

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



Université M'hamed Bouguara - Boumerdes

Faculté de Technologie
Département : Génie des Procédés

Mémoire de Master

Présenté par

Mlles AMROUNI Lyna Djouher et LAKHDARI Souria

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Alimentaire

La Cire d'Abeille *Synthèse des méthodes de détection des* *fraudes à la paraffine*

Soutenu en Octobre /2020 devant le jury composé de:

Zidani S	MCB	UMBB	Président
Hachemi N	MCB	UMBB	Examineur
Haderbache L	MAA	UMBB	Promotrice

Année Universitaire : 2019/2020

RESUME

La cire d'abeille est un produit naturel secrété par les abeilles ouvrières mellifère. Elle prend une importance significative en apiculture car c'est l'élément essentiel pour la construction des rayons et le socle sur lequel la reine dépose les œufs ainsi que le miel, la gelée royale, le pollen et la propolis. La cire d'abeille offre à l'apiculteur la possibilité de générer des revenus subsidiaires provenant de l'extraction et du traitement de la cire en produits à valeur ajoutée.

La première partie de notre travail, a été consacrée à définir la nature de la cire d'abeille, les paramètres régissant sa production, sa technologie, ses propriétés et sa composition associée à quelques utilisations pratiques.

Dans une deuxième partie, nous avons tenté d'exposer quelques pratiques frauduleuses qui présentent un risque sanitaire sur les colonies et les méthodes rigoureuses qui permettent de détecter et de déterminer le niveau de contamination des cires en procédant à des analyses de pureté.

Enfin dans la dernière partie, nous avons essayé de mettre en place quelques recommandations afin d'apporter des réponses aux questions que se posent les apiculteurs, leur faisant, ainsi, prendre conscience de l'importance du contrôle des cires avant l'achat.

ABSTRACT

Beeswax is a natural product secreted by honey worker bees. It takes on significant importance in beekeeping because it is the essential element for the construction of combs and the base on which the queen lays eggs as well as honey, royal jelly, pollen and propolis. Beeswax offers the beekeeper the opportunity to generate subsidiary income from the extraction and processing of the wax into value-added products.

The first part of our work was devoted to defining the nature of beeswax, the parameters governing its production, technology, properties and composition associated with some practical uses.

In a second part, we tried to expose some fraudulent practices which present a health risk on the colonies and the rigorous methods which make it possible to detect and determine the level of contamination of waxes by carrying out purity analyzes.

Finally in the last part, we tried to put in place some recommendations in order to provide some answers to the questions that beekeepers ask themselves, thus making them aware of the importance of checking waxes before purchasing.

ملخص

شمع العسل هو منتج طبيعي يفرزه النحل العامل.

تكتسب أهمية كبيرة في تربية النحل لأنه عنصر أساسي لبناء الأمشاط والقاعدة التي تضع عليها الملكة البيض بالإضافة إلى العسل وغذاء ملكات النحل وحبوب اللقاح والعكبر. يوفر شمع العسل لمربي النحل الفرصة لتوليد دخل إضافي من استخراج ومعالجة الشمع إلى منتجات ذات قيمة مضافة.

تم تخصيص الجزء الأول من عملنا لتعريف طبيعة شمع العسل ، والمعايير التي تحكم إنتاجه ، وتقنيته ، وخصائصه ، وتركيبته المرتبطة ببعض الاستخدامات العملية.

في الجزء الثاني ، حاولنا الكشف عن بعض الممارسات الاحتمالية التي تشكل خطراً على صحة المستعمرات والأساليب الصارمة التي تجعل من الممكن اكتشاف وتحديد مستوى تلوث الشمع من خلال إجراء تحليلات النقاء.

في الجزء الأخير، حاولنا وضع بعض التوصيات من أجل تقديم بعض الإجابات على الأسئلة التي يطرحها النحالون على أنفسهم، وبالتالي توعيتهم بأهمية فحص الشمع قبل الشراء.

Remerciements

Avant tout nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a guidé, procuré courage et volonté pour achever ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promotrice Mlle Haderbache Latifa pour avoir accepté de nous encadrer et proposer ce sujet, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle a bien voulu nous consacrer tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions les membres du jury d'avoir accepté de critiquer et d'améliorer ce travail.

Nos remerciements vont également à Mr Aksas, Chef du département de Génie des procédés et tous les enseignants de la FT– UMBB pour tout le savoir qu'ils nous ont donné durant notre cursus universitaire.

