

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

Université M'hamed Bougara – Boumerdès

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du
Diplôme du Master Académique
Génie Alimentaire

Thème

**Essai d'une méthode de traction pour la
détection des fraudes à la paraffine des cires
d'abeilles**

Présenté par :

HAMMANI NOURA

Jury de soutenance :

Président : BOUKHIAR AISSA

MCA

UMBB

Examineur : ANNOU SAADA

MAA

UMBB

Encadreur : HADERBACHE LATIFA

MCB

UMBB

Année universitaire 2022/2023

Résumé

La cire est l'un des produits de la ruche qui résulte d'un long et rigoureux travail mené par l'abeille. En raison de son importance pour construire la ruche et protéger les produits (le miel, la propolis, gelée royale et pollen, etc.), elle doit donc être résistante pour supporter tout ce poids.

Dans ce travail, nous avons récupéré de la coopérative des isser les produits courant pour la fabrication des feuilles de cire gaufrée, aussi un échantillon de paraffine à usage apicole et de la cire d'opercule sensée être pure. Ces échantillons ont été analysés par les paramètres physiques et physico-chimiques courants (point de fusion, densité, indices des graisses). Les résultats montrent qu'aucun échantillon n'est conforme à la norme, c'est-à-dire qu'ils sont mélangés avec différents adultérant.

La deuxième partie consiste à tester le comportement à la traction de mélanges cire d'opercule/paraffine. Les essais montrent une bonne corrélation entre le module de young et la prédiction du pourcentage de paraffine et qu'il peut avantageusement être utilisé pour le contrôle rapide des cires en circulation dans le pays.

Abstract

Wax is one of the products of the hive which results from long and rigorous work carried out by the bee. Due to its importance for building the hive and protecting the products (honey, propolis, royal jelly and pollen, etc.), it must therefore be resistant to support all this weight.

In this work, we recovered from the Isser cooperative the common products for the manufacture of embossed wax sheets, also a sample of paraffin for beekeeping use and operculum wax supposed to be pure. These samples were analyzed by common physical and physicochemical parameters (melting point, density, fat indices). The results show that no samples meet the standard, that is, they are mixed with different adulterants.

The second part consists of testing the tensile behavior of lid wax/paraffin mixtures. The tests show a good correlation between the Young's modulus and the prediction of the paraffin percentage and that it can advantageously be used for the rapid control of waxes in circulation in the country.

تلخيص

الشمع هو أحد منتجات الخلية، وهو ناتج عن عمل طويل وشاق تقوم به النحلة. ونظرا لأهميته في بناء الخلية وحماية المنتجات (العسل والعكبر والغذاء الملكي وحبوب اللقاح وغيرها)، فيجب أن تكون مقاومة لتحمل كل هذا الوزن.

في هذا العمل، حصلنا من تعاونية إيسر على المنتجات الشائعة لصناعة صفائح الشمع المنقوشة، وكذلك عينة من البارافين المستخدمة في تربية النحل وشمع الغطاء المفترض أن يكون نقيًا. وقد تم تحليل هذه العينات من خلال المعايير الفيزيائية والفيزيوكيميائية المستخدمة عادة (نقطة الانصهار، والكثافة، ومؤشرات الدهون). وأظهرت النتائج عدم وجود عينات مطابقة للمعيار، أي أنها مخلوطة بمواد مختلفة.

الجزء الثاني يتمثل في اختبار سلوك الشد لمخاليط شمع/بارافين. أظهرت الاختبارات وجود علاقة جيدة بين معامل يونج والتنبؤ بنسبة البارافين وأنه يمكن استخدامه بشكل مفيد للفحص السريع في الشموع المتداولة في البلاد.



Remerciement

Premièrement, je remercie Dieu qui m'a donné la capacité de compléter mes études malgré toutes les difficultés.

J'offre toutes les expressions de remerciement et respect pour ma promotrice madame **HADERBACHE LATIFA** pour avoir accepté de m'encadrer et proposer ce sujet, merci beaucoup pour votre soutien et vos efforts ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps pour la réalisation de ce mémoire.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de critiquer et d'améliorer ce travail.

Je remercie également à Mr **AKSAS**, chef du département

Dédicace

Je dédie ce travail à ma mère aimante pour son amour, ses soins et sa présence toujours à mes côtés.

A mon cher père pour ses sacrifices et qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études.

A mes sœurs ahlem et chaima.

Merci.

Liste des figures

FIGURE 1: IMAGE DE L'ANATOMIE D'UNE ABEILLE	4
FIGURE 2: CHAINE CIRIERE	6
FIGURE 3:PHOTO MONTRANT LA POSITION DE GLANDES CIRIERES ET LES LAMELLES DE CIRE SECRETEE.....	6
FIGURE 4:LES HYDROCARBURES DE LA CIRE	8
FIGURE 5: CIRE D'OPERCULES	11
FIGURE 6: CIRE DE VIEUX RAYONS.	11
FIGURE 7: LA CIRE JAUNE	12
FIGURE 8: FEUILLES DE CIRE GAUFRES	13
FIGURE 9: DIFFERENTS USAGE DE LA CIRE D'ABEILLE	13
FIGURE 10: INTERACTION ENTRE LES MOLECULES AU POINT DE FUSION	18
FIGURE 11: CHROMATOGRAPHIE A COUCHE MINE (CCM)	26
FIGURE 12:L'APPAREIL DE POINT DE FUSION.	33
FIGURE 13:MATERIELS UTILISES EN SAPONIFICATION.....	34
FIGURE 14:SAPONIFICATION DE LA CIRE GAUFRES.....	34
FIGURE 15: SAPONIFICATION DE LA CIRE COMMERCIALE.	35
FIGURE 16: LA MACHINE ZWICH DE L'ESSAI DE TRACTION.....	40
FIGURE 17:L'EFFET DE TESTE DE TRACTION SUR LA CIRE PURE.	41
FIGURE 18: L'EFFET DE TRACTION SUR LA CIRE GAUFRES.	42
FIGURE 19:L'EFFET DE TESTE DE TRACTION SUR LA CIRE 20% PARAFFINE.	43
FIGURE 20: L'EFFET DE TESTE DE TRACTION SUR LA CIRE 50%.	45
FIGURE 21: L'EFFET DE TRACTION SUR LA CIRE 90% PARAFFINE.....	48

Liste des tableaux

TABLEAU 1: CLASSIFICATION DE L'ABEILLE	5
TABLEAU 2: COMPOSITIONS D'UNE CIRE D'ABEILLE RAFFINEE (NATURE DE LA CHAÎNE HYDROCARBONÉE EN % DE CHAQUE CONSTITUANT)	8
TABLEAU 3: COMPOSITION GLOBALE DE LA CIRE D'ABEILLE.....	10
TABLEAU 4: CARACTÉRISTIQUES SENSORIELLES ET PHYSICO-CHIMIQUE DE LA CIRE.	19
TABLEAU 5: IDENTIFICATION DES ÉCHANTILLONS UTILISÉS POUR L'ÉTUDE.....	31
TABLEAU 6: LES RÉSULTATS DE LA DENSITÉ.....	35
TABLEAU 7: LES RÉSULTATS DE POINT DE FUSION.	36
TABLEAU 8: INDICE D'ACIDE DES ÉCHANTILLONS ANALYSÉS.....	37
TABLEAU 9: RÉSULTATS DES INDICES DES GRAISSES.	38
TABLEAU 10: LES ÉCHANTILLONS PRÉPARÉS.	39
TABLEAU 11: LES RÉSULTATS DES COURBES DE TRACTION.....	49

Liste des courbes

COURBE 1: TRACTION CIRE PURE.....	41
COURBE 2: TRACTION CIRE GAUFREE.....	42
COURBE 3: TRACTION CIRE AVEC 10% DE PARAFFINE	43
COURBE 4: TRACTION CIRE AVEC 20% DE PARAFFINE	43
COURBE 5: TRACTION CIRE AVEC 30% DE PARAFFINE	44
COURBE 6: TRACTION CIRE AVEC 40% DE PARAFFINE.....	44
COURBE 7: TRACTION CIRE AVEC 50% DE PARAFFINE	45
COURBE 8: TRACTION CIRE AVEC 60% DE PARAFFINE.....	46
COURBE 9: TRACTION CIRE AVEC 70% DE PARAFFINE	46
COURBE 10: TRACTION CIRE AVEC 80% DE PARAFFINE.....	47
COURBE 11: TRACTION CIRE AVEC 90% DE PARAFFINE	47
COURBE 12: CORRELATION ENTRE LE MODULE DE YOUNG ET LE % EN PARAFFINE DES CIRES	50
COURBE 13: CORRELATION ENTRE LA RÉSISTANCE ELASTIQUE R_e , LA RÉSISTANCE DE RUPTURE R_m ET LE TAUX DE PARAFFINE.....	50
COURBE 14: CORRELATION ENTRE L'ÉLONGATION À CONTRAINTE MAX ET LE TAUX DE PARAFFINE.....	51

Liste des acronymes

(AB) : Agriculture biologique.

(DSC) : Calorimétrie Différentielle à Balayage.

(EOS) : Ecocert Organic Standard.

(FAO) : Organisation des Nation Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture.

(IA) : Indice d'Acide.

(IS) : Indice de Saponification.

(IE) : Indice d'ester.

(OC) : Organisme certificateur.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
GENERALITES SUR LA CIRE D'ABEILLE	4
DEFINITION DE L'ABEILLE	4
<i>Classification de l'abeille</i>	<i>4</i>
<i>Les lieux d'habitation de l'abeille</i>	<i>5</i>
<i>Le renouvellement des essaims</i>	<i>5</i>
QU'EST-CE QUE LA CIRE D'ABEILLE ?	6
PRODUCTION DE LA CIRE.....	6
LA COMPOSITION DE LA CIRE D'ABEILLE.....	7
COMMENT OBTENIR LA CIRE D'ABEILLE ?	10
LES DIFFERENTS TYPES DE CIRE	11
<i>Cire des vieux rayons</i>	<i>11</i>
<i>Cire d'opercules</i>	<i>11</i>
<i>La cire jaune</i>	<i>12</i>
<i>La cire blanche</i>	<i>12</i>
<i>Cire gaufrée</i>	<i>12</i>
LES USAGES DE LA CIRE D'ABEILLE	13
<i>Apiculture</i>	<i>13</i>
<i>Cosmétique</i>	<i>13</i>
<i>Médical</i>	<i>14</i>
LES CARACTERISTIQUES DE LA CIRE D'ABEILLE UTILISEE EN APICULTURE	16
LES PROPRIETES DE LA CIRE.....	16
LES PROPRIETES BIOLOGIQUES DE LA CIRE	16
LES CARACTERISTIQUES SENSORIELLES DE LA CIRE	17
<i>La coloration</i>	<i>17</i>
<i>La consistance</i>	<i>17</i>
<i>L'odeur</i>	<i>17</i>
LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	17
<i>La densité (D)</i>	<i>17</i>
<i>Point de fusion (PF).....</i>	<i>17</i>
<i>Masse volumique</i>	<i>18</i>
<i>Indice de réfraction (IR)</i>	<i>18</i>

LES CARACTERISTIQUES CHIMIQUES.....	18
<i>Indice d'acide (IA)</i>	18
<i>Indice de saponification (IS)</i>	19
<i>Indice d'ester (IE)</i>	19
CONSERVATION DE LA CIRE D'ABEILLE.....	20
PROBLEME DES FRAUDES SUE LA CIRE D'ABEILLE.....	22
DIFFERENTS TYPES DE CIRE DISPONIBLES SUR LE MARCHÉ	22
<i>la cire d'opercule</i>	22
<i>La cire de « second choix »</i>	22
<i>La cire d'importation</i>	22
<i>La cire biologique</i>	23
PROBLEME DES FRAUDES	23
ADULTERATION DE LA CIRE	23
<i>Définition de l'adulteration</i>	24
<i>Définition de la paraffine</i>	25
CONTROLE DE LA BONNE QUALITE DE LA CIRE D'ABEILLE	25
<i>Fractionnement par chromatographie sur Couche Mince (CCM)</i>	26
<i>Méthode de spectroscopie</i>	27
<i>Méthode visuelle par la couleur</i>	28
CONCLUSION DE LA PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....	29
PARTIE EXPERIMENTALE	
PRESENTATION DU PLAN D'EXPERIMENTATION	31
PREMIERE PARTIE : ANALYSES DE PURETE DES CIRES.....	31
MATERIEL ET METHODES.....	31
<i>Matières à analyser :</i>	31
<i>Matériel de laboratoire</i>	31
<i>Méthodes</i>	32
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	35
<i>Testes physique</i>	35
<i>Indices chimiques</i>	36
CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE	38
DEUXIEME PARTIE : TESTE DE TRACTION.....	39
MATERIELS ET METHODES	39
<i>Matière à analyser</i>	39
<i>Matériel de laboratoire</i>	39

<i>Méthodes</i>	40
RESULTATS ET DISCUSSIONS	45
<i>Teste de traction</i>	45
<i>Exploitation des courbes de traction</i>	52
CONCLUSION GENERALE	55
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE



Introduction Générale

La cire est l'un des produits de la ruche qui résulte d'un long et rigoureux travail mené par l'abeille. Il prend une importance singulière en apiculture car c'est le socle sur lequel l'abeille dépose son couvain ainsi que le miel, la gelée royale, le pollen et la propolis. C'est pour cette raison qu'il doit être le plus convenable possible.

Dans le passé la cire d'abeille avait certaines utilisations bien connues même si elle pouvait être substituée par des cires de synthèse moins chères, elle est restée spéciale et demandée pour ces bienfaits thérapeutiques, sa plasticité et son arôme spécifique.

La connaissance de l'origine de ce produit permet une meilleure compréhension de ses propriétés, ces dernières sont nombreuses et variées utilisées par l'homme : antibactériennes, anti-inflammatoires, cicatrisantes, antivirales, et nourrissantes. Dès lors, ils présentent un potentiel intéressant dans divers secteurs d'activité comme cosmétologie, médicale et alimentaire.

Du point de vu coût, la cire d'abeille fait 1,5 à 3 fois plus que les cires végétales et jusqu'une dizaine de fois plus que les cires de pétrole, ce qui ouvre la porte aux pratiques frauduleuses. Aujourd'hui, les progrès dans les techniques analytiques sont en mesure d'apporter quelques réponses aux questions que se posent les apiculteurs, leur faisant prendre conscience de l'importance du contrôle des cires avant l'achat d'une part, d'autre part, de se familiariser avec les procédures d'analyse des cires pour pouvoir les utiliser efficacement sur le terrain et en temps voulu.

Ce mémoire vise à mieux définir la nature de la cire d'abeille et l'essai d'optimisation d'une méthode pour la détection des fraudes à la paraffine des cires d'abeilles.

● La première partie, synthèse bibliographique :

Chapitre 1 : Généralités sur la cire d'abeille (définition, composition, production, domaine d'utilisation, etc.)

