèse Doctorat Pharmacie, 1982, Montpellier

[26]. DAWN A., YOSIPOVITCH G.Treating itch in psoriasisDermatolNurs, 2006, 18, 227-33

[27]. COHEN-LETESSIER A.Préparations magistrales en dermatologie Ed Arnette, 1990, 80-106

[28]. CODEX 1949

[29]. ALLIANCE HEALTHCARE Répartiteur Base de données : Alliance Pharma thèqueJuin 2007

[30]. ANTOGNARELLI C.Traitement du psoriasis par les goudrons : passé et présentThèse, Doctorat Pharmacie, 1995, Paris

[31]. HAMBA A.Cadier et huile de cade (Juniperus oxycedrus L. et PixCadi) Thèse Doctorat Pharmacie, 1982, Montpellier

[32]. VIDAL DictionnaireEdition 82, 2006, Issy-les-Moulineaux

[33]. SCHOKET B., HORKAY I., KOSA A., PALDEAK L., HEWER A., GROVERPL., PHILLIPS DH. Formation of DNA adducts in the skin of psoriasis patients,in human skin organ culture, and in mouse skin and lung following topicalapplication of coal tar and juniper tar J. Invest. Dermatol. 1990, 94, 241-6

[34]. http://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/tp25.distillation

[35]. https://fac.umc.edu.dz › snv › faculte 1 La spectrophotométrie.pdf

[36]. Chromatographie liquide haute performance hp...https://www4.ac-nancy-metz.fr

[37]. HPLC Principe et appareillage - Biotechnologie & Biologie et ...https://biotech.spip.ac-rouen.fr

[38]. https://cadsenteur.fr/proprietes-du-cade

[39]. Mesure de la salinité https://fr.wikipedia.org/wiki/Salinit%C3%A9

[40]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge

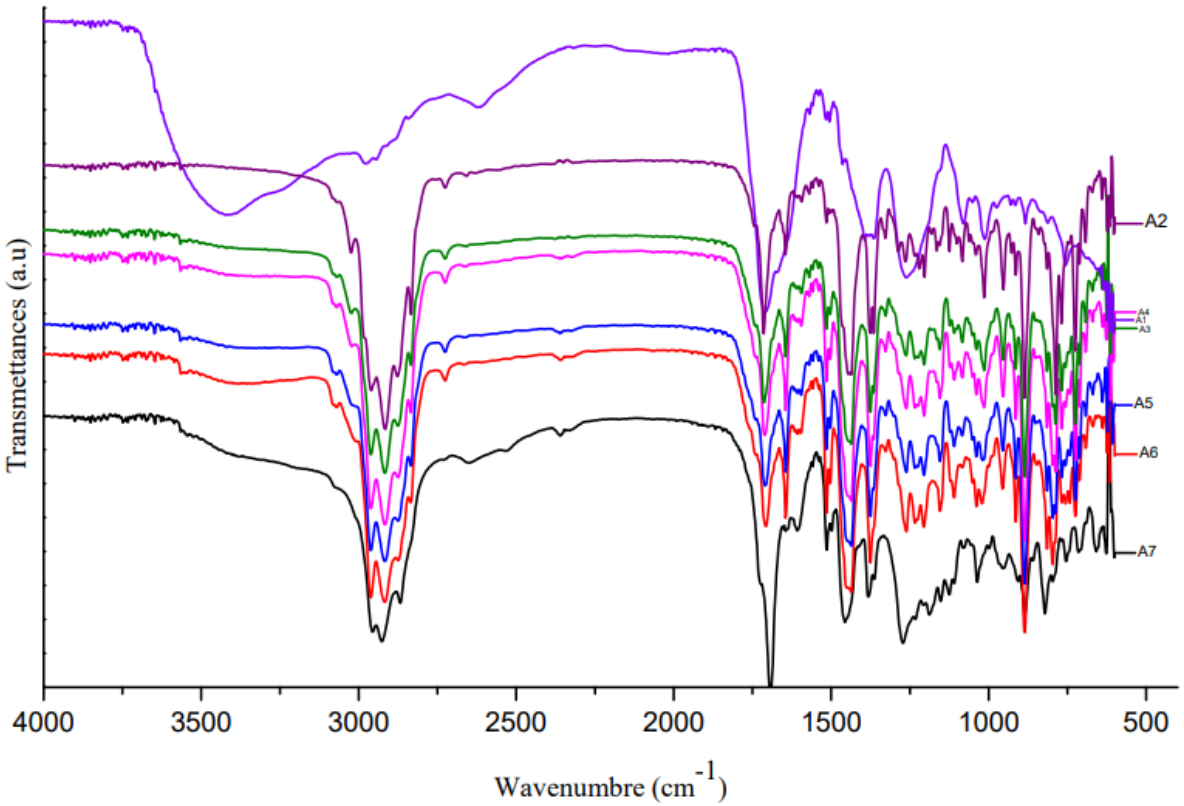
[41].https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/la-spectroscopie/spectre-infra-rouge.html

[42]. Les groupements fonctionnels dans IR http://mirage.ticedu.fr/wp-content/uploads/2014/11/CoursIR.pdf