Nous souhaitons adresser aussi nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce travail

Nous remercions nos familles et en particulier nos chers parents pour tous les efforts qu'ils ont déployés pour nous.

A tous nos ami(e)s du Groupe Génie Alimentaire

Dédicaces



Je dédie ce modeste travail

*À la mémoire de mon père Karim, mon grand-père Mohamed et mon
oncle Adlène qui nous ont quittés trop tôt,*

*A ma mère que je ne remercierais jamais assez pour son amour et tous
ses sacrifices et son soutien durant mes études et mes choix dans la vie,*

*Merci pour ta présence à mes côtés et ton investissement sans limite,
A ma grand-mère maternelle Malika qui a toujours été là et pris soin
de moi depuis ma naissance,*

A mes grands-parents paternels Hocine et Faiza,

A mon frère Nassim Ryane qui a toujours su me taquiner,

A mes sœurs Maroua et Jihane de partager nos passions.

*A mes tantes Souhila, Soumia, Yasmina & lamia
qu'elles trouvent ici toute ma gratitude.*

*A mes oncles Sofiane et Mahammed pour leurs encouragements et
précieux conseils,*

*A tous mes cousins et toutes mes cousines sans exception un grand
merci,*

A toute ma famille et à mes amies qui, ici, se reconnaîtront.

A mon binôme Soraia et toute sa famille.

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

Lyna Djouher

Dédicaces



*Je dédie ce travail à la mémoire de mon très cher père décédé trop tôt,
qui m'a toujours poussée et motivée dans mes études.*

*J'espère que du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble
geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a
toujours priée pour le salut de son âme.*

*Puisse Dieu le tout puissant l'avoir en sa sainte miséricorde
A ma mère pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices*

A mes sœurs Asma, Imène et Wided, je dis merci

A mon binôme et ma sœur lyna et sa famille

A mes copines

Soraia

Liste des abréviations

ATD : analyse thermique différentielle

ATG : analyse thermogravimétrique

AT : analyse thermique

CCM : chromatographie sur couche mince

CG et MS(CPG) : chromatographie en phase gazeuse, Spectrométrie de Masse

DA : Dinar Algérien

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

D : Dureté

FAO : Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier ou spectroscopie

H : Rapport de hubl

HAT : Hydroxy acides totaux

IA : Indice d'iode

IE : Indice d'ester

II : Indice d'iode

IPC : Indice DE PREFERENCE DU CARBONE

IS : Indice de saponification

OMS : Organisation Mondiale de la Sante

Liste des figures

Figure 1 : Chaîne cirière.....	3
Figure 2: Cire construite par les abeilles.....	3
Figure 3 : Abeille avec des lamelles de cire sortant de ses glandes cirières	4
Figure 4: Glandes cirières de l'ouvrière et sécrétion des écailles	4
Figure 5: Cire de cadre de corps recouverte d'abeilles avec au centre de la cire d'opercules du couvain	5
Figure 6: Cire de cadres de hausses (alvéoles en haut à gauche), et cire d'opercules permettant l'obturation des alvéoles de miel (au centre, de couleur blanche)	6
Figure 7 : Abeille ouvrière.	9
Figure 8: Désoperculation manuelle de la cire d'opercules d'une hausse à l'aide d'un couteau	12
Figure 9 : Feuilles non ou mal bâtie	30
Figure 10 : Abandon des cadres par la reine	30
Figure 11 : Intoxication des abeilles par la cire contaminée (à gauche) couvain en mosaïque (à droite) couvain sain	31
Figure 12: voies potentielles de contamination ou d'adultération de la cire d'abeille	32
Figure 13: Schéma de fonctionnement d'une chaîne chromatographique gazeuse avec détecteur classique	39
Figure 14: Schéma de fonctionnement d'une chaîne chromatographique gazeuse avec détecteur SM	39
Figure 15: Chromatogrammes SIM montrant la distribution de n- alcanes (m/z 85).....	40
Figure 16 : Teneur en paraffine dans les extraits (à gauche) en utilisant l'IPC, et (à droite) dans les échantillons dérivatisés en utilisant le ratio de l'ester méthylique de l'acide palmitique (C17H34O2) et de l'octacosane (C28H58).....	41
Figure 17 : Dépendance linéaire utilisant: a) l'IPC et une échelle logarithmique pour la teneur en paraffine, b) l'échelle logarithmique pour le rapport C17H34O2 / C28H58 et teneur en paraffine.	42
Figure 18 : Chromatogrammes de l'échantillon entier: cire d'abeille pure (A), cire d'abeille frelatée avec une teneur croissante en paraffine (respectivement B, C, D, E) et paraffine (F) après l'extraction des acides gras libres et la méthylation correspondante.	43
Figure 19: Schéma de principe de l'IRTF-ATR.....	44
Figure 20 : Corrélation du rapport des vibrations ACO/ACH avec le contenu en paraffine (Cpar)	45
Figure 21 : Schéma d'un dispositif d'ATG	48
Figure 22: Thermo balance SetaramTM 92-16.18	49
Figure 23: Thermogramme ATG et sa courbe dérivée DTG	49
Figure 24: Thermogramme ATD	50
Figure 25: Schéma d'une installation DSC	51
Figure 26 : Diagrammes du flux de chaleur en fonction de la température pour la cire d'abeille (a) et la paraffine (b) pendant le refroidissement et le réchauffage avec un taux de 10 K /min par les mesures DSC standard	52
Figure 27 : Diagrammes du débit thermique en fonction de la température lors du premier chauffage de l'échantillon de cire d'abeille (a) et du mélange de cire d'abeille et de paraffine-cire d'abeille (50:50, p / p)	53
Figure 28 : Tracés du débit thermique en fonction de la température lors du premier chauffage de l'échantillon de cire d'abeille (a) et du mélange de cire d'abeille et de paraffine-cire d'abeille (50:50, p / p)	53
Figure 29 : Flux de chaleur en fonction de la température dans la zone de fusion pour tous les échantillons testés pour le deuxième chauffage en utilisant la méthode DSC standard.....	54