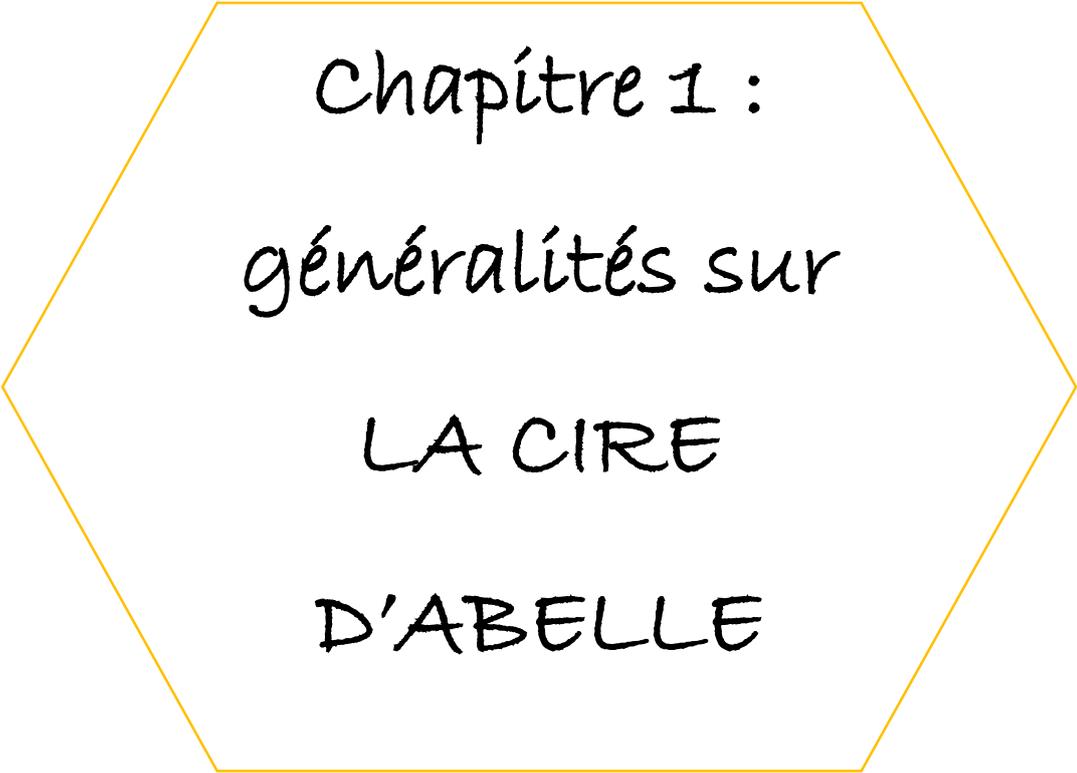
Chapitre 2 : Qualité des cires d'abeille utilisées en apiculture : paramètres des qualité (point de fusion, indice d'acide, la viscosité, etc.)

Chapitre 3 : Problème des fraudes sur la cire d'abeille.

● La deuxième partie, partie pratique :

Les analyses physico-chimiques sur les différents échantillons de la cire,
L'interprétation des résultats.

Essais de traction sur des mélanges cire paraffine pour prospecter si ce test peut prédire
la quantité d'adultérant type paraffine.



Chapitre 1 :
généralités sur
LA CIRE
D'ABELLE

Généralités sur la cire d'abeille

1. Définition de l'abeille

L'abeille est un insecte social vivant dans une ruche et produisant la cire et le miel [1], appartenant à l'ordre des hyménoptères, elle est présente aujourd'hui sur l'ensemble de la planète, dans les zones tempérées ou tropicales. Au Maghreb, elle est communément appelée «**Telli**enne». Elle a une taille intermédiaire entre les abeilles tropicales africaines et les races européennes. Selon le standard Ecocert Organic Standard (EOS), la préférence est donnée à l'utilisation de cette race [2].

1.1 Classification de l'abeille

L'abeille appartient au règne animal, elle fait partie de l'embranchement des Arthropodes, de « arthron » pour articulation et « podos » pour pied. Ce sont des animaux invertébrés, munis d'un squelette chitineux avec un corps segmenté et des appendices composés d'articles qui comme le nom de l'embranchement le laisse deviner, s'articulent entre eux. L'abeille possède trois paires de patte et est donc incluse dans le sous-embranchement des hexapodes.

Plus précisément, il fait partie de la classe des insectes, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un invertébré qui respire par la trachée, et dont le corps est divisé en trois parties, la tête, le thorax qui porte les pattes, et l'abdomen [1].

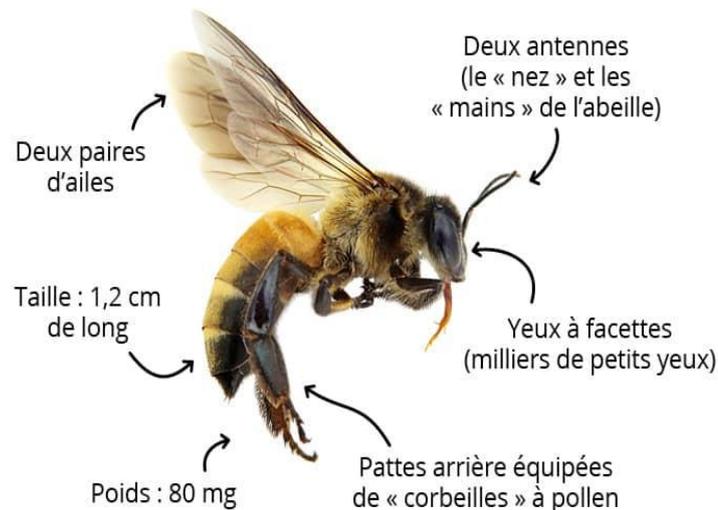


Figure 1: image de l'anatomie d'une abeille [3]

Tableau 1: Classification de l'abeille [4].

Embranchement	Arthropodes
Sous embranchement	Mandibulates
Classe	Insectes (plus de 800 000 espèces différentes)
Sous classe	Ptérygotes
ordre	Hyménoptères (abdomen réuni aux thorax par un pédoncule)
Sous ordre	Apocrites
Section	Aculéates (abdomen terminé par dard ou un aiguillon)
Famille	apidés
Genre	Apis (abeille sociales se multiplie par essaimage)
Espèce	Apis mellifera (l'abeille domestique)

1.2 Les lieux d'habitation de l'abeille

L'abeille sauvage établit sa demeure dans des cavités naturelles, un vieux tronc, un vieux mur, une fente de rocher, etc. L'homme l'a domestiqué en l'introduisant dans des ruches en terre ou en bois ou bien dans des ruches à cadre mobiles, qui toutes tendent à donner à l'abeille une habitation la plus proche possible des conditions naturelles.

Les rayons construits par les abeilles sont composés de 5 sortes de cellules :

- Les cellules des reines : grandes cellules.
- Les cellules d'ouvrières : petites cellules.
- Les cellules de mâle : un peu plus grandes que celles des ouvrières.
- Les cellules intermédiaires : tailles intermédiaires entre celles de mâle et celles d'ouvrières.
- Les cellules de colmatage : cellules anormales construites pour raccorder les rayons qui se rencontrent par hasard.

Elles se différencient par leur emplacement, leur forme, leur toile, leur disposition, la forme de leur fond, etc. Cette structure particulière des cellules donne une très grande résistance aux rayons qui peuvent contenir en miel jusqu'à mille fois leur poids en cire [5].

1.3 Le renouvellement des essaims

Selon le standard **EOS** (Ecocert Organic Standard), pour constituer ou renouveler du cheptel ; les ruches, les essaims sur cadre ou les essaims nus doivent provenir d'exploitations biologiques ou avoir rempli les conditions de conservation [2].

Les critères d'un bon essaim [2] :

- La présence d'une reine en ponte.
- La présence d'un couvain ouvert minimum / cadre.
- La présence d'un couvain fermé minimum / cadre.
- La présence d'une bonne population d'abeilles bien tenue sur les 3 cadres.

2. Qu'est-ce que la cire d'abeille ?

La cire est produite par l'abeille mellifère. Elle est synthétisée par les ouvrières de la colonie et sert à la construction des cadres de la ruche. Pour élaborer les rayons de cire constituant la structure physique du nid, les ouvrières travaillent collectivement, elles s'accrochent les unes aux autres, formant ainsi une «**chaîne cirière**» (fig. 2) et commencent à sécréter de la cire [6].



Figure 2: chaine cirière [7]

3. Production de la cire

La cire est sécrétée par l'abeille ouvrière âgée entre 12 et 18 jours [9], elles possèdent quatre paires de glandes cirières situées sur l'abdomen, la cire ainsi fabriquée est sécrétée à travers huit «**miroirs**» poreux dans la partie inférieure de l'abdomen. La cire se dépose à la surface des plaques cirières pour former des écailles que l'abeille détache avec ses pattes et mastique avec ses mandibules [8], sous forme de lamelles concaves fines. Cette synthèse est étroitement associée au cycle de sa vie et donc à son activité glandulaire. Seule une assimilation de miel et de sucre peuvent donner une sécrétion de



Figure 3:photo montrant la position de glandes cirières et les lamelles de cire sécrétée.[10].

cire (7 à 10 kg de miel pour 1 kg de cire), mais l'abeille a naturellement tendance à économiser son miel ainsi que ses efforts de sécrétion. Elle utilisera tout simplement la matière mise à sa disposition [9].

La production de la cire dépend de nombreux facteurs et est notamment favorisée par les suivants: [11]

- Lors d'une forte miellée : la production de miel augmente et les abeilles ont besoin de rayons de cire pour stocker le miel, la production de la cire augmente alors.
- Lors de l'augmentation du nombre d'œufs.
- Si une reine est présente dans la colonie.
- Lorsque la température extérieure est supérieure à 15°C.
- Lorsque les abeilles ont accès à des protéines, notamment du pollen.

Le renouvellement des cires : [5]

- Permet de lutter contre l'essaimage. A un certain moment, les nourrices manquent de jeunes larves à élever, accumulent de la graisse et si elles n'ont plus de cadres à bâtir, elles favorisent la fièvre d'essaimage.
- Pour des raisons d'hygiène, le renouvellement annuel d'une partie des cadres est nécessaire car les vieux cadres sont un terrain idéal de multiplication des agents pathogènes, des spores et des champignons.

4. La composition de la cire d'abeille

La cire d'abeille est une matrice complexe de nature lipidique qui peut contenir plus de 300 substances. Les familles de composants dits majeurs sont des hydrocarbures, des acides gras, des mono-esters, des di-esters et des hydroxy-polyesters. Elle est également constituée de protéines et de composés aromatiques [12].

Généralement, la cire d'abeille est classée parmi les corps gras à haut point de fusion ($63 \pm 2^\circ\text{C}$ en moyenne) : elle se compose de 33% d'acide gras, de 31% d'alcools gras à longues chaînes et de 13% d'hydrocarbures (fig4)). Elle est très stable chimiquement [9].

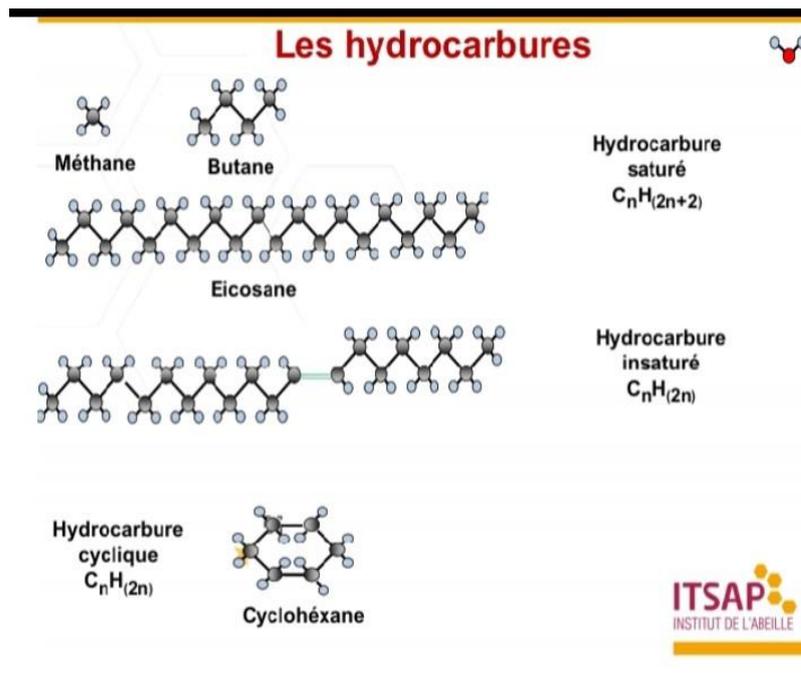


Figure 4: les hydrocarbures de la cire [13].

Son caractère lipophile, nécessaire à la communication chimique entre les individus (imprégnation des phéromones royales par exemple), a cependant l'inconvénient de capter également des substances toxiques pour la colonie [12].

◆ La fraction hydrocarbures

Elle est plus facilement séparable des composés polaires en chromatographie sur colonne, elle-même est fractionnée en hydrocarbures saturés et insaturés. L'analyse par CPG des deux classes montre que celles-ci avaient des compositions très distinctes : [6]

- Les hydrocarbures saturés étant des C23 à C31 avec un maximum de C27.
- Les hydrocarbures insaturés étant des C29 à C35 avec un maximum de C33.

Tableau 2: Compositions d'une cire d'abeille raffinée (Nature de la chaîne hydrocarbonée en % de chaque constituant) [5].

Chaîne	Hydrocarbure	AGL	AGE	H.A.T	Alcools L	ALE	Diols totaux	Mono ester G	Hydroxy ester
C12 :0	-	-	0-1	0-1	-	-	-		
C14 :0	-	0-1	1-2	1-2	-	-	-		
C16 :0	-	0-5	63-74	>60-72	-	-	-		
C16 :1	-	0-5	17-21		-	-	-		
C17 :0	-	-	t	0-1	-	-	-		
C18 :0	-	0-3	1-2	>4-10	-	-	-		
C18 :0	-	0-3	7-12		-	-	-		
C19 :0	0-1	-	-	-	-	-	-		
C20 :0	-	0-1	0-1	>0-4	-	0-1	t		
C20 :1	-	0-1	0-1		-	-	-		
C21 :0	0-1	t	-	-	-	-	-		
C22 :0	t	2-4	t	2-10	t	0-2	t		
C23 :0	2-4	0-1	-	t	-	-	-		
C24 :0	t	28-45	0-2	3-8	0-25	4-15	15		
C25 :0	6-8	0-1	-	t	-	-	-		
C26 :0	0-1	10-15	0-1	4-9	0-5	6-10	20		
C27 :0	24-32	-	-	t	-	-	t		
C28 :0	0-1	10-14	0-1	1-2	0-5	13-15	39		
C29 :0	16-19	-	-	t	-	-	2		
C29 :1	t	-	-	t	-	-	-		
C30 :0	0-1	8-14	0-1	0-1	40-90	33-41	15		
C31 :0	13-19	-	-	-	-	-	>2		
C31 :1	4-6	-	-	-	-	-	-		
C32 :0	t	7-13	0-1	-	10-30	21-28	6		
C33 :0	4-8	-	-	-	-	-	-		
C33 :1	10-15	-	-	-	-	-	-		
C34 :0	t	8-16	0-1	-	0-5	4-5	-		
C35 :0	1-2	-	-	-	-	-	-		
C35 :1	t	-	-	-	-	-	-		
C36 :0	-	1-6	t	-	-	0-1	-		
C38 :0	-	t	-	-	-	-	-		
C40 T								12-19	12
C42 T								9-15	14
C44 T								9-17	13
C46 T								20-32	26
C48 T								20-36	26
C50 T								5-15	8
C52 T								0-2	1
C54 T								-	-

AGL : acide gras libre.

AGE : acides gras estérifiés.

HAT : hydroxyacides totaux.