[43]. https://www.lelivrescolaire.fr/page/6224011

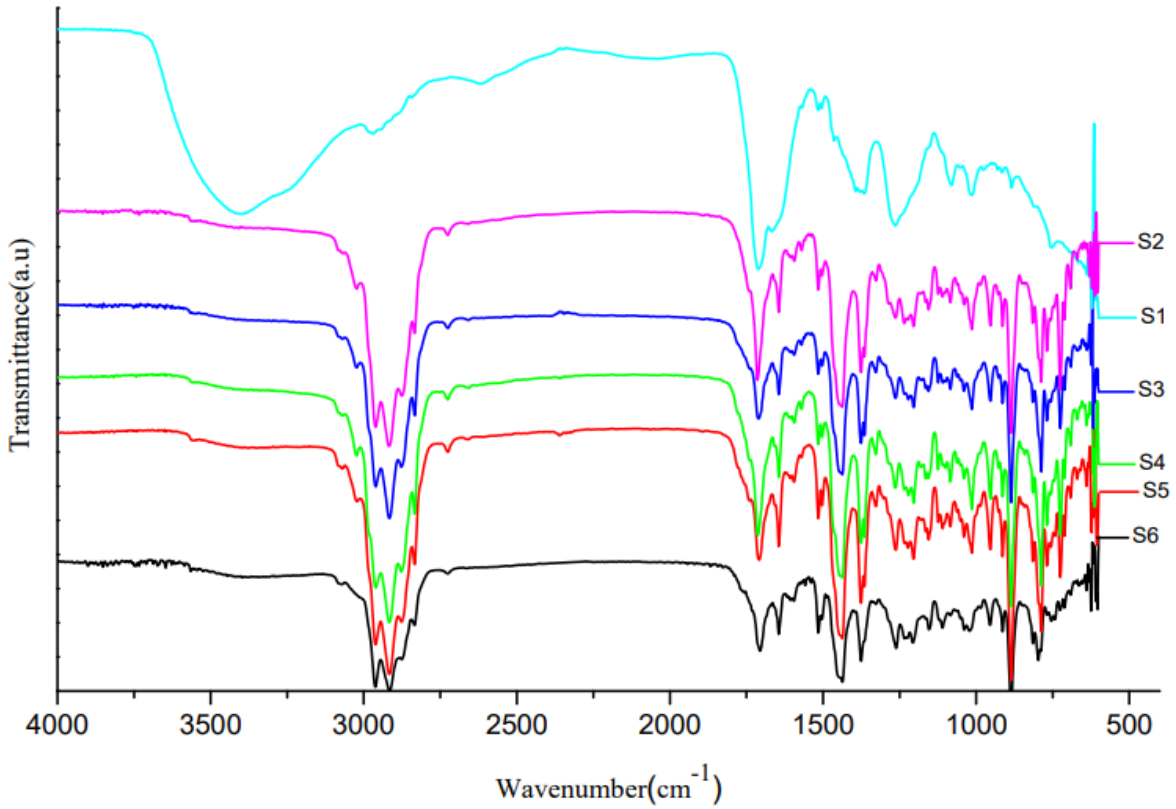
ANNEXE

Annexe 01



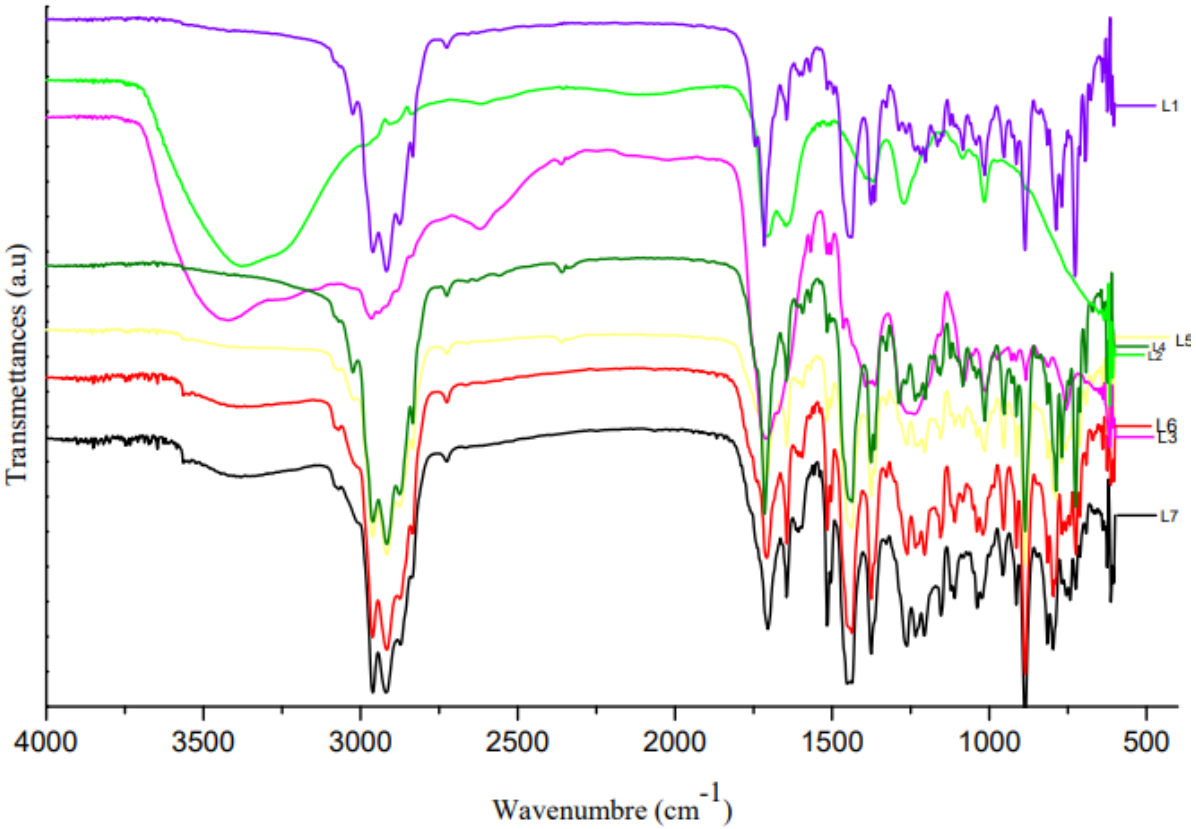