Liste des tableaux

Tableau 1: Pourcentage de Pertes en cire pour les différents systèmes proposés pour l'extraction.	14
Tableau 2: Quantité de cire importée par l'Algérie de 1980 à 2018	16
Tableau 3 : Caractéristiques sensorielles et physico-chimiques de la cire d'abeille.....	18
Tableau 4: Composition détaillée de la cire d'abeille.....	20
Tableau 5: Composition de la cire d'abeille raffinée	25
Tableau 6: Composition d'une cire d'abeille raffinée.....	26
Tableau 7: Propriétés physico-chimiques de différentes cires	34
Tableau 8: Evolution des paramètres physicochimiques avec le type d'adultérant	35
Tableau 9: Affectation des modes vibrationnels pour les spectres FTIR-ATR de la cire d'abeille et de la paraffine.....	46

Sommaire

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: LA CIRE D'ABEILLE-GENERALITES

1	Définition de la cire.....	3
2	Sécrétion de la cire d'Abeille.....	4
3	Les différents types de cires.....	5
4	Les différents domaines d'utilisation de la cire.....	6
4.1	La cire en apiculture.....	6
4.2	La cire en médecine.....	7
4.3	La cire en cosmétique.....	7
5	Paramètres régissant la production de cire.....	8
5.1	La nourriture de l'abeille.....	8
5.2	La température.....	9
5.3	Age des abeilles.....	9
5.4	Le nombre d'abeilles.....	9
5.5	La ponte.....	10
5.6	Les besoins de la colonie.....	10
5.7	La présence d'une reine et son état physiologique.....	10
5.8	La saison.....	10
6	Technologie de la cire d'abeilles.....	11
6.1	Collecte de la cire d'abeille.....	11
6.2	Récupération de la cire.....	12
6.3	Extraction de la cire.....	13
6.3.1	Procédés d'extractions.....	13
6.3.2	La purification (blanchiment).....	14
6.3.3	Conservation de la cire.....	15
7	La cire d'abeille en Algérie.....	15
8	Propriétés de la cire.....	16
8.1	Propriétés biologiques.....	16
8.2	Caractéristiques sensorielles.....	17
8.2.1	La coloration.....	17
8.2.2	La consistance.....	17
8.2.3	L'odeur.....	17
8.3	Propriétés physique et indices des graisses.....	18
8.3.1	Paramètres physiques.....	18
8.3.2	Propriétés chimiques.....	19