Alcools L : alcools libre.

ALE : alcools estérifiés.

t : traces.

Tableau 3:Composition globale de la cire d'abeille [9].

Composés	Fraction de chaque composé (en%)	Composants dont la teneur est supérieure à 1%	Composants dont la teneur est inférieure à 1%
Hydrocarbures	14	10	66
Mono-esters	35	10	10
di-esters	14	6	24
Triesters	3	5	20
Hydroxy mono-esters	4	6	20
Hydroxy polyesters	8	5	20
Esters d'acide	1	7	20
Polyesters d'acide	2	5	20
Acides libres	12	8	10
Alcools libres	1	5	-
Composés non identifiés	6	7	-
Total	100	74	>210

5. Comment obtenir la cire d'abeille ?

La cire peut être obtenue à partir de deux sources, les vieux rayons contenant de la cire travaillée, et les opercules, qui n'ont été en contact qu'avec le miel. En générale, seule la cire d'opercule, plus pure, est réservée à l'usage médical et cosmétique. Il existe plusieurs techniques de séparation du miel et de la cire pour les opercules. [6]

Trois méthodes sont utilisées pour produire de la cire à savoir : [6]

- Le simple égouttage : grâce à la pesanteur.
- La centrifugation : qui permet d'isoler les opercules secs et la cire propre.
- Le pressage : avec une pression qui augmente progressivement.
- Extraction à l'eau chaude à l'aide d'immersion forcée : les cadres sont placés dans un sac de jute étroitement attaché. Les sacs sont placés dans un récipient avec de l'eau chauffée. Comme la cire est plus légère que l'eau,

elle filtre à travers le jute et monte à la surface. Après refroidissement. La cire se solidifie comme, formant un bloc à la surface de l'eau [14].

Cette cire est purifiée grâce à un cerificateur solaire ou une chaudière à vapeur. Le travail de récupération des opercules permet d'obtenir une cire pure et de bonne qualité. L'inconvénient est que la quantité n'est que de 12 à 24 g de cire par cadre, soit 10 à 20 % de son poids initial [6].

6. Les différents types de cire

On distingue différents types de cires dans la ruche :

6.1 Cire des vieux rayons

Les abeilles construisent constamment de nouveaux rayons. Les rayons ayant servi de berceau à des milliers d'abeilles pendant deux ou trois saisons prennent une teinte foncée due aux apports en propolis et aux traces de cocons laissées à chaque naissance. La fonte de ces bâtisses de cire noire fournit une excellente base pour certains produits cosmétiques (fig5) [1].

6.2 Cire d'opercules

La cire d'opercule ou rayons fraîchement bâtis est une cire très spéciale, qui sert à fermer les alvéoles contenant le miel ou le couvain. On distingue la cire d'opercules des hausses qui sert à obturer les alvéoles contenant une larve ou des réserves de miel (fig6) [11].



Figure 6: cire de vieux rayons[15].



Figure 5: cire d'opercules[16]

6.3 La cire jaune

La cire jaune est le produit brut, elle provient des alvéoles qui ont contenu du miel. Sa teinte, son odeur, sa texture varient grandement selon les plantes butinées autour de la



Figure 7: la cire jaune[16].

ruche, un peu fragile au froid elle présente une fracture terne, granuleuse et non cristalline lorsqu'elle est brisée. Elle devient pliable à environ 35°C. Elle est idéale pour les produits cosmétiques naturels (fig7) [1].

6.4 La cire blanche

La cire d'abeille blanche est le produit traité obtenue en blanchissant la cire jaune avec les agents oxydants, par exemple le peroxyde d'hydrogène, l'acide sulfurique ou sous les rayons du soleil. Ce blanchissement traditionnel permettait autrefois de fabriquer des crèmes et des bougies blanches très appréciées [1]. Aujourd'hui, certaines pommades sont encore fabriquées avec de la cire blanche [4].

6.5 Cire gaufrée

La cire gaufrée présentée en feuilles (fig8), se définit comme une pellicule de cire naturelle sur laquelle la machine a marqué à chaud et sur les deux faces l'ébauche du fond des futurs alvéoles notamment les cellules à ouvrières et rarement pour les faux bourdons. Positionnées verticalement sur des cadres de bois et rigidifiées par un fil métallique localisé dans leur épaisseur et qui les parcourt en zigzag et de bord à bord [1].

Ces feuilles fournissent aux abeilles une matière pré-élaborée qui leur permet de sauvegarder une certaine quantité de miel pour satisfaire leurs propres besoins et par là même, gagner du temps [1].



Figure 8: feuilles de cire gaufrés[17]

7. Les usages de la cire d'abeille

La cire d'abeille est très commercialisable et constitue l'une des sources de revenus des apiculteurs. Ses différents usages sont :



Figure 9: Différents usage de la cire d'abeille[18]

7.1 Apiculture

De grandes quantités de cire sont utilisées pour la fabrication des fondations cireuses des ruches [6]. Utilisée par les apicultures pour fabriquer des feuilles pré-imprimées d'alvéoles invitant les abeilles à reconstruire leurs rayons à l'intérieur de cadre mobiles, c'est le secteur le plus consommateur de cire d'abeille [19].

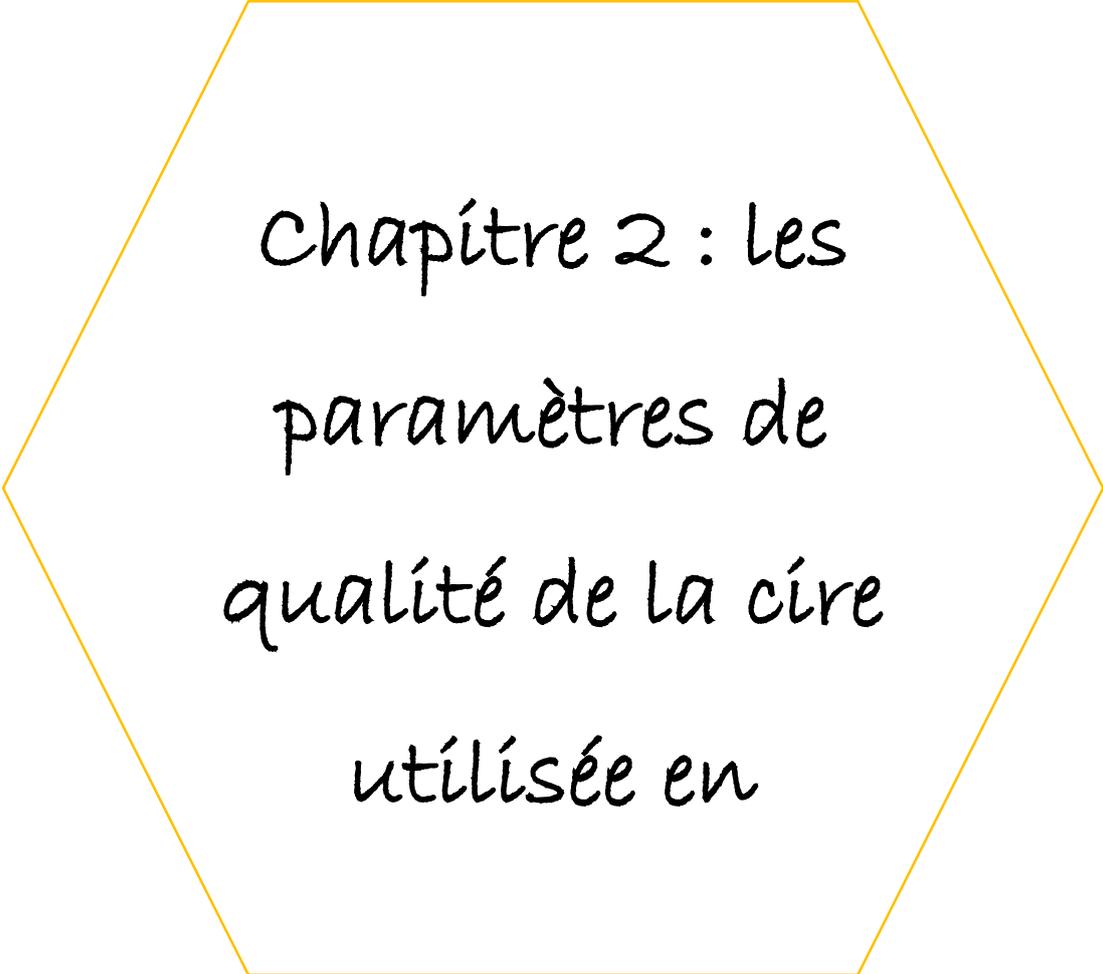
7.2 Cosmétique

Grâce à ses riches propriétés protectrices hydrophobes, la cire d'abeille est présente dans de nombreux produits cosmétiques et corporels [6]. Elle sert à fabriquer des rouges à lèvres, des lotions, des crèmes, et d'autres produits [19]. La cire a des propriétés protectrices, filmogène et hydratante [20].

7.3 Médical

Grâce à ses vertus anti-inflammatoire et cicatrisante mais aussi à sa teneur en vitamine A, la cire d'abeille accélère grandement la cicatrisation [20], c'est aussi un bon produit de passage [19]. La cire est utilisée dans la fabrication des médicaments telle que l'enrobage des pilules, agent de liaison et support de médicament [1].

La cire permet aussi de fabriquer des bougies, et des moules pour sculptures [19].



Chapitre 2 : les
paramètres de
qualité de la cire
utilisée en

Les caractéristiques de la cire d'abeille utilisée en apiculture

1. Les propriétés de la cire

Les propriétés de la cire sont directement liées à sa composition chimique ce qui la rend très intéressante, il se trouve qu'elle est : [5]

- Malléable, liposoluble et plastique.
- Consistante à froid.
- Fusible à une température modérée.
- Visqueuse à l'état fluide.
- Miscible à de nombreux produits organiques.
- Capable de fixer les parfums.
- Très stable chimiquement.
- Emolliente.
- Cicatrisante.
- Anti-inflammatoire.
- Inoffensive (non toxique).
- Parfaitement tolérée, donne une émulsion mixte (huile / eau ou eau /huile).

2. les propriétés biologiques de la cire

Des études de la flore bactérienne des rayons de cire ont prouvé que ces derniers étaient quasiment stériles, et peu de micro-organismes ont pu en être isolés. Les travaux de Pierre Lavie et Michel Gonnet concernant les propriétés phyto-inhibitrices de la cire en particulier, ont montré que la cire avait aussi une action sur la germination et sur l'inhibition de certains germes [5].

En effet, son action est importante sur « *Bacillus subtilis* », « *Proteus vulgaris* », « *Bacillus alvei* », l'activité est plus intense sur *Proteus vulgaris* dans la cire vierge. Elle a une action moyenne sur *Salmonella* type *duplin* N°7-54, *Salmonella pullorum* N°309 et *Bacillus Larvea*. Alors que son action est nulle sur *Pseudomonas pyocyanea* 4 et *Escherichia coli* (souches 5401-5434-5512) [5].

Il est important de signaler que la cire n'a aucune action antifongique, *aspergillus flavus* est capable d'utiliser la cire d'abeille comme source de carbone [5].

3. Les caractéristiques sensorielles de la cire

3.1 La coloration

La cire d'abeille est évaluée en fonction de sa pureté et de sa couleur. La cire de couleur claire est davantage appréciée que la cire foncée parce que la cire foncée risque d'avoir été contaminée ou surchauffée, la cire la plus pure provient des opercules. Cette cire neuve est pure et blanche, la présence du pollen lui donne sa couleur jaune [21]. La coloration de la cire peut se modifier en vieillissant, c'est que la cire vierge est blanche et elle brunit en vieillissant au point de devenir presque noire [1].

3.2 La consistance

La cire d'abeille se présente comme un corps solide à la température ambiante, cassante à basse température <18°C mais devenant plastique aux environs de 35°C à 40°C [6].

3.3 L'odeur

La cire présente une odeur typique très aromatique et qui peut cependant varier considérablement. Outre les arômes caractéristiques de la cire, elle contient des arômes de miel, de propolis et de pollen [6].

4. Les caractéristiques physiques

4.1 La densité (D)

La cire d'abeille pure à une densité comprise entre 0,959 et 0,970, elle est donc moins dense que l'eau [6].

4.2 Point de fusion (PF)

Le point de fusion des cires d'abeilles pures est compris entre 62 et 66°C, l'addition de matières étrangères ayant des points de fusion différents va agir dans un sens ou dans l'autre pour modifier le point de fusion normal. C'est le moyen le plus facile et le plus rapide pour les contrôles des cires [6].

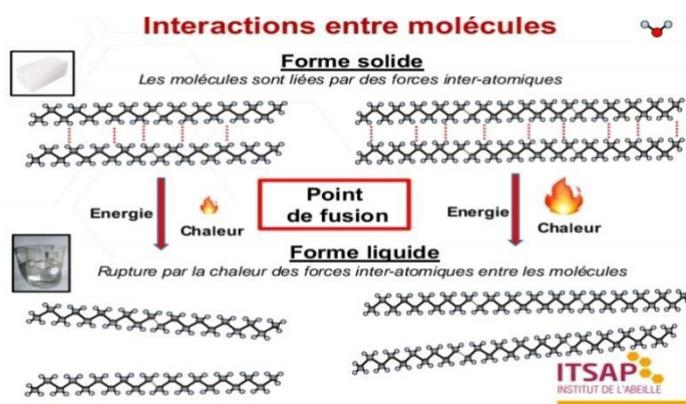


Figure 10: Interaction entre les molécules au point de fusion.[13]

4.3 Masse volumique

C'est le rapport de la masse d'un corps par rapport au même volume occupé par ce dernier. La cire d'abeille pure a une masse volumique comprise entre 927 kg/m^3 à 15°C et 953 kg/m^3 [6].

4.4 Indice de réfraction (IR)

Cet indice est calculé grâce à un réfractomètre permettant de faire la lecture à une température supérieure à la température de fusion de la cire et qui a été fixée par la pharmacopée suisse à 75°C . Cette valeur est de 1,440-1,445 pour les cires jaune et blanche [5].

5. Les caractéristiques chimiques

Les caractéristiques chimiques de la cire d'abeille varient très légèrement en fonction de la région géographique [6], c'est les indices communs des corps gras.

5.1 Indice d'acide (IA)

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier les acides libres contenus dans un gramme de cire.

La cire d'abeille pure peut avoir des indices d'acide compris entre 17,2 et 23,5 et cela quand elle est neuve donc non exposée aux différents facteurs d'altération qui peuvent causer soit la hausse soit la baisse de celui-ci [5].

5.2 Indice de saponification (IS)

C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser les acides libres et saponifier les acides gras liés contenus dans 1 gramme de cire.

Les cires d'abeilles pures ont généralement un indice de saponification compris entre 90 et 98, celui-ci nous renseigne sur le nombre total d'acides existant dans notre matière ainsi que sur la longueur moyenne des chaînes carbonées, plus cet indice est grand plus courtes sont ses chaînes et inversement [5].

5.3 Indice d'ester (IE)

Ce paramètre indique la quantité de potasse en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans 1g de cire. Il est obtenu par simple calcul à partir de (IA) et (IS). Plus cet indice est important plus la matière est bonne donc son acidité libre est moindre.

La norme concernant la cire d'abeille est de 70 à 80 mg KOH/g de cire.

Tableau 4:Caractéristique sensorielles et physico-chimique de la cire [22].