Spectre infrarouge de la Katrand'Alger

Annexe 02



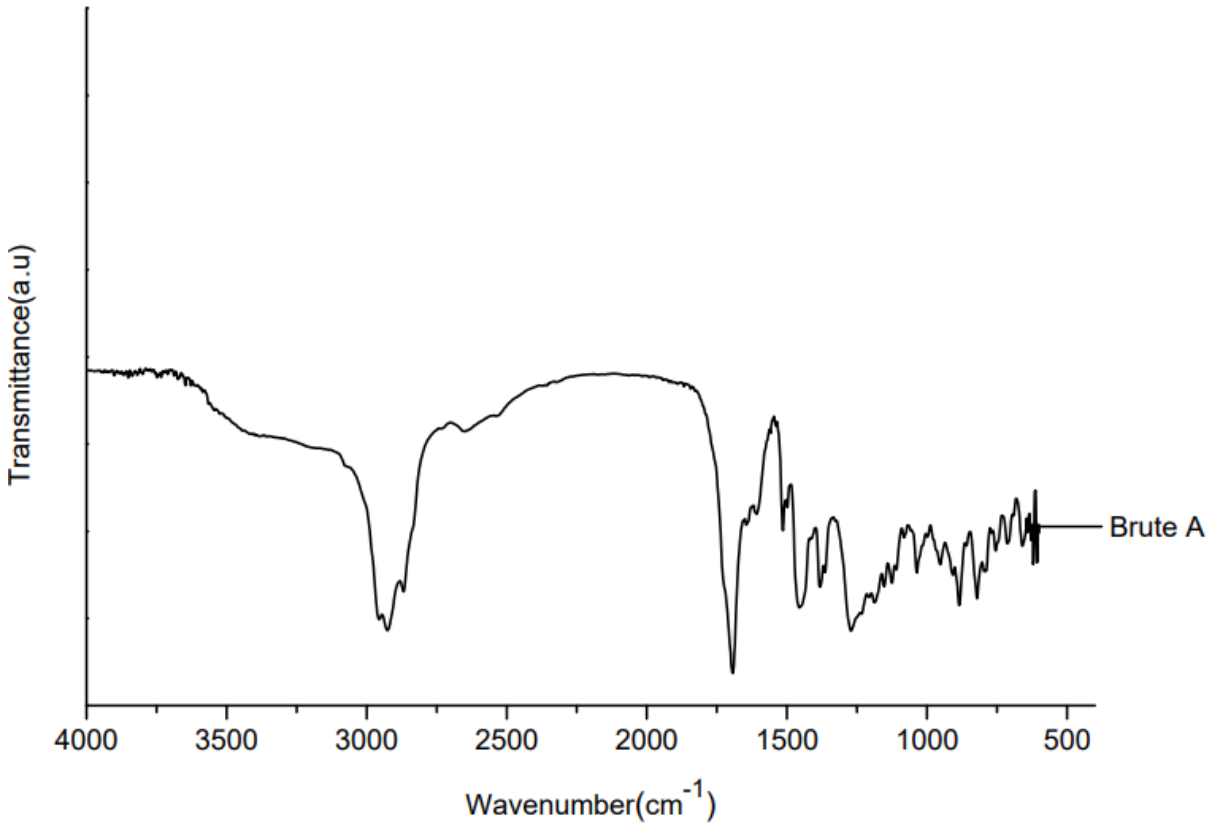
Spectre infrarouge du Katran Sétif

Annexe 03