CHAPITRE II: LA CIRE, LES PRATIQUES FRAUDULEUSES ET L'ANALYSE

9	INTRODUCTION.....	27
10	L'ADULTERATION.....	27
10.1	Définition de l'adultération de la cire d'abeille.....	29
10.2	Impacts de la cire adultérée ou contaminée sur la santé des abeilles	29
10.3	Sources de contaminations chimiques.....	31
10.4	Les Normes de la cire d'abeille à usage apicole	32
11	Méthodes classiques d'analyse pour détecter l'adultération de la cire.....	33
11.1	Méthodes physico-chimiques de contrôle (Bernal et al., 2005)	33
11.1.1	Indice d'acide « IA »	33
11.1.2	Indice de saponification IS	34
11.1.3	Indice d'ester IE	34
11.1.4	Indice d'iode II.....	34
11.1.5	Analyse critique du contrôle des cires par les méthodes physico-chimiques :.....	35
11.2	Méthodes de contrôle de la composition (analyses fines)	36
11.2.1	Fractionnement par chromatographie sur couche Mince (CCM).....	36
11.2.2	Chromatographie en phase gazeuses (CPG) classique.....	36
11.2.3	La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, CPG-SM, ou GC-MS	38
11.2.4	Détection des paraffines par CG-SM	40
11.2.5	Analyse des avantages et inconvénients de la CG-MS	43
11.3	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR)	43
11.3.1	Détection des paraffines par FTIR-ATR.....	44
11.3.2	Les avantages et les inconvénients de l'infrarouge	46
11.4	Analyses thermiques	47
11.4.1	Méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG).....	47
11.4.2	Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	50
11.4.3	Analyse Calorimétrique Différentielle DSC	50
11.4.4	Détection des paraffines par DSC	51
11.4.5	Analyse des avantages et des inconvénients de la DSC	54
12	RECOMMANDATIONS.....	55
12.1	Recommandations pour les Apiculteurs.....	55
12.1.1	En cas de suspicion de fraude :	55
12.1.2	Bonnes pratiques d'achat	55
12.1.3	Bonnes pratiques apicoles	56
	CONCLUSION	57

Références bibliographiques

Annexes (questionnaires)

Introduction Générale

La cire d'abeille est un des produits de la ruche qui trouve son utilisation dans de nombreux domaines, mais 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 solide 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. Son utilisation a augmenté ces dernières années à cause de la tendance bio et de la demande de produits naturels en cosmétologie.

Dans les pays industrialisés la production locale est en majeure partie utilisée par les apiculteurs pour leurs ruches. Près du tiers de l'importation en cire est destinée à l'industrie des cosmétiques, le tiers pour l'industrie pharmaceutique, un cinquième pour les bougies, le reste pour des utilisations mineures.

Dans les pays en voie de développement qui ont une apiculture traditionnelle, la cire est souvent perdue ou exportée après ramassage. De faibles proportions sont utilisées dans les industries locales.

Du point de vu coût, la cire d'abeille fait 1,5 à 3 fois plus que les cires végétales et jusqu'à 9 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 à exposer les méthodes de détection des pratiques frauduleuses, ce rapport est scindé en deux parties.

- La première partie est une synthèse bibliographique qui traitera :
 - Chapitre I : La cire d'abeille (définition, production, composition, qualité, domaine d'utilisation, etc.)
 - Chapitre II : Les pratiques frauduleuses, les techniques de détection des fraudes à la paraffine.

- La deuxième partie, partie pratique, elle sera consacrée à l'élaboration d'un questionnaire en vue de mener une enquête sur la cire d'abeille auprès des apiculteurs et des coopératives apicoles.
-

1 Définition de la cire

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.1) et commencent à sécréter de la cire.



Figure 1 : Chaîne cirière [[La chaîne cirière - L'Alchimie des Bougies-
alchimiedesbougies.fr](http://La%20cha%C3%AAne%20ciri%C3%A8re%20-%20L'Alchimie%20des%20Bougies-%20alchimiedesbougies.fr)]

La cire est utilisée par les abeilles comme un matériau de construction des alvéoles de leur nid (Jean-prost, 2005), c'est-à-dire elle forme l'ossature des nids pour le stockage de leur produits et couvain (Fig. 2).



Figure 2: Cire construite par les abeilles [Ministère de l'Environnement et des Energies
Renouvelables, Direction de la préservation et la conservation de la biodiversité et des
écosystèmes, Guide des bonnes pratiques pour une Apiculture Biologique, Algérie – 1ère
Edition - décembre 2019.]

2 Sécrétion de la cire d'Abeille

La cire de l'abeille domestique est un composé organique complexe à base de lipides (cire naturelle).