Paramètres	Propriétés retenues
Caractéristiques sensorielles	
Couleur	Jaune claire à jaune brun.
Odeur	Similaire à celle du miel.
Consistance	Corps solide à température ambiante, sera mollit à partir de 35°C.
Caractéristiques physico-chimiques	
Point de fusion	61 – 66°C
Densité	0,950 – 0,965
Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'éther, l'acétone, le chloroforme et le benzène.
Indice de réfraction à 75°C	1,440 – 1,445
Indice d'acide	18 – 23
Indice d'ester	70 – 90
Ratio ester/acide	3,3-4,3 pour la cire européenne, 8-9 pour la cire asiatique
Indice de saponification	87 – 104
Résidus d'acaricides	absence
Adultération	absence
Teneur en hydrocarbures (estimé par gravimétrie)	Maximum 14,5 % pour <i>Apis mellifera</i> 13,8 % pour les espèces africaines

6. Conservation de la cire d'abeille

La cire se conserve sous forme de pains dans des moules adéquats à l'issue de la leur fonte. Elle est stockée pendant très longtemps dans des conteneurs hermétiques, sans perdre aucune de ses qualités. Selon Jeanne (1991) in Gharbi (2011), sous forme de rayons, la cire est exposée à de nombreux prédateurs qui sont [6] :

- Les parasites : notamment des papillons dont les larves se nourrissent de la cire.
- Les moisissures : qui se développent favorisées par l'humidité et rendent souvent les rayons inutilisables.
- Les rongeurs : les souris et les mulots qui trouvent dans les cadres bâtis une nourriture et abri.

La cristallisation de la cire d'abeille dépend du stockage, le processus de cristallisation augmente au stockage de cire jusqu'à 3-4 mois, tout en augmentant la rigidité et l'élasticité. Les propriétés mécaniques de la cire sont importantes pour son utilisation dans la ruche. La cire fraîche a une plus grande résistance et s'étend dans une plus grande mesure [14].

Chapitre 3 : problème des fraudes sur la



Problème des fraudes sur la cire d'abeille

Bien que l'adultération soit l'un des principaux problèmes de qualité depuis plus d'une décennie, il n'existe toujours pas de méthodes analytiques normalisées au niveau international pour le contrôle de routine de l'authenticité de la cire d'abeille. De nos jours, plus de 15 cires naturelles (dérivées du pétrole, minérales, animales et végétales) et artificielles/industrielles différentes peuvent être utilisées comme adultérant de la cire d'abeille. Parmi eux, l'adultération avec des cires de paraffine représente le plus grand problème en raison de sa grande disponibilité, son bas prix, et ses propriétés physico-chimiques qui la rendent tout à fait « **idéale** » pour la falsification.

Depuis 2 015 cas de fraudes à la cire d'abeilles voient le jour en France. De nombreux apiculteurs professionnels ont été victimes de ces fraudes. Les conséquences ont parfois été désastreuses entraînant des mortalités importantes d'abeilles par intoxications. Dans d'autre cas c'est le développement de la colonie qui est particulièrement ralenti. Dans tous les cas les apiculteurs se retrouvent une nouvelle fois isolés et en grande difficulté.

1. Différents types de cire disponibles sur le marché

1.1 la cire d'opercule

Elle est généralement de couleur vive avec un nuancier de jaune, elle peut être aussi un peu plus sombre en fonction de la miellée dominante. La couleur de la cire n'est pas un indicateur de sa qualité [12].

1.2 La cire de « second choix »

Elle est plus sombre (marron clair au noir) car il s'agit de fonte de vieux cadres de hausses ou de corps mélangés. Cette cire peut présenter des risques sanitaires et toxicologiques plus importants compte tenu de sa durée d'exposition à la vie de la colonie et à son environnement [12].

1.3 La cire d'importation

Elle est de qualité toxicologique très variable. Certains lots à « bas coût » présentent de forts risques pour la santé des colonies. Il faut donc être très vigilant quant à sa qualité [12].

1.4 La cire biologique

Elle provient de la cire d'opercule mais aussi de la cire de corps issue d'unités de production répondant au cahier des charges de l'Agriculture Biologique (AB). Elle peut être d'importation ou produite en France, à ce jour, sa qualification en AB n'exclue pas la présence de résidus toxiques [12].

2. Problème des fraudes

La production de cire par les abeilles est directement liée à la production de miel et à l'état des colonies. Dans un contexte particulièrement difficile en termes de production (elle a quasiment été divisée par deux en 30 ans en France) et à une mortalité massive des abeilles, la cire est devenue un produit très recherché. Pour continuer à soutenir le développement de leurs colonies et pour tenter de produire un peu de miel, les apiculteurs, doivent, pour la plupart, acheter de la cire. Si certaines entreprises continuent de vendre des produits de qualité, certaines avides de faire toujours plus de profits dans un marché extrêmement tendu, n'hésitent pas à commercialiser sous l'appellation cire d'abeilles, des produits frauduleux.

Ces cires sont très souvent adultérées, c'est-à-dire qu'on ajoute un produit de moindre valeur à la cire d'abeilles, qui est alors vendue pour ce qu'elle n'est pas lors d'analyses effectuées par les apiculteurs, il a été retrouvé dans certaines cires des pesticides interdits en Europe depuis plus de 30 ans. Dans d'autres ont été détectés des produits qui laissent à penser que c'est de la cire pour bougies anti-moustiques qui a été mélangée à de la cire d'abeilles. Plusieurs enquêtes administratives ont prouvé que ces fraudes touchaient des produits d'importation qui avaient transités par différents pays d'Europe, mais dans beaucoup de sacs en traversant les frontières cette cire se transformait en cire d'abeilles de qualité, comme par magie. Dans certains cas cette cire a même été vendue avec un label Agriculture biologique [23].

3. Adultération de la cire

Certains paramètres physico-chimiques utilisés pour analyser les huiles et les graisses et décrits dans les méthodes d'analyse officielles de nombreuses pharmacopées et pays sont couramment appliqués pour évaluer la qualité de la cire d'abeille et discerner les adultères possibles. Les valeurs de point de fusion, d'indice d'acide, de saponification, d'ester et leur rapport sont les paramètres les plus fréquemment déterminés, alors que la valeur de l'indice de peroxyde et d'iode ont également été considérées dans quelques

œuvres, mais sont rarement recherchés. Les plages de valeur proposées pour les paramètres de la cire d'abeille pure diffèrent d'un pays à un autre. Ces différences pourraient être liées à l'origine régionale de la cire d'abeille parce que les facteurs environnementaux et géographiques jouent un rôle important dans l'adaptation de l'abeille et par conséquent, dans la composition des cires d'abeille.

Le coût relativement élevé des cires d'abeilles par rapport aux autres cires végétales ou industrielles et les produits de prix inférieurs, tels que la cire microcristalline ou la paraffine, le suif, la stéarine et l'acide stéarique, favorise son mélange avec ces produits gras, ce qui est également favorisé par un manque de réglementation. La présence de ces produits peut affecter les valeurs de certains paramètres physico-chimiques. Ainsi, plusieurs auteurs ont discriminé les cires d'abeille adultérées en fonction des valeurs anormales de certains paramètres analytiques, par exemple le point de fusion, l'indice de saponification ou celui d'iode [24].

3.1 Définition de l'adultération

Le centre national de ressources textuelles et lexicales définit le terme « adultérer » comme le fait de « dégrader une substance pure et active en y mêlant une ou plusieurs substances étrangères de moindre qualité ». Les pratiques frauduleuses d'adultération permettent de valoriser des sous-produits de la production industrielle ou d'utiliser des matières premières à faible coût [11][25]. L'utilisation de matières premières de plus faible coût pour couper la cire (augmenter les volumes). Il s'agit donc d'une contamination délibérée [25].

La cire d'abeille peut être adultérée par d'autres cires d'origine végétale, animale ou industrielle à faible coût [14].

- D'autres cires d'origine végétale, exemples : [25]
 - Cire de « carnauba » : issu d'un palmier d'Amérique du Sud (exsudation des feuilles).
 - Cire de « Jojoba » : dans les graines d'une plante désertique poussant entre le Mexique et la Californie.
 - Cire d'Ouricuri d'Amérique tropicale.
 - Tristéarine.

- D'autres produits animaux : [25]
 - Suif de bœuf.

- Des cires industrielles : [25]
 - Paraffine.

- Cire microcristalline.

Enfin, l'ajout d'agents permettant de blanchir la cire peut également être constaté. Il peut s'agir d'acides tels que l'acide oxalique ou l'acide stéarique, du permanganate de potassium ou du peroxyde. Ces produits permettent d'éclaircir la cire et donnent alors l'impression d'avoir une cire de meilleure qualité [11].

3.2 Définition de la paraffine

La paraffine est le nom courant donnée à un mélange des hydrocarbures solides, principalement alcanes, dont les molécules ont des chaînes ayant plus de 20 atomes de carbone. Elle est dérivée de l'huile de pétrole et elle se présente sous forme de masse cireuse, blanchâtre, insoluble dans l'eau et dans les acides. Son CAS est 92045-76-6. Son EINECS est 295-458-3. Elle a été produite pour la première fois par l'industriel Allemand Karl Von Reichenbach en 1830. Ses principales utilisations sont dans la fabrication des bougies, des lubrifiants, de l'isolation électrique, etc. [25].

● Propriétés physico-chimiques des paraffines

La paraffine raffinée est blanche, légèrement translucide, insipide et inodore, huileuse au toucher. Sa pureté est indiquée par le point de fusion qui varie généralement de 44°C à 60°C, et la qualité en cours d'exécution et la teneur en huile (on parle de raffinée si la teneur en huile libre est inférieure à 1 %). Elle est sensiblement formée à partir d'hydrocarbures saturés ayant un poids moléculaire élevé dits paraffiniques [26].

La paraffine existe également à l'état naturel. La paraffine est peu soluble dans alcool et acétone, tout à fait soluble dans le toluène, le chloroforme et le xylène alors qu'elle est soluble dans l'essence de térébenthine, le benzol et l'éther d'éthyle [26].

Sa préparation industrielle fait actuellement partie du traitement des huiles de pétrole, dite déparaffinage qui est une opération fondamentale. Dans les huiles lubrifiantes elles sont présentes dans les deux formes, la première les n-paraffines, ayant un point de fusion élevé, et la deuxième les isoparaffines, à bas point de fusion. Ceux-ci sont connus sous le nom commercial pétrolatum ou de cire microcristalline [26].

4. Contrôle de la bonne qualité de la cire d'abeille

L'adultérant peut être identifié par la présence de composants non naturels de la cire d'abeille et par les différences de valeurs des composants sélectionnés [27]. Les limites

de détection sont déterminées en utilisant de la cire d'abeille et frelatée avec différentes quantités de paraffines ajoutées (10 à 20 %) [27].

Plusieurs méthodes ou de combinaison de méthodes peuvent mettre en avant ces mélanges, telles que :

4.1 Fractionnement par chromatographie sur Couche Mince (CCM)

Des méthodes rapides sont utiles pour comparer un grand nombre d'échantillons. Maintenant que la plupart des composants d'une cire d'abeille sont identifiés, il est possible de faire des analyses rapides par chromatographie à couche mince (CCM). La CCM présente l'avantage que la mise en œuvre est simple et peu coûteuse, et que toutes les classes de composants sont représentées. Son inconvénient est que la composition n'est indiquée que de manière qualitative et les longueurs de la chaîne de fractions ne sont pas déterminées [28].

Dans la CCM, un petit échantillon (moins de 100 μg) est placé sur une couche d'acide silicique sur une plaque de verre, et le solvant (chloroforme ou benzène) est autorisé à éluer et à séparer les composants, les fractions sont révélés par de l'acide sulfurique [28].

Les cires peuvent aussi être fractionnées en utilisant le tétrachlorure de carbone comme éluant et si nécessaire, en chauffant légèrement la cuve (étuve à 40 ou 50°C) [5].

Les composés polaires ne migrent que difficilement (alcools, acides, etc.) alors que les non polaires avancent avec le front du solvant et auront des rapports frontaux (R_f) plutôt grands (hydrocarbures aliphatiques) [5].

Cette technique permet de détecter l'adultération de la cire d'abeille par la paraffine à partir de 0,6 % d'adultération [11].

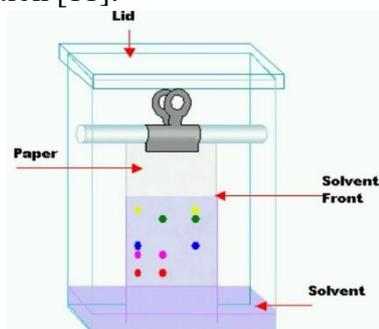


Figure 11: Chromatographie à couche mine (CCM)

Remarque

Les méthodes chromatographiques sont très consommatrices de temps, pas toujours très fiables en termes de répétabilité et nécessitent un équipement de laboratoire avec des solvants et des consommables pour préparer les échantillons. De plus, elles conduisent toutes à une destruction de l'échantillon et produisent des déchets qui alimentent le circuit de recyclage chimique des laboratoires, ce qui ne va pas dans le sens actuel d'une recherche de minimisation des sortants pour réduire l'impact sur l'environnement [29].

4.1 Méthode de spectroscopie

De nouvelles techniques sont aujourd'hui mises en place dans certains laboratoires de contrôle. Elles reposent sur une analyse optique, donc sans solvant, et sont non destructrices de l'échantillon. Ce sont des techniques comme la spectroscopie infrarouge ou Raman [29].

Ces techniques sont difficiles à utiliser actuellement, la raison en est que l'établissement de courbes d'étalonnage et de validation en comparant les résultats avec d'autres couramment utilisés n'ont pas été réalisées. En outre, une interprétation générale du spectre IR de la cire d'abeille et une étude de la structure moléculaire et de la dynamique de la cire d'abeille par spectroscopie IR et Raman ont été signalées dans plusieurs études scientifiques [30].

Il y a eu un rapport récent sur l'étude de faisabilité d'une analyse unique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) pour la détection des composants des cires d'abeille. Cette étude s'est révélée être une méthode directe et réactive qui fournit de bonnes limites de détection (0,5-5 %) de quatre adultérants les plus couramment utilisés: la paraffine, la cire microcristalline, le suif et l'acide stéarique [30].

Compte tenu des avantages signalés de cette technique spécifique et de ses limites de détection pour les adultérants de la cire d'abeille, l'objectif de cette étude était d'établir une procédure d'analyse adaptée à la détection de routine de l'adultération à la paraffine et au suif en utilisant le FTIR-ATR spécifique. La méthodologie existante a été modifiée en termes d'acquisition de spectres plus rapide, de différents traitements de données et d'établissement de courbe d'étalonnage. De plus, le but était de valider la méthode en

comparant les résultats de la procédure d'analyse effectuée avec ceux des analyses physico-chimiques couramment utilisées [30].

4.2 Méthode visuelle par la couleur

Une méthode visuelle peut être utilisée. Celle-ci permet de détecter une adultération par de la paraffine supérieure à 5 %. Elle consiste à observer le changement de couleur de la cire lors d'un traitement thermique : si lors d'un chauffage à 65°C, la cire s'éclaircit, alors il est très probable qu'elle ne soit pas adultérée [11].

Conclusion de la partie bibliographique

L'exposition chronique des ruches aux polluants endogènes ou exogènes présentés entraîne leur accumulation progressive dans la cire. Il semble exister un niveau de contamination différent selon le type de cire : les cires de corps seraient les plus fortement contaminées, suivies des cires des hausses et d'opercules. L'ITSAP recommande à ce sujet d'utiliser les cires d'opercules pour la production de nouvelles feuilles de cire [11].