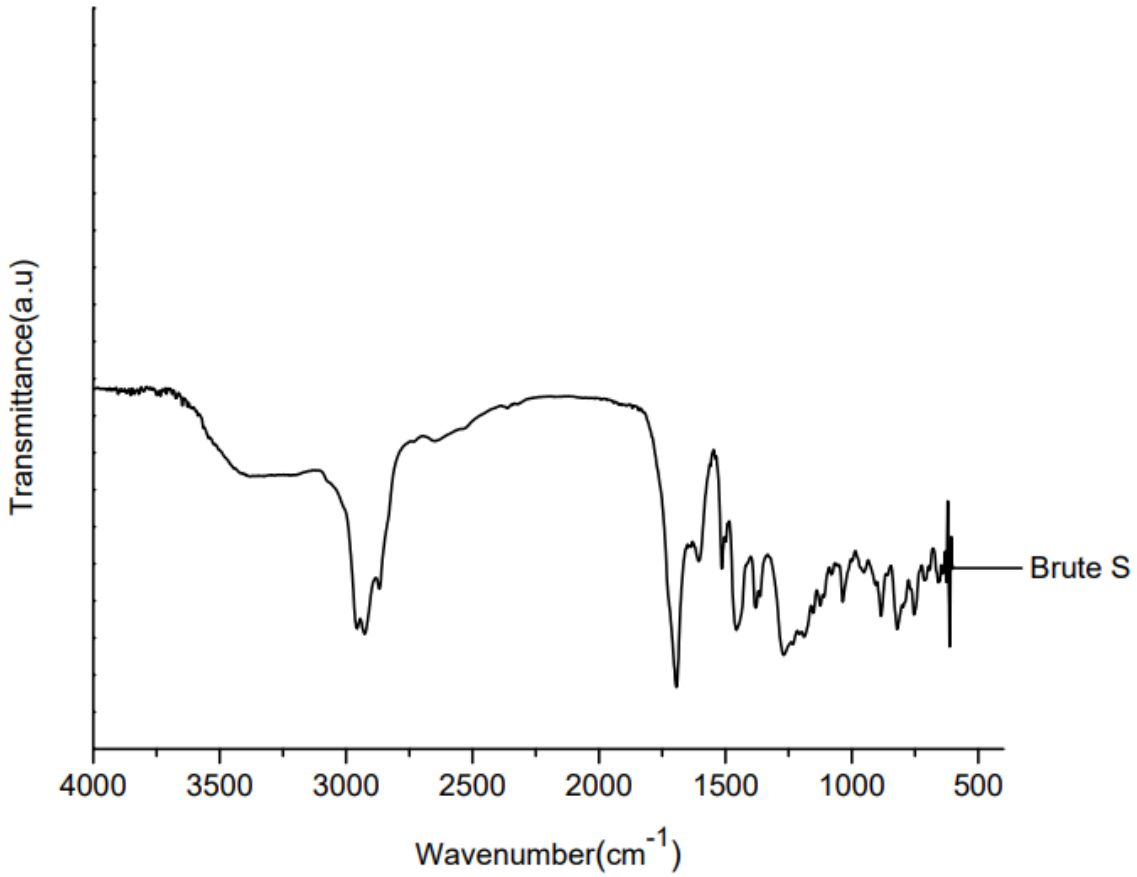
Spectre infrarouge duKatrande Laghouat

Annexe 04



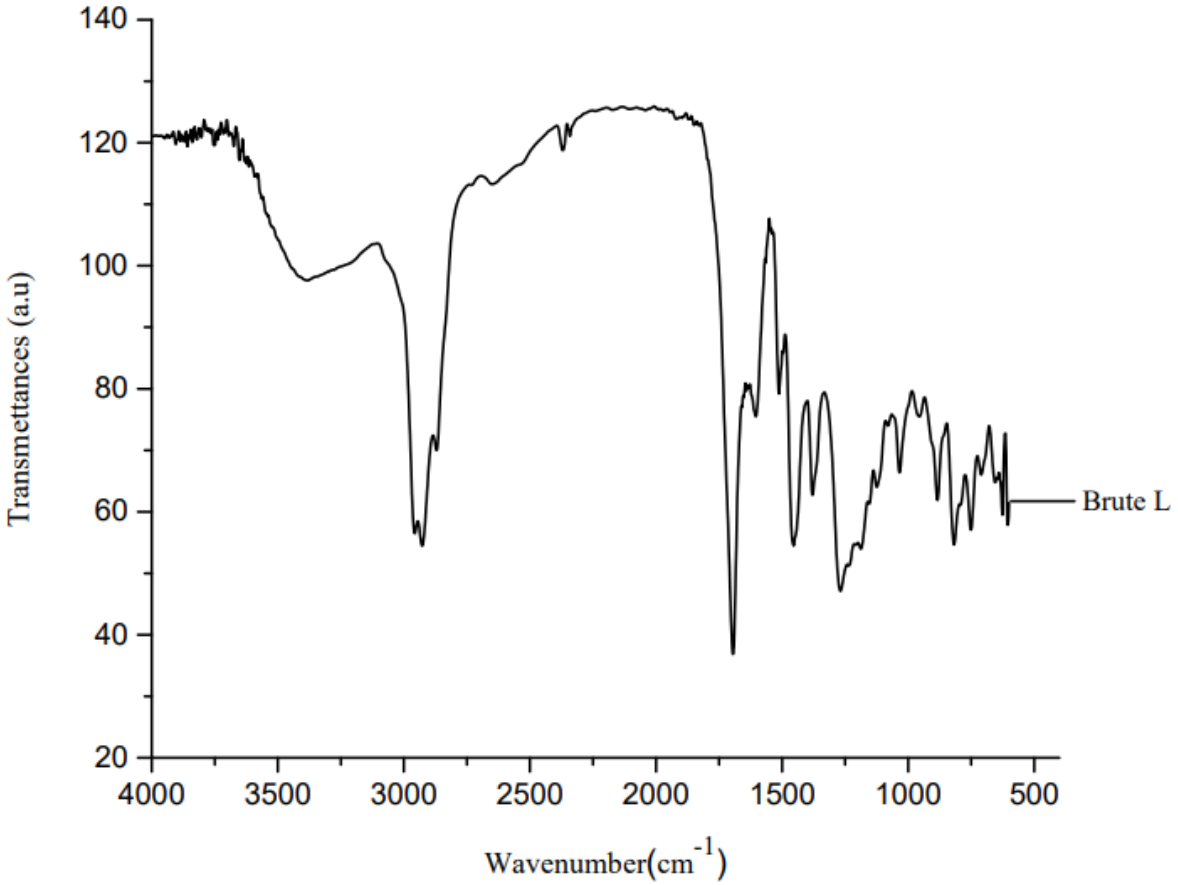
Spectre infrarouge duKatran brute d'Alger