Actuellement, la cire est définie comme « utilisable en apiculture biologique » dès lors qu'elle provient d'une unité de production AB. Il n'existe aucune autre condition réglementaire à respecter pour l'utilisation de ce produit biologique. Cependant, dans le cas de « **l'absence totale de résidus de contaminants chimiques dans la cire** ». On pourrait s'attendre à ce que cette condition soit donc retenue pour définir une cire « bio », il apparaît qu'il est difficile de trouver de la cire bio vérifiant ce critère. Cela peut expliquer pourquoi certains OC ont mis en place des seuils critique internes définissant l'acceptabilité de la cire en production biologique et de ce fait la conformité des pratiques des opérateurs. Cependant, on ne sait pas sur quelle base ont été établies les valeurs retenues pour ceux-ci. Il apparaît nécessaire d'avoir une réflexion sur la définition du statut réglementaire de la cire utilisable en apiculture biologique [11].

Les contaminants chimiques de la cire sont stables même lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées. L'étape de transformation de la cire brute en cire gaufrée ne permet donc pas leur destruction. Les feuilles de cire gaufrée utilisées par les apiculteurs sont donc susceptibles d'être contaminées [11].



Partie
expérimentale

Présentation du plan d'expérimentation

Dans la première partie du travail nous commencerons par :

- La présentation des échantillons (4 échantillons)
- Les analyses de contrôle :
 1. Propriétés physiques (densité, point de fusion).
 2. Propriétés chimiques (indice d'acide (IA), indice de saponification (IS), indice d'ester (IE)).

La deuxième partie concernera le suivi des mélanges cire pure/paraffine. Pour 11 échantillons nous proposons les analyses suivantes :

1. Teste de traction.

Première partie : Analyses de pureté des cires.

I. Matériel et méthodes

1. Matières à analyser :

Les échantillons utilisés dans la première partie sont identifiés dans le tableau suivant :

Tableau 5: Identification des échantillons utilisés pour l'étude

Echantillon 1	La cire pure
Echantillon 2	La cire gaufrée
Echantillon 3	La cire commerciale
Echantillon 4	La paraffine pure (alex wax fully refined-Alexandria wax)

2. Matériel de laboratoire

Nous utilisons le matériel courant de laboratoire à savoir :

- Bécher.

- Burette graduée.
- Balance électronique.
- Plaque chauffante.
- Eprouvette graduée.
- Pycnomètre.
- Erlenmeyer.
- Ballon fond plat.
- Appareil de point de fusion.

3. Méthodes

3.1 Propriétés physiques

La densité et le point de fusion sont mesurés selon les méthodes suivantes :

a. La densité

Le principe de cette méthode est la comparaison entre la densité de la cire et la densité d'un mélange eau/alcool.

La cire est mise à fondre dans une capsule sur une plaque chauffante puis on verse goutte à goutte sur une plaque de verre. Les gouttes refroidies sont détachées à l'aide un couteau, plusieurs d'entre elles sont plongée dans un mélange eau/alcool.

Selon le cas, de l'eau ou de l'alcool sont ajoutés pour que les gouttes de cire flottent au milieu de mélange, quand les gouttes de la cire sont en parfait équilibre. On verse le mélange eau/alcool dans un pycnomètre et on le pèse.

$$D = \frac{P^1 - P_0}{P^2 - P_0}$$

P_0 : point de pycnomètre vide.

P_1 : point de pycnomètre avec mélange eau/alcool.

P_2 : point de pycnomètre avec eau distillée.

b. Point de fusion

Le principe de la mesure du point de fusion en tube capillaire ouvert est d'immerger un tube capillaire contenant la cire fondue (1 à 1,5cm) dans les conditions contrôlées.

Le point de fusion sera la température à laquelle la colonne commence à se déplacer dans le tube capillaire.

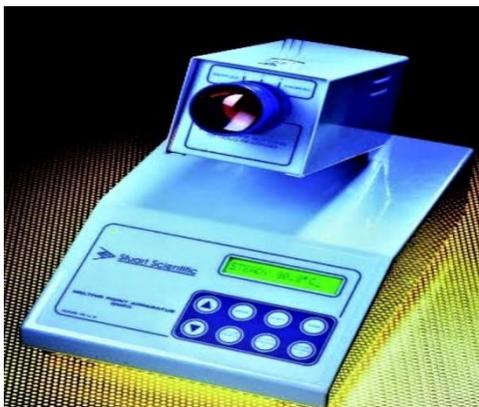


Figure 12:L'appareil de point de fusion.

3.2 Indices chimiques

Pour les indices chimiques c'est surtout l'indice d'acide et l'indice de saponification qui sont pris en compte car ils permettent de calculer l'indice d'ester et le rapport de HUBL. Ces derniers étant les caractéristiques de la cire d'abeille [5].

a. Indice d'acide (IA)

L'indice d'acide d'un corps gras est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps gras.

Le principe de la méthode est de mettre en solution une prise d'essai connue de matière grasse dans un mélange de solvants puis de titrer les acides gras libres présents à l'aide d'une solution de NaOH en la présence de phénolphthaléine (deux gouttes).

La réaction chimique :



Pour se faire on utilise un mélange composé d'un volume d'alcool éthylique à 95°C et d'un volume de chloroforme (50/50 en volume) préalablement neutralisés, avec un léger chauffage à cause de la tenue de la cire d'abeille.

L'indice d'acide est donné par la formule suivante :

$$IA = 56,1 * V * N/P \quad \text{en mg de KOH par g de corps gras.}$$

V : Volume de NaOH utilisé en ml.

N : Normalité de la solution de NaOH.

40 : Masse molaire de NaOH.

P : Prise d'essai.

b. Indice de saponification (IS)

L'indice de saponification est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier 1g de matière grasse. Il vise donc à quantifier l'acidité libre et liée de la matière grasse.

Le principe de la méthode est de mettre à ébullition de 3 à 4 h un échantillon liquide dans une solution éthanolique de KOH, et ensuite titrer par une solution titrée d'acide chlorhydrique en la présence d'un indicateur coloré, (quelque goutte de phénolphaléine). La formule de (IS) :

$$IS = 28,05 * (V_1 - V_2) / P$$

V₁ : volume de HCl pour l'essai à blanc en ml.

V₂ : volume de HCl pour l'échantillon en ml.

P : poids de l'échantillon en g.

28,055 : masse molaire de KOH * la Normalité de la solution de titrage (56,1*0,5).

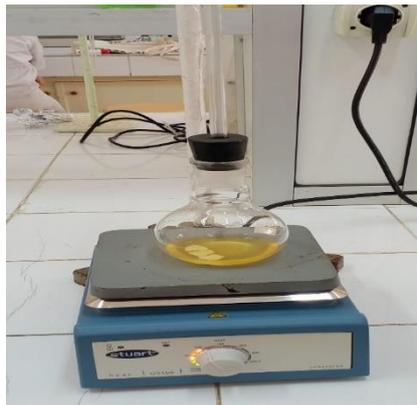


Figure 13: Matériels utilisés en saponification.

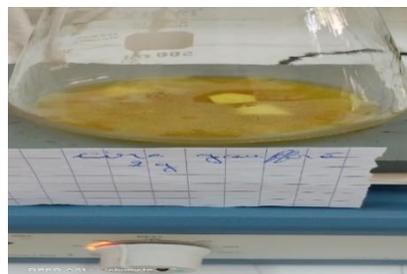


Figure 14: Saponification de la cire gaufrés.



Figure 15: Saponification de la cire commerciale.

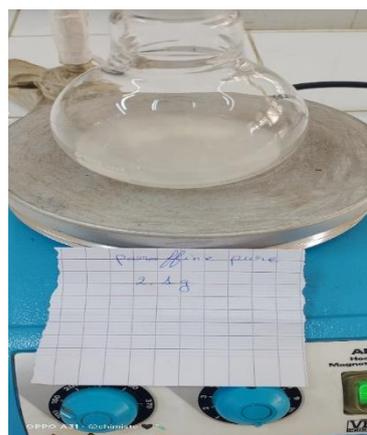


Figure 16 : saponification de la paraffine pure.

c. Indice d'ester (IE) :

Cet indice vise à quantifier les acides gras liés existants dans 1g de matière grasse (c-à-d les acides gras estérifiés).

$$IE = IS - IA \quad \text{en mg de KOH par g de corps gras.}$$

II. Résultats et discussions

1. Testes physique

a. La densité

Les résultats de la densité sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 6: Les résultats de la densité

L'échantillon	densité
E1	0,956±0,005
E2	0,858±0,008
E3	0,918±0,006
E4	0,909±0,005
Norme cire	0,950-0,970

- L'échantillon E1 est présent pour la comparaison. C'est de la cire d'opercule fondue et préparées pour l'expérience. La cire d'abeille pure à une densité

comprise entre 0,950 et 0,970 ; donc cette cire peut être utilisée comme référence pour la suite de l'étude.

- E4 est de la paraffine raffinée commerciale de marque Alexandria Wax produite en Egypte, sa densité correspond à celle des paraffines commerciales.
- L'échantillon E2, E3 sont une cire gaufrée et une cire commerciale, toutes deux s'avèrent hors norme et montrent qu'elles sont probablement mélangées à une grande quantité de paraffines.

b. Le point de fusion (PF)

Les résultats de point de fusion sur la base de deux essais sont les suivants :

Tableau 7: Les résultats de point de fusion.

	Point de fusion en °C				
Echantillons	E1	E2	E3	E4	Norme cire
moy±SD	66,9±0,3	63,75±0,1	55,9±1,1	64,4±0,4	61-67

- L'échantillon E1 présente un point de fusion normale pour une cire d'abeille pure qui se situe entre 61 et 67°C.
- L'échantillon E2 a un point de fusion normale.
- L'échantillon E3 a un point de fusion trop faible et hors intervalle ce qui montre que ce n'est pas de la cire d'abeille ou qu'elle contient beaucoup de paraffines à bas point de fusion ou une matière similaire.
- L'échantillon E4 a un point de fusion de 64,4°C montrant que c'est une cire de type Alex PW650 (a point de fusion 60-64°C contenant de 3-5 % d'huiles de pétrole), ceci pose déjà un grand problème de fraude puisque mélangée à la cire pure, elle ne pourra pas être détectée par le point de fusion.

2. Indices chimiques

a. Indice d'acide (IA)

Les résultats de (IA) des échantillons étudiés sont :

Tableau 8: Indice d'acide des échantillon analysés.

Echantillon	E1	E2	E3	E4	Norme pour cire
IA (mg KOH/g de CG)	16,2±0,2	7,8±0,2	80,2±0,2	0,4±0,2	18-23

- L'échantillon E2 a un indice acide bas (indiquant que cette cire a été mélangée à des matières non acides).
- L'échantillon de cire d'opercule E1 a une acidité un peu faible par rapport à la norme ceci indique peut être une faible contamination de celle-ci par la cire de cadres.
- L'échantillon E3 a un indice d'acide très élevé, il a été mélangé à une matière acide.
- L'échantillon E4 (paraffine pure) a un indice d'acide très faible, une matière non acide, valeur caractéristique des paraffines.

b. Indice de saponification (IS)

- L'échantillon E2 et E4 présentent des indices de saponification bas à trop bas, ce qui indique qu'ils contiennent peu de matières saponifiable, ceci est normale pour une paraffine, mais indique que la cire gaufrée contient une quantité importante de paraffine.
- L'échantillon E3 et la cire d'opercule E1 ont par contre un indice de saponification très élevé, les chaînes carbonées saponifiables existantes sont plus courtes que la normale, nous suspectons un éventuel mélange avec du suif ou avec de la stéarine pour la cire commerciale, et une contamination pour la cire d'opercule.
- Ce qui s'applique à l'indice de saponification s'applique de même à l'indice d'ester.

Tableau 9: Résultats des indice des graisses.

L'échantillon	E1	E2	E3	E4	Valeurs conventionnelles
Indice de saponification IS	184,4	60,3	216	14,7	87-104
Indice d'acide IA	16,2	7,8	80,2	0,4	18 -23
Indice d'ester IE	168,2	52,5	135,8	14,3	70-90
Hubl (ratio IE/IA)	10,4	6,7	1,7	35,8	3,3-4,3

c. Indice d'ester (IE)

D'après les résultats de l'indice d'acide et de l'indice de saponification on a :

- Les échantillons E2 et E4 présentent de très bas indice d'ester (IE), ceci mène à penser que cette masse est composée d'une matière non acide (IA faible) non esterifiables et en très grande quantité.
- L'échantillon E1 et E3 ont des indices d'ester très élevé, cela veut dire que la quantité d'acides gras liés est importante. Ainsi l'échantillon a dû subir soit un traitement de raffinage soit un incrément de matière contenant des esters.

Le ratio de hubl montre qu'aucun des échantillons analysé n'a le profil d'une cire pure, même notre cire d'opercule qui a dû subir une neutralisation des acides libres.

Conclusion de la première partie

En conclusion de cette partie nous pouvons dire que l'échantillon de cire gaufrée a beaucoup de similitudes avec la paraffine commerciale en circulation dans notre pays et que la cire dite commerciale n'est pas une cire pure.

On peut aussi constater que même la cire dite d'opercule en circulation est contaminée et son profile physico-chimique s'éloigne un peu de celui d'une cire d'abeille conventionnelle.

Deuxième partie : teste de traction

I. Matériels et méthodes

1. Matière à analyser

Les échantillons préparés et analysés dans la deuxième partie :

Tableau 10: Les échantillons préparés.

L'échantillon 1	Cire gaufrée
L'échantillon 2	Cire pure 10% paraffine
L'échantillon 3	Cire pure 20% paraffine
L'échantillon 4	Cire pure 30% paraffine
L'échantillon 5	Cire pure 40% paraffine
L'échantillon 6	Cire pure 50% paraffine
L'échantillon 7	Cire pure 60% paraffine
L'échantillon 8	Cire pure 70% paraffine
L'échantillon 9	Cire pure 80% paraffine
L'échantillon 10	Cire pure 90% paraffine
L'échantillon 11	Cire pure.

La cire gaufrée utilisée, s'avère contenant 85% de fraction hydrocarbure (par analyse gravimétrique) alors qu'elle devrait n'en contenir qu'entre 13,5 et 14,5% ; c'est-à-dire qu'elle contient un excès de fraction non saponifiable d'au moins 70,5% et de plus de 71,5%. C'est sur cette base que nous choisirons le paramètre le plus fiable pour la prédiction de la quantité de paraffine dans la cire.

2. Matériel de laboratoire

Nous avons utilisé les matériels suivants :

- Balance électrique.
- Bécher.
- Plaque chauffante.
- Moule de 30*100*2,2 mm de diamètre.

3. Méthodes

3.1 Teste de traction

L'essai de traction a été effectué par la machine « ZWICH » de capacité 2,5N avec un capteur de force de 1KN, la machine est piloté par un pc ordinateur pour afficher les données.

Le but de l'essai de traction est d'étudier les propriétés fondamentales des matériaux et de déterminer plusieurs caractéristiques mécaniques, notamment l'allongement élastique (en %), la résistance à la rupture par traction (en MPa) [16].

On prépare les éprouvettes des cires avec différents pourcentages de paraffine, leurs dimensions sont normalisée 30x100mm avec une épaisseur moyenne de 2,2mm. Leur préparation se fait par la fusion de la cire plus le taux de paraffine voulu dans un becher, avec une homogénéisation d'au moins 10 min, suivie d'un moulage puis d'un refroidissement à température ambiante jusqu'à solidification complète (deux ou trois jours). Chaque mélange donne deux plaques pour les essais.

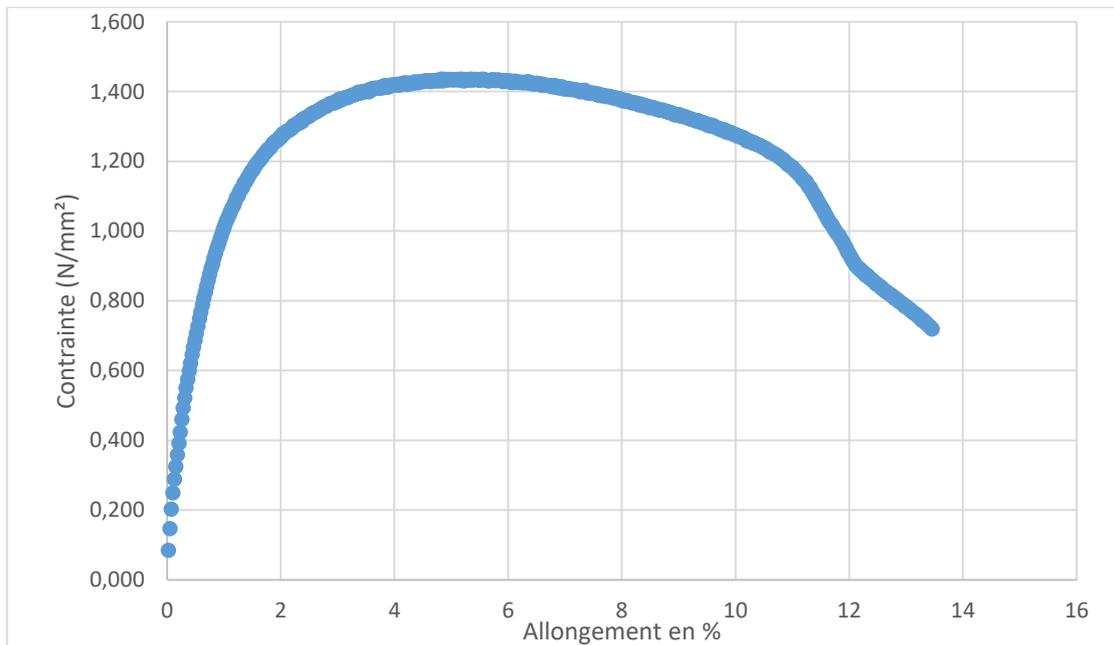
le jour de l'essai, les plaques sont d'abord vérifiée (intègre, homogène, absence de fissure ou d'anomalie quelconque), puis ajustée sur les bordures au test de traction uniaxial. On règle la vitesse de traction à 2mm/min



Figure 16: La machine ZWICH de l'essai de traction du laboratoire de mécanique de l'URMPE.

II. Résultats et discussions

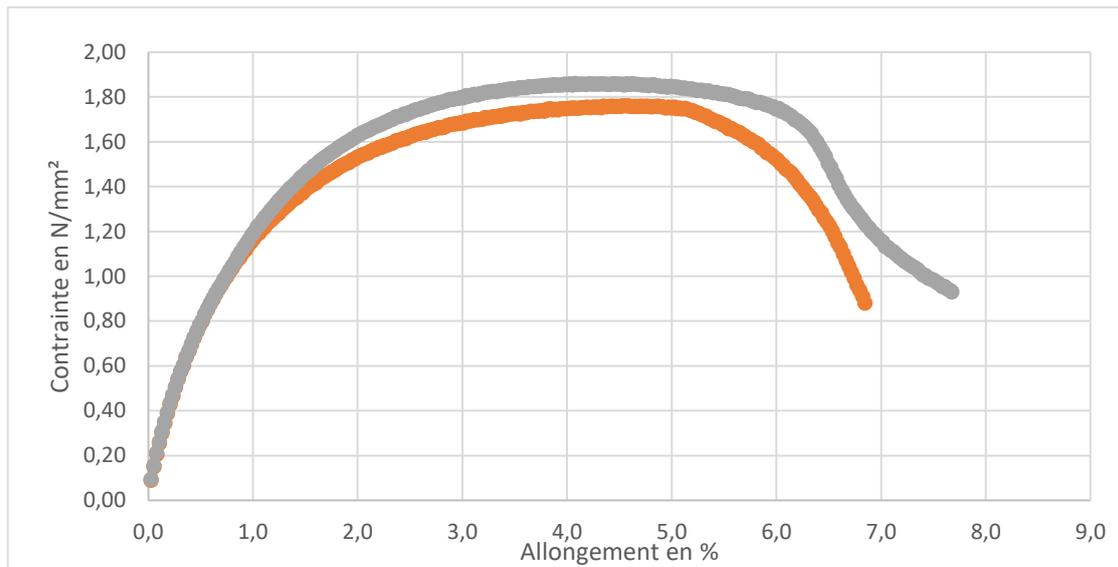
1. Teste de traction



Courbe 1: Traction Cire Pure.



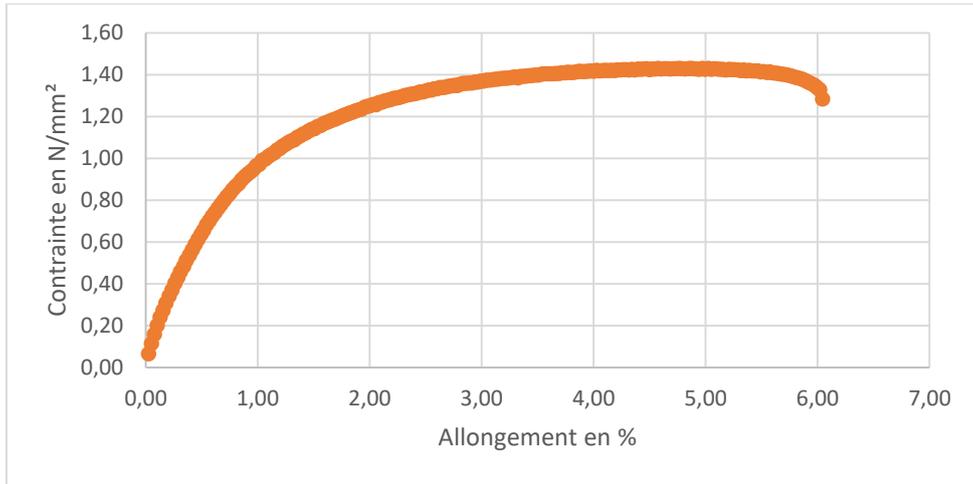
Figure 17: L'effet de teste de traction sur la cire pure.



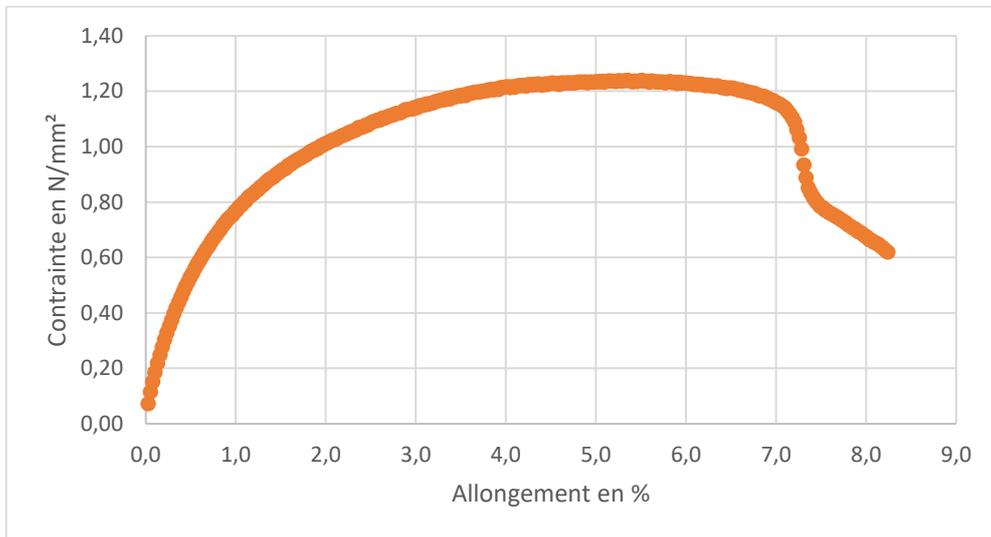
Courbe 2: Traction Cire Gaufrée pour deux essais.



Figure 18: L'effet de traction sur la cire gaufrés.



Courbe 3: Traction Cire avec 10% de paraffine



Courbe 4: Traction Cire avec 20% de paraffine

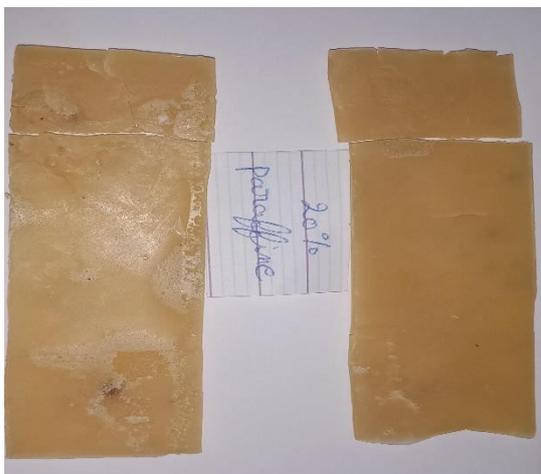
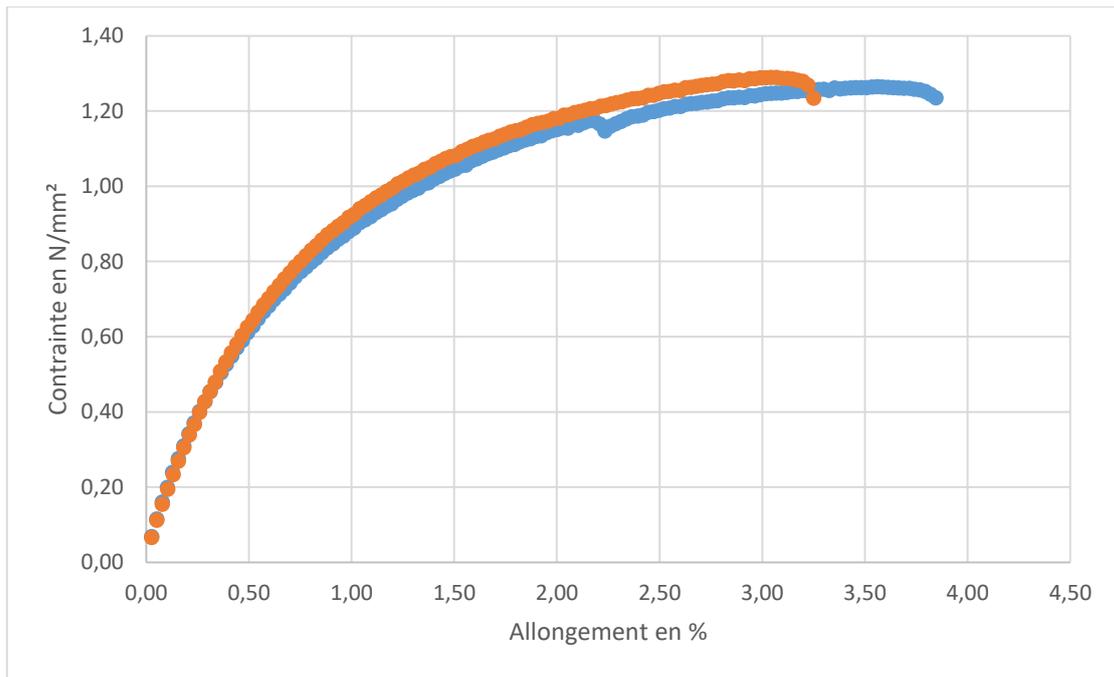
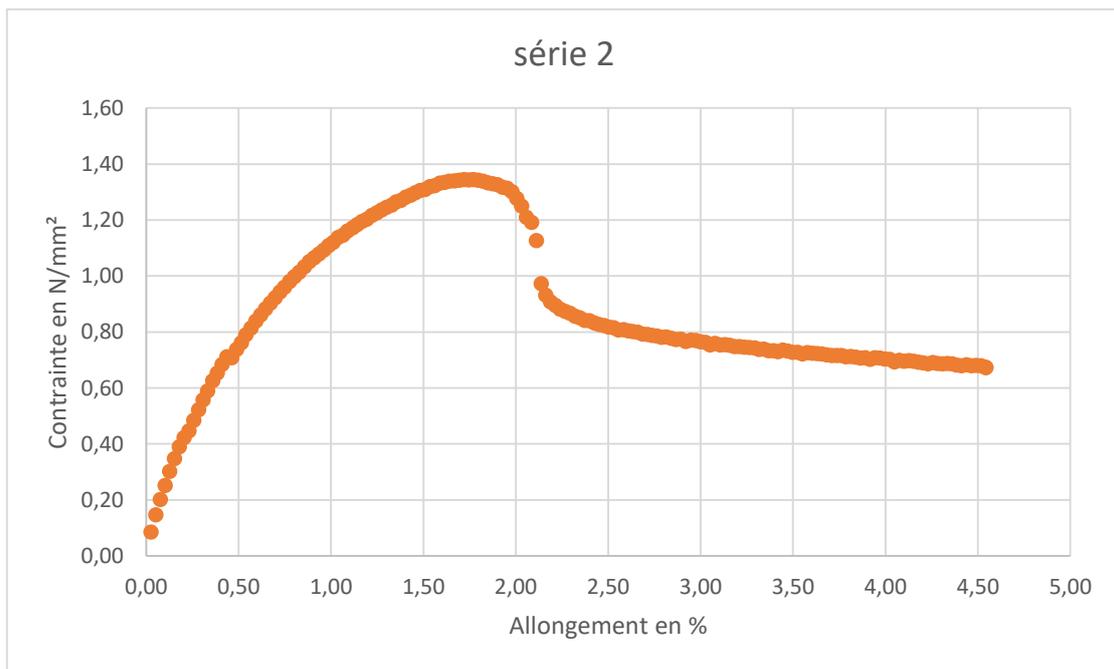


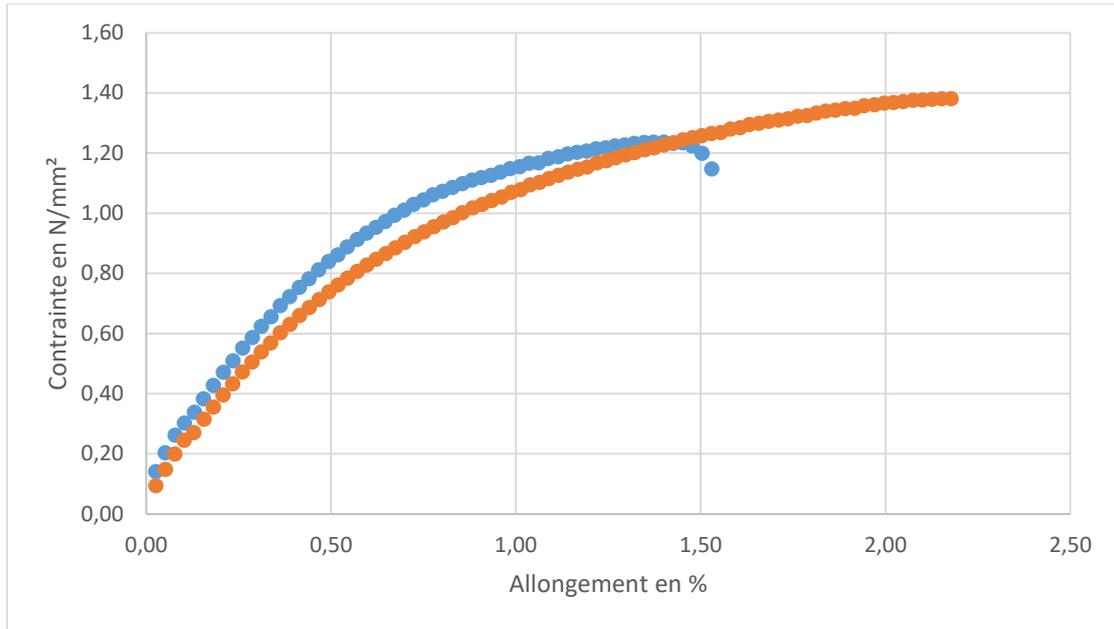
Figure 19:L'effet de teste de traction sur la cire 20% paraffine.