Annexe 05



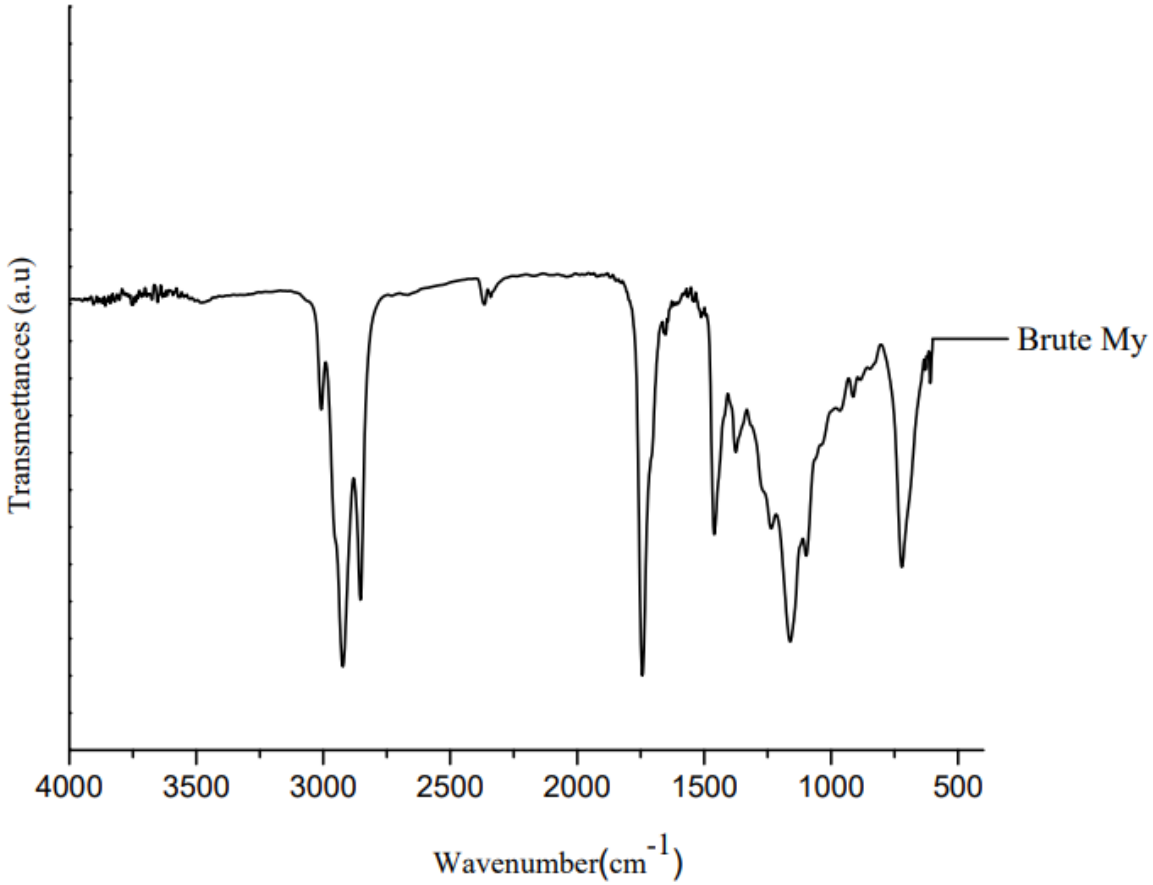
Spectre infrarouge du Katran brute de Sétif