Courbe 5: Traction Cire avec 30% de paraffine pour deux essais



Courbe 6: Traction Cire avec 40% de paraffine



Courbe 7: Traction Cire avec 50% de paraffine pour deux essais.

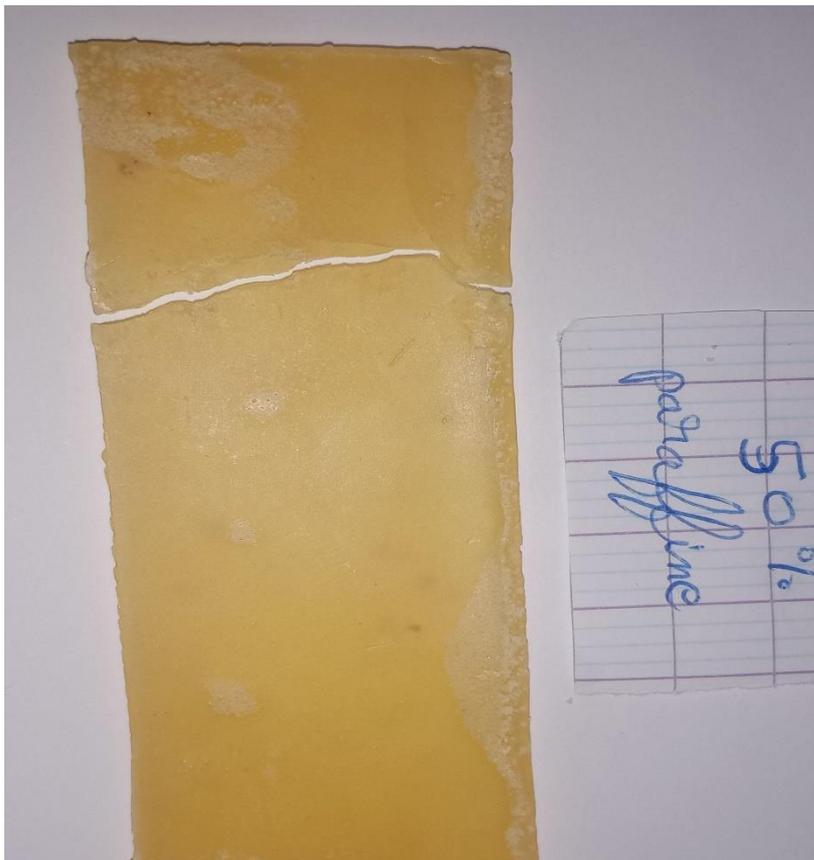
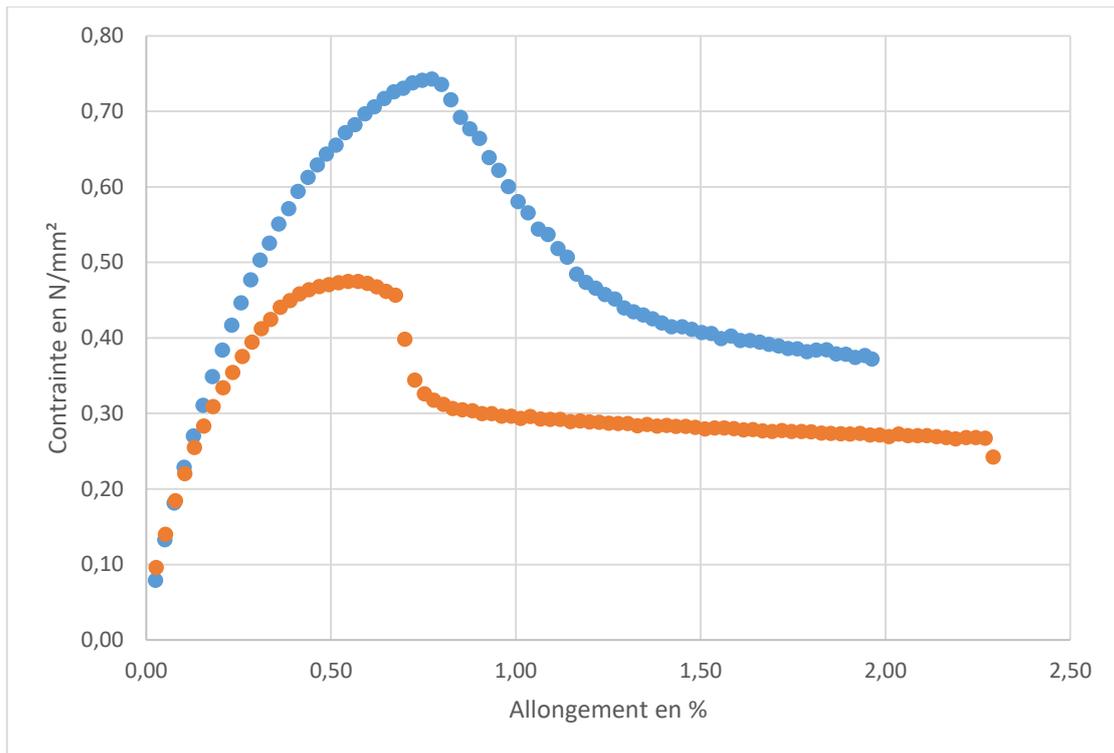
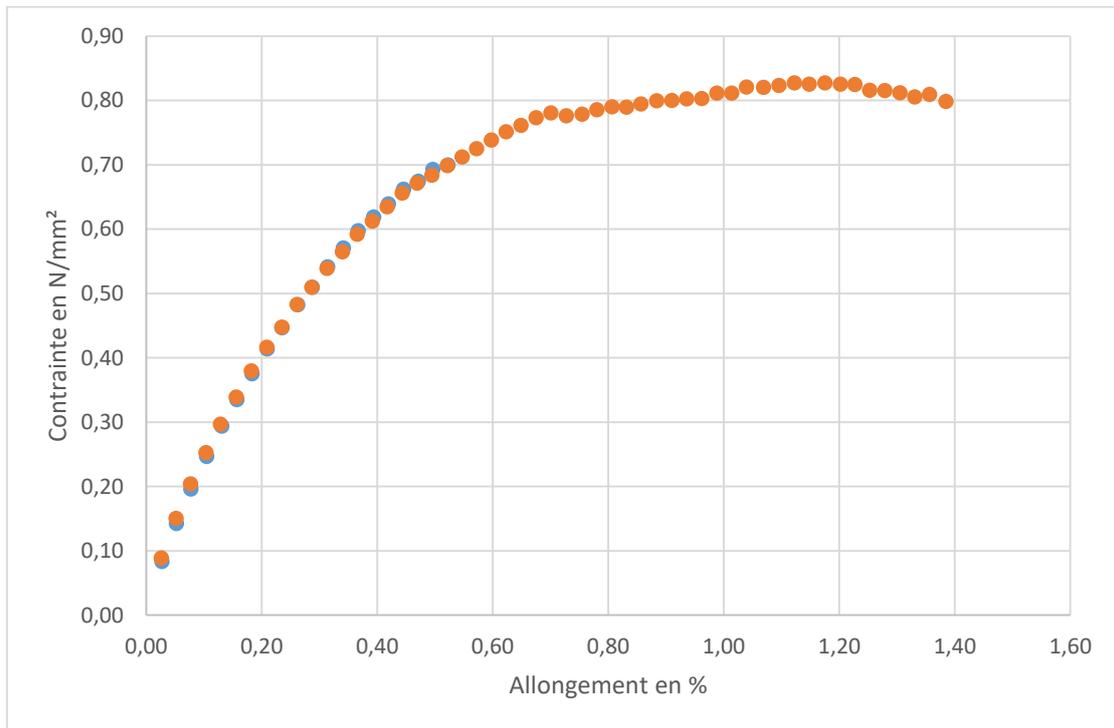


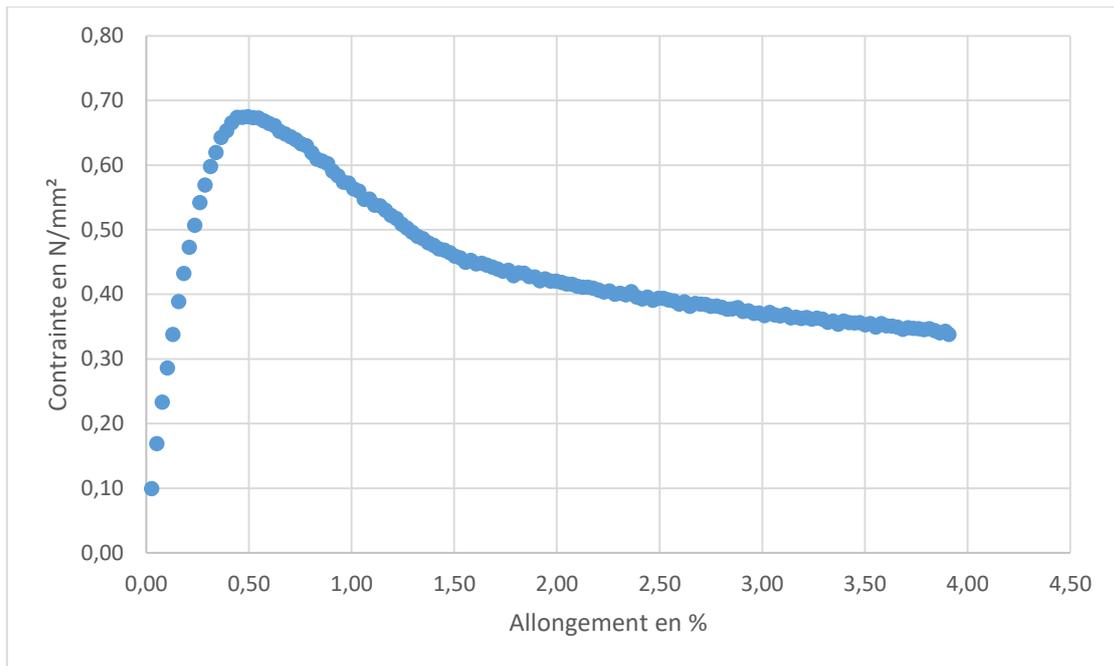
Figure 20: L'effet de teste de traction sur la cire 50%.



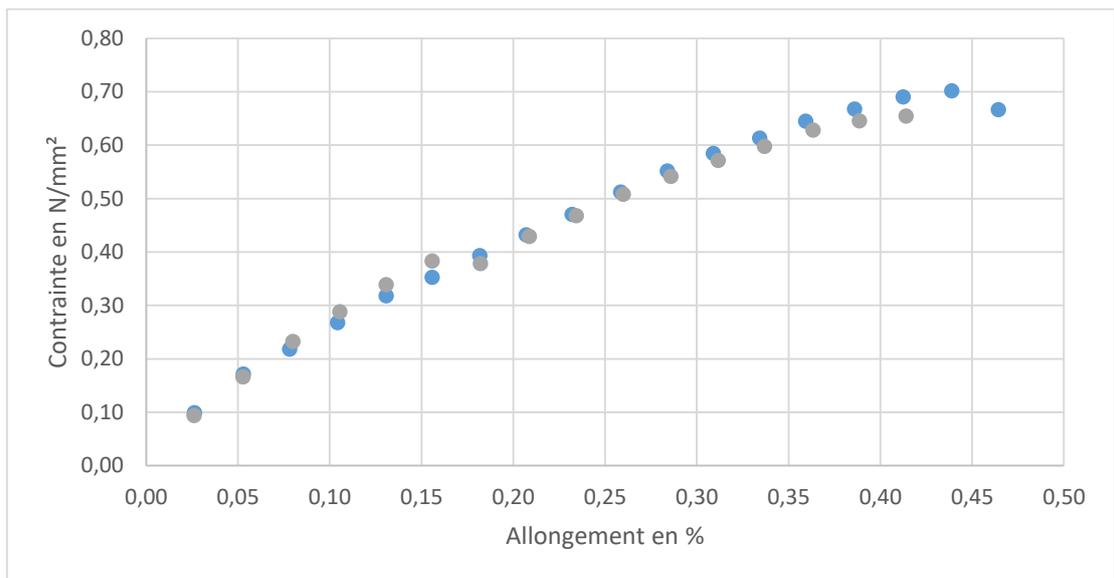
Courbe 8: Traction Cire avec 60% de paraffine pour deux essais.



Courbe 9: Traction Cire avec 70% de paraffine



Courbe 10: Traction Cire 80% de paraffine



Courbe 11: Traction Cire avec 90% de paraffine



Figure 21: L'effet de traction sur la cire 90% paraffine

Commentaires :

L'allure de la courbe de traction de la cire pure montre un grand potentiel d'allongement et pas de rupture subite, alors que l'échantillon de cire gaufrée montre une moindre capacité d'allongement donc un comportement plus fragile.

Les allures des échantillons à 10, 20 et 30% de paraffine se ressemblent avec de plus en plus de perte de la capacité d'allongement.

L'échantillon à 40% montre déjà un comportement fragile ainsi que ceux qui le suivent (50, 60, 70%)

Les échantillons 80 et 90% de paraffine sont ceux d'un matériau fragile, cassable et sans aucune élasticité, c'est-à-dire celui d'une paraffine.

2. Exploitation des courbes de traction

A partir des courbes de traction illustrés dans les figures de X à Y on a pu tirer les résultats suivants :

Tableau 11: Les résultats des courbes de traction.

		contrainte à 0,2% d'élongation	contrainte à force max	élongation relative à force max
% de paraffine Dans la cire	module de young (Mpa)	Re (0,2%) Mpa	Rm (Mpa)	$\Delta l/l$ (%)
cire pure	107,2	0,32	1,44	13,5
10	106,0	0,341	1,43	7,5
20	115,0	0,35	1,46	5,01
30	122,8	0,34	1,36	3,1
40	126,3	0,375	1,34	2,38
50	132,0	0,41	1,31	1,71
60	137,0	0,4	1,25	0,66
70	143,0	0,416	0,827	1,15
80	148,5	0,427	0,675	0,495
90	153,5	0,428	0,588	0,346
cire gaufrée	143,0	0,428	1,81	4,785

Le module de young étant le module d'élasticité c'est la constante qui relie la contrainte de traction et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope, sa formule est :

$$E = \sigma / \varepsilon$$

E a l'unité de la pression

σ la contrainte uniaxiale par unité de surface (unité de pression N/mm²)

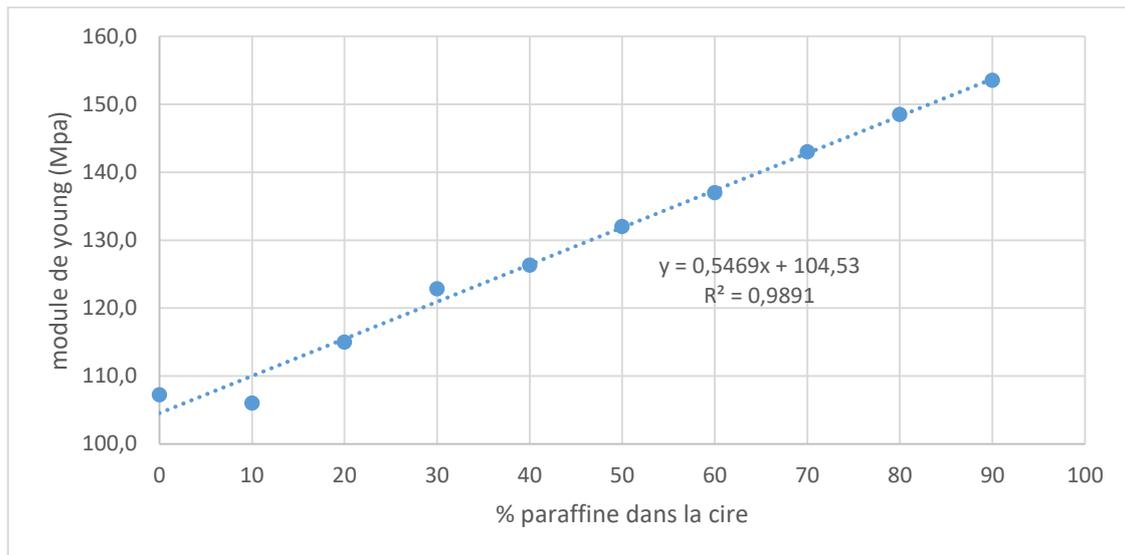
ε déformation proportionnelle (variation de la longueur divisée par la longueur d'origine) sans dimension.

Re étant la résistance élastique c'est par convention la contrainte à 0,2% d'élongation et souvent désignée par Re_{0,2}

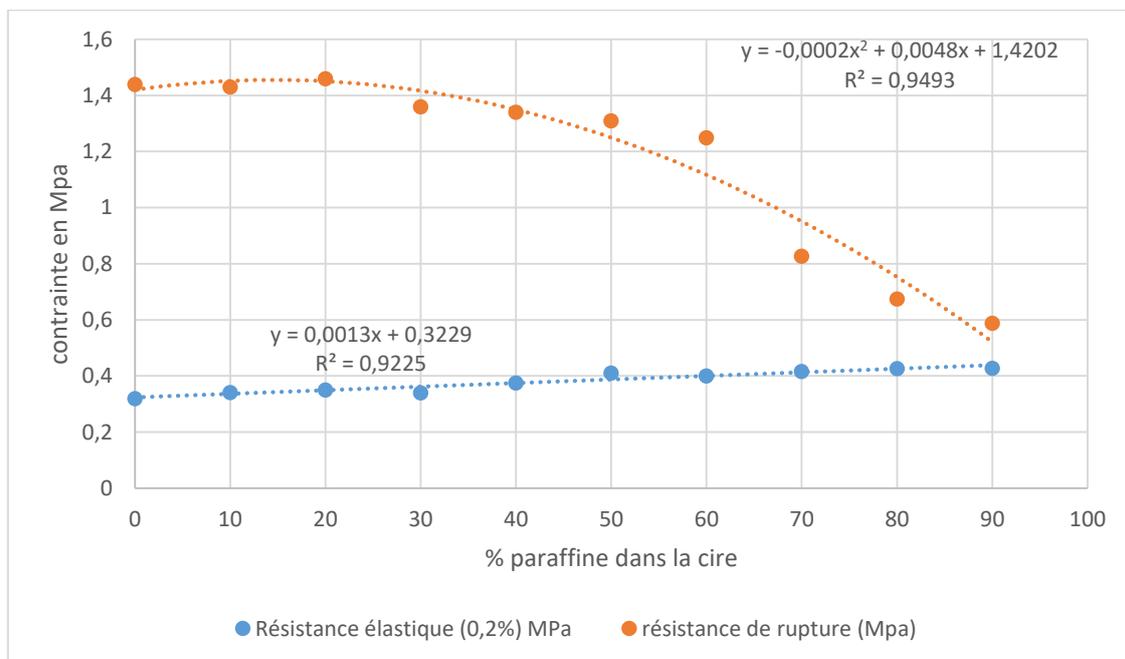
R_m étant la résistance de rupture c'est la contrainte à la force maximale, là où apparaît la rupture.

$\Delta l/l$ (%) ou ε' c'est la déformation proportionnelle à force max.

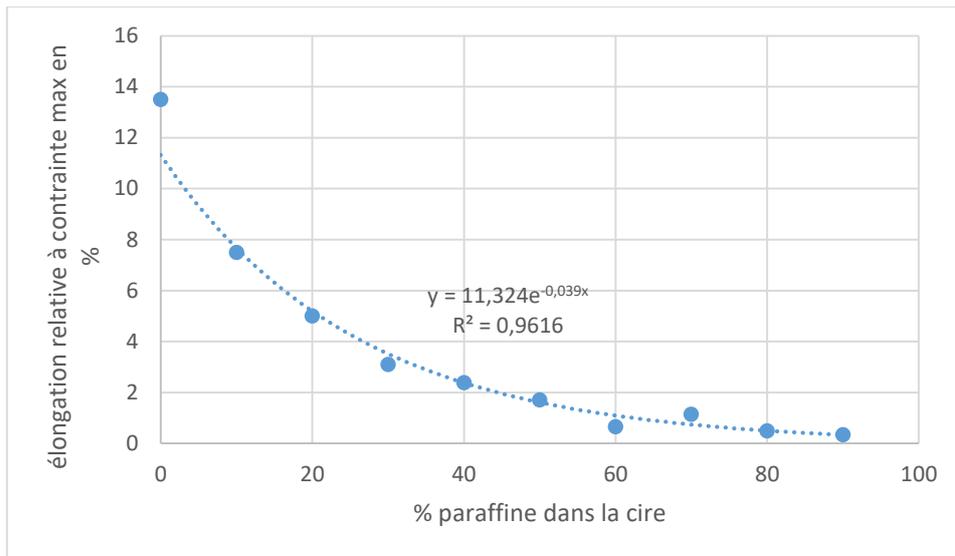
Dans ce qui suit nous allons essayer de trouver des corrélations entre les différents paramètres sur une courbe de traction et le taux de paraffine.



Courbe 12: Corrélation entre le module de young E et le % en paraffine des cires



Courbe 13: Corrélation entre la résistance élastique R_e , la résistance de rupture R_m et le taux de paraffine.



Courbe 14: Corrélation entre l'élongation à contrainte max et le taux de paraffine.

D'après les régressions précédentes, nous remarquons que c'est le module de young suivi de l'élongation à la rupture qui donnent les meilleurs coefficients de détermination respectivement 0,9891 et 0,9616 ; le premier sur une régression linéaire ce qui le rend idéal pour prédire le pourcentage de paraffine dans la cire.

Prédiction du taux de paraffine dans la cire gaufrée analysée par la corrélation précédente du module de young :

Tableau 12: la comparaison entre les résultats de module de young et teste de gravimétrique.

selon les résultats de la cire gaufrée	% paraffine
Sur la base du module de young	70,0
Sur la base du test gravimétrique de la fraction hydrocarbure	70,5-71,5

Conclusion de la partie :

Cette partie montre clairement que l'essai de traction est un essai qui a une bonne capacité à prédire le taux de contamination ou le taux d'adultération à la paraffine, alors que les paramètres usuels donnent très peu d'informations.

Il est donc intéressant de se pencher sur ce type de méthode et d'affiner la recherche dessus.

Conclusion générale

Depuis toujours la cire d'abeille a été un produit de grande utilisation surtout par les apiculteurs qui ont des problèmes avec la pureté et la qualité de la cire, ils achètent de la cire frelatée au prix de la cire pure. Cela les fait poser des questions sur les problèmes de l'effondrement des cellules d'abeilles.

D'après les analyses de contrôle de la pureté de la cire que nous avons accomplies dans ce travail on tire les conclusions suivantes :

- Dans la première partie les analyses physiques (la densité, le point de fusion) et les analyses chimiques (indice d'acide, l'indice de saponification) révèlent que :
 - La cire d'opercule achetée a une bonne densité et un point de fusion normal par contre l'indice d'acide et l'indice de saponification révèlent une faible contamination peut être par la cire des cadres.
 - La cire gaufrée et la cire commerciale sont de très mauvaise qualité, ils présentent beaucoup de similitudes avec la paraffine commerciale, donc ils ne contiennent que très peu de cire d'abeille.

- Dans la deuxième partie, on a testé l'élasticité des mélanges cire/paraffine par le teste de traction :
 - On a vu que la cire pure montre un grand potentiel d'allongement et pas de rupture subite (incassable), par contre la cire gaufrée a un comportement plus fragile, car il montre une moindre capacité d'allongement.
 - Selon les mélanges cire/paraffine on remarque que : plus le pourcentage de paraffine augmente dans la cire plus le potentiel d'allongement et la résistance de rupture est faible. Donc les échantillons 80 et 90% de paraffine sont ceux d'un matériau complètement fragile, cassable et sans aucune élasticité.

En conclusion nous pouvons dire qu'alors que le point de fusion peut montrer des limites de détection des adultérations à la paraffine ; comme dans le cas de notre étude où le point de fusion de la paraffine commerciale est autour de 64°C, ce qui rend sa détection impossible par ce paramètre ; et que les autres indices des graisses n'aident pas à orienter la décision d'acceptation ou de refus de la cire ; le test de traction montre une bonne corrélation entre module de young et quantité de paraffine et une excellente prédiction quantitative.

Ceci ouvre de nouvelles perspectives et oriente la réflexion vers les tests rhéologiques et de résistance des matériaux pour le contrôle des cires d'abeille, surtout que c'est des tests non chimiques (respectueux de l'environnement), rapides, reproductibles et simulent le comportement en ruche.

Ce travail a visé les fraudes aux paraffines car c'est les adultérants les plus communs sur le marché national et mondial et les moins coûteux, mais ceci dit que ce n'est pas les seuls et que les conclusions de ce travail ne peuvent en aucun cas les concerner.

La liste des références

- [1] : Mémoire de master université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, la cire d'abeille 2022, K.OUAKIF et S.OULOUNA 2022.
- [2] : Livre, Guide des bonnes pratiques pour une Apiculture Biologique Ministère de l'Environnement et des Energies Renouvelables, Algérie, 1^{er} édition. Décembre 2019.
- [3] : site web fiche animaux
- [4] : Mémoire master université de Ouargla, implantation d'un rucher au niveau de l'exploitation, A.MERABTI, juin 2015.
- [5] : Mémoire de magister université M'hamed Bouguara, la cire d'abeille : contrôle de qualité et détection des fraudes L. HADERBACHE. Mars 2004.
- [6] : Mémoire de master université M'hamed Bouguara, la cire d'abeille synthèse des méthodes de détection des fraudes à la paraffine. L. AMROUNI et S.LAKHDARI, Octobre 2020.
- [7] : site web la chaine cirière l'alchimie
- [8] : L'apiculture dans les zones tropicales 2005, série AGRODOK n°32 CTA page 72, LEEN VAN'T LEVEN, WILLEM-JAN BOOT, PIET SEGREN, MARIEKE MUTSAERS, HAYO VELTHUIS.
- [9] : Article Maya Zine n°37-avril 2020 les défis de la cire du nord au sud pp.27
- [10] : site web i-management
- [11] : Thèse n°114 de doctorat vétérinaire, Etat des lieux sur les cires à usage apicole. Université en France métropolitaine université Claude Bernard (médecine -pharmacie) Lyon1. SCHRYVE AGNES, 16 Décembre 2016.
- [12] : La qualité toxicologique de la cire en apiculture (pdf) FNAB-ADA-AURA-2019-GUIDE-CIRE-A5-BD.pdf.
- [13] : site web de l'ITSAP
- [14]: Bee wax book chapter 2: beewax production, properties composition and control. Bee product science, September 2009. STEFAN BOGDANOV.

- [15] : site web bioblandes
- [16] : site web la cire d'abeille WRAP
- [17] : site web la manche apicole GDSA
- [18] : site web Ruche la reine des vosges
- [19] : Site internet : <http://ruche.ooreka.fr> Article : choisir et installer une ruche.
- [20] : Article Econo-Ecolo : connaître les multiples usages de la cire d'abeille. ISABILLE en 16 /09/2018
- [21] : Magazine, apiculture et moyens d'existence durables, FAO Brochure sur la diversification 1, organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture, NICOLA BRADBEAR, Rome 2005.
- [22] : Mémoire de master en Génie mécanique, université de Mohamed Boudiaf, M'sila, option : fabrication mécanique et productique. Thème : Conception et réalisation d'une chaudière à cire. ELHADJ AMAR DJAAFAR. 2022
- [23] : Article « Vigilance et actions des apiculteurs professionnels contre les fraudes dans la cire d'abeilles. Jeudi 14 novembre 2019 par FFAP.
- [24]: Physicochemical parameters for the characterization of pure beeswax and detection of adulteration, department of Analytical Chemistry. Faculty of science, university of Valladolid, Valladolid, Spain. Eur.J.Lipid.Sci.Technol.107 (2005) pp. 158-166. José Luis Bernal. Juan José Jiménez. Maria Jesus Del Nozal. Laura Toribio. Maria Teresa Martin.
- [25] : La cire d'abeille. Du constat aux recommandations. ITSP institut de l'abeille, Brignoles. 26 septembre 2019.
- [26] : Site internet : boowiki.info/art/hydrocarbures/paraffine.html. boowiki encyclopédie libre, paraffine.
- [27]: Journal: Food chemistry Authentication of bee wax (*Apis mellifera*) by high-temperature gas chromatography and chemometric analysis. MIGUEL MAIA ; FERNANDO ; M. NUNES. 04 septembre 2012.

[28] : Bee wax –Composition and Analysis. By A.P TULLOCH, Prairie Regional Laboratory, National Research Council of Canada, Saskatoon, Saskatchewan, Canada S7N 0W9.

[29] : Institut de l'abeille ITSAP le blog, l'expertise technique et scientifique au service de la filière apicole. Etudes : « l'adultération de la cire d'abeille : une pratique frauduleuse difficile à enrayer » par ITSAP-com, le 25 septembre 2019.

[30]: Article SVEČNJAK ET AL, An approach for routine analytical detection of beeswax adulteration using FTR-ATR spectroscopy. LIDIJA SVEČNJAK. GORAN BARANOVIĆ. MARKO VINCEKOVIĆ. SAŠA PRĐUN. DRAGAN BUBALO. IVANA TLAK GAJGER. Received 8 October 2014, accepted 10 July 2015.

[31] : Essais de traction. « MECANIUM » centre d'essais mécaniques à Lyon, France 2015.