Annexe 06



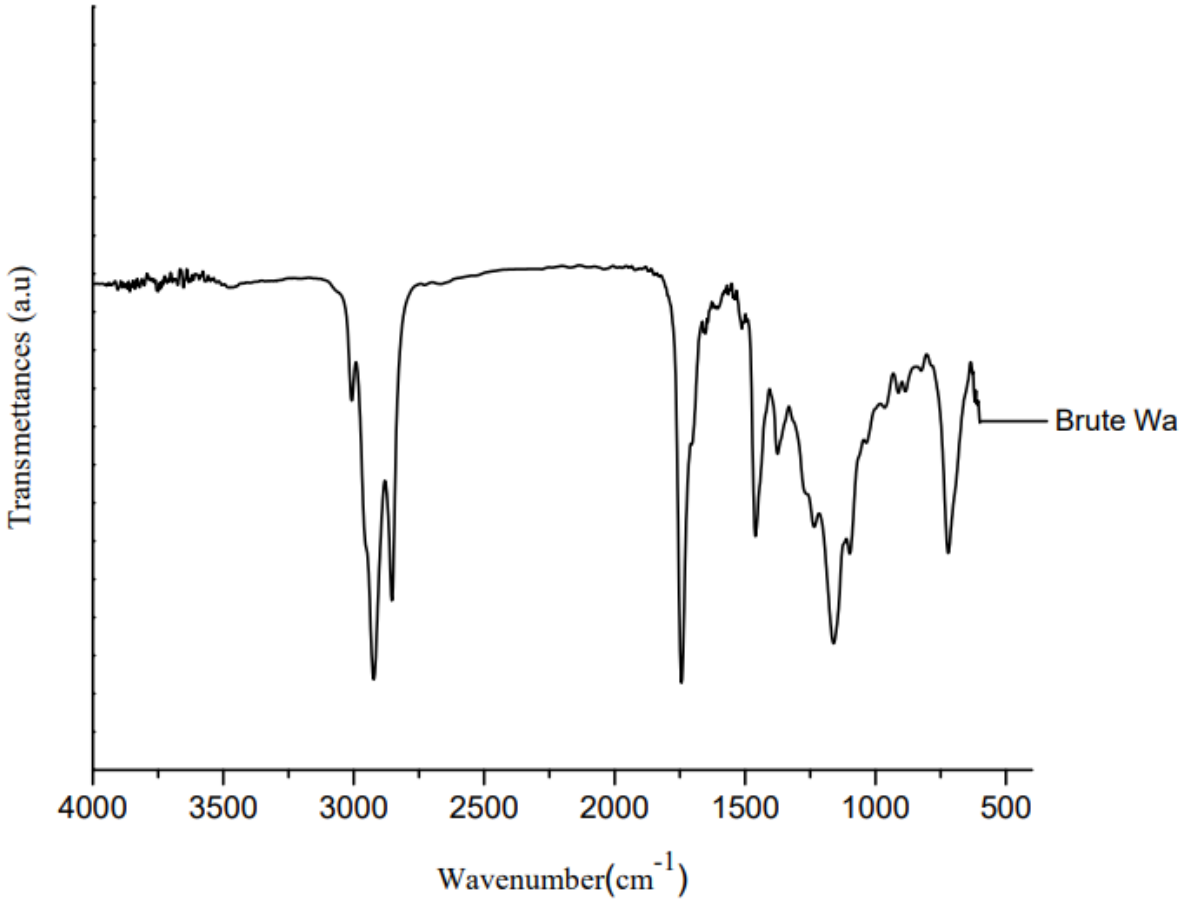
Spectre infrarouge duKatran brut de Laghouat

Annexe 07



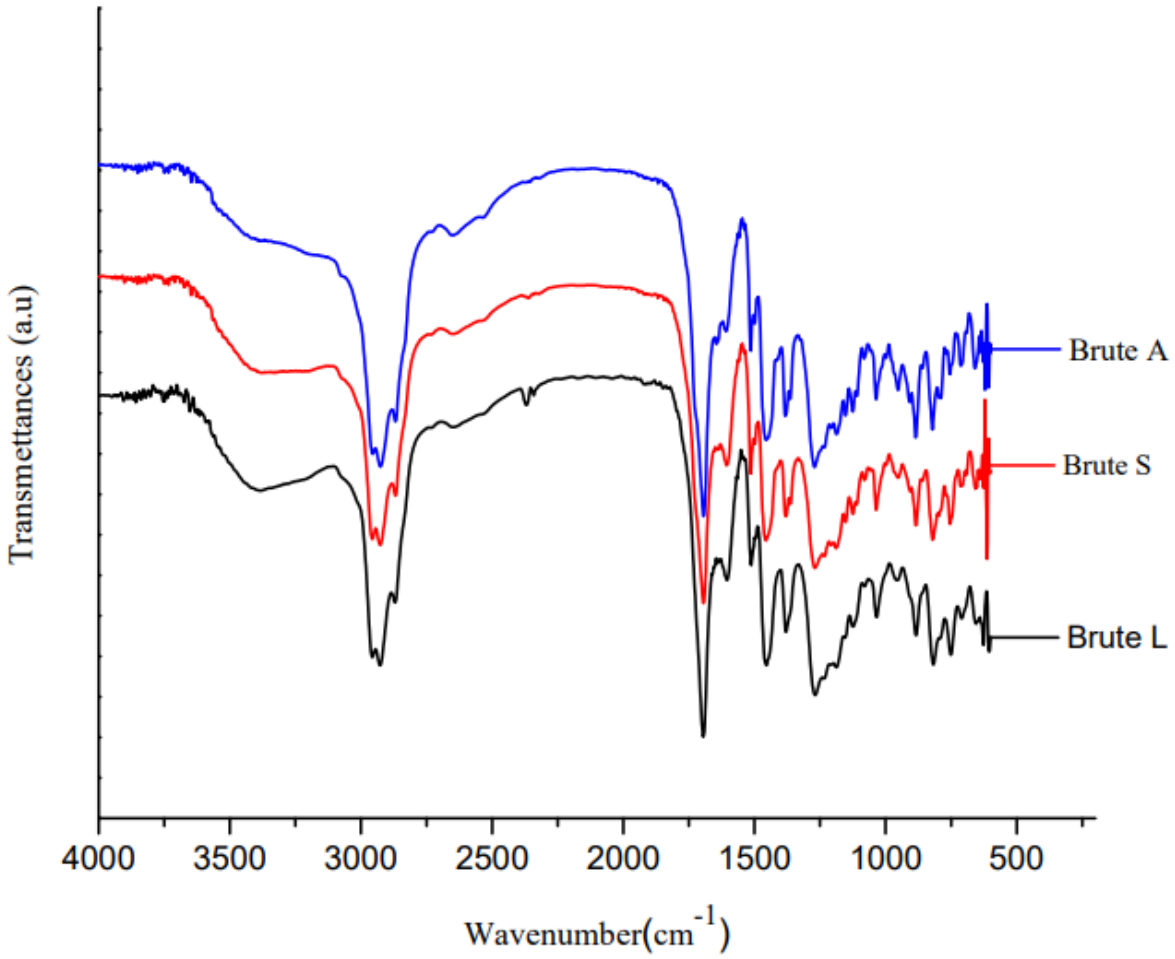
Spectre infrarouge de l'huile essentielle de cade (Katran)

Annexe 08



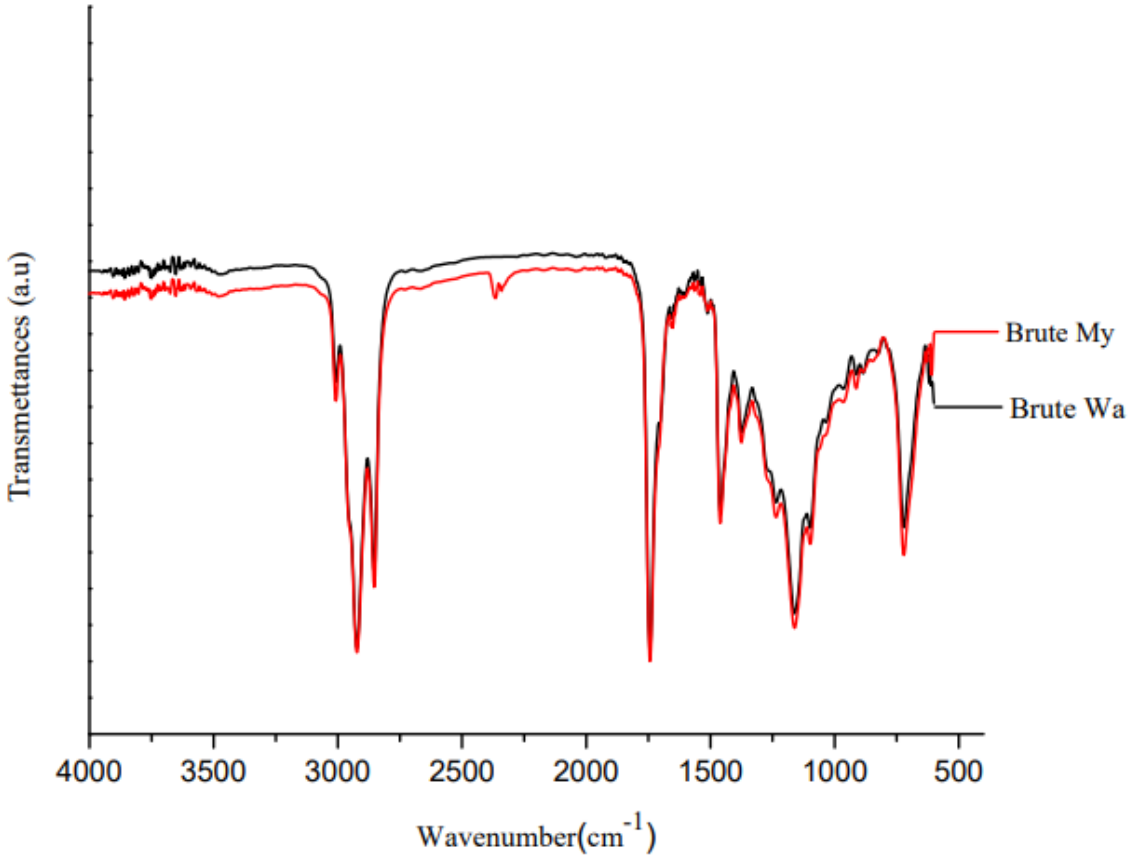
Spectre infrarouge de l'huile essentiel de cade -Wafia

Annexe 09



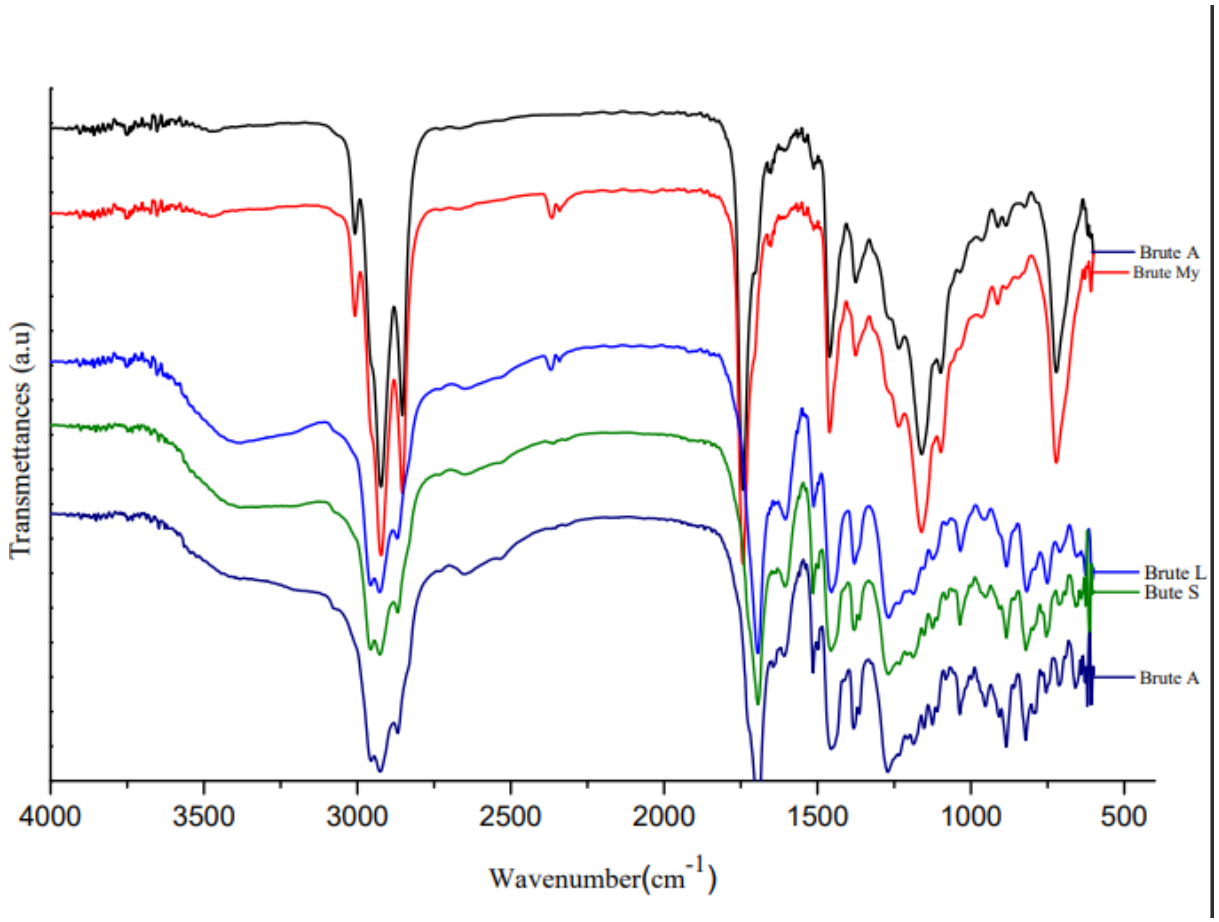
Spectre infrarouge duGuetran brut de Laghouat, Sétif et d'Alger

Annexe 10



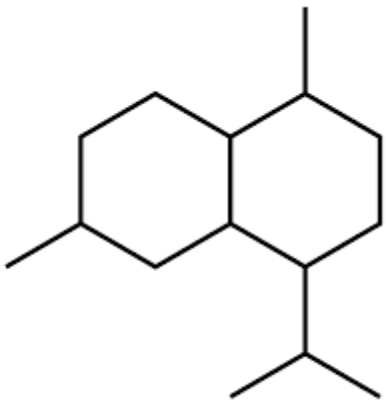
Spectre infrarouge desdeux l'huile essentielles

Annexe 11

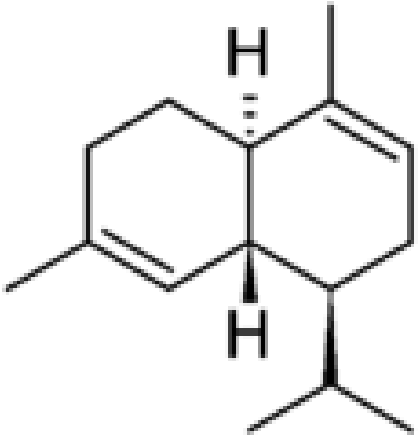


Spectre infrarouge de la Katran brute Wafia et Huile industrielle et Laghouat et Sétif et Algérie

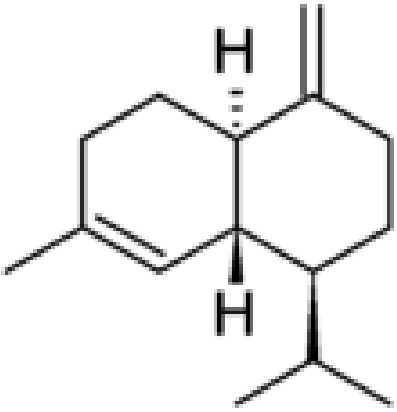
Annexe 12



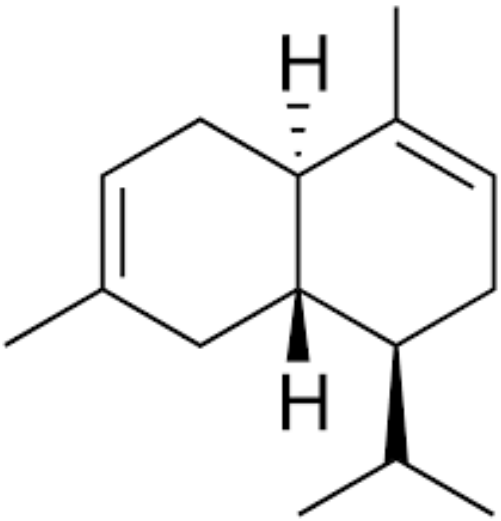
Cadinène



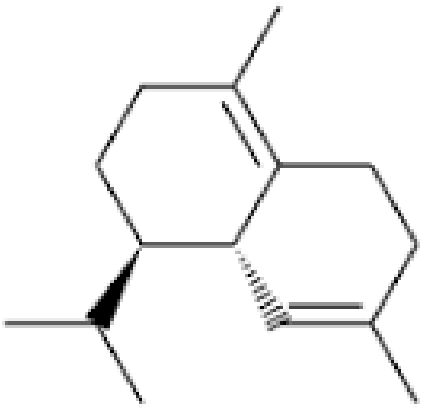
Alpha-cadinène



Gamma-cadinène



Sigma-cadinène



Bêta-cadinène