La synthèse de la cire se déroule au niveau des glandes cirières appelées également « **miroirs à cire** » situées sur la face ventrale de l'abdomen de l'abeille. Elles sont au nombre de huit, réparties par paires sur les segments 4, 5, 6 et 7 de l'abdomen (Fig.3).



Figure 3 : Abeille avec des lamelles de cire sortant de ses glandes cirières [Label Abeille - Les dessous de la cire d'abeille - label-abeille.org].

Au contact de l'air, elle va se solidifier et former une écaille de cire. Cette écaille est très blanche, voire translucide et pèse environ 0,8 mg (Darchen, 1968 In *SCHRYVE Agnès-décembre 2016*). Puis elle se teinte avec le temps du fait du de son contact avec les miels, les pollens et la propolis.



Figure 4: Glandes cirières de l'ouvrière et sécrétion des écailles [Label Abeille - Les dessous de la cire d'abeille - label-abeille.org].

Les ouvrières sont capables de produire de la cire dès le premier jour de leur vie mais c'est entre le 12^{ème} et 18^{ème} jour que les glandes cirières atteignent leur développement maximal. La synthèse de cire diminue ensuite considérablement avec l'âge (Bogdanov, 2009 in *SCHRYVE Agnès- décembre 2016*).

La récolte des écailles va se dérouler en plusieurs étapes. D'abord, l'ouvrière prélève l'écaille de cire à l'aide d'une patte postérieure ; l'écaille est alors fixée sur les poils de la patte et va être ensuite amenée jusqu'aux mandibules pour y être mastiquée pendant environ quatre minutes (Casteel, 1912 in *SCHRYVE Agnès- décembre 2016*).

Depuis des siècles, les scientifiques dans le monde ont été fascinés par la structure cellulaire hexagonale exceptionnelle du nid d'abeille. Cette caractéristique architecturale reflète un comportement de construction complexe des abeilles mellifères (Pirk, Hepburn, Radloff, and Tautz, 2004).

3 Les différents types de cires

On distingue différents types de cires dans la ruche (Schryve Agnès -16 décembre 2016):

- La cire de cadres qui constitue les rayons des cadres de bois. En fonction de sa localisation, on distingue la cire de cadres du corps de la cire de cadres des hausses (Fig. 5).



Figure 5: Cire de cadre de corps recouverte d'abeilles avec au centre de la cire d'opercules du couvain (©Florent Guillaud et Agnès Schryve)

- La cire d'opercule 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 remplies de miel (Fig. 5) de la cire d'opercules du corps qui sert à obturer les alvéoles contenant une larve (Fig. 6) ou des réserves de miel.



Figure 6: Cire de cadres de hausses (alvéoles en haut à gauche), et cire d'opercules permettant l'obturation des alvéoles de miel (au centre, de couleur blanche) (©Florent Guillaud et Agnès Schryve)

4 Les différents domaines d'utilisation de la cire

La cire d'abeille est un des produits de la ruche qui trouve son utilisation dans plus de 300 secteurs industriels. Les industries cosmétiques et pharmaceutiques sont les principaux utilisateurs, à raison de 70 % du commerce mondial (FAO, 2005).

La cire à usage apicole ne représente qu'une faible partie des volumes échangés mais elle prend une importance particulière en apiculture car c'est le support 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'elle doit être le plus solide possible.

La cire des abeilles est également caractérisée par plusieurs propriétés thérapeutiques d'un grand intérêt. Elle est particulièrement efficace pour guérir les ecchymoses, les inflammations et les brûlures.

4.1 La cire en apiculture

La Cire est un composant des rayons à miel. Cette substance qui a eu toute son importance dans la mythologie fait peu à peu place à la cire synthétique dans son usage industriel. En effet, sa production est soumise à plusieurs contraintes dont une température avoisinant les 33°C.

De grandes quantités de cire sont utilisées pour la fabrication des fondations cireuses des ruches (feuilles de cire gaufrées). Les abeilles n'acceptent pas les feuilles en paraffine seule, mais construisent sur des feuilles où la proportion en paraffine est basse. La

production de cire dans ces cas sera de 1 à 2 % uniquement du poids du miel (Haderbache, 2004)

4.2 La cire en médecine

En effet, la cire trouve aussi son utilité dans le secteur médical qui est très demandeur notamment en raison des capacités anti-inflammatoires de la cire d'abeilles. Récemment, des études ont montré l'efficacité antimicrobienne de la cire d'abeille contre le staphylocoque doré, la salmonelle, le *Candida albicans* et l'*Aspergillus niger*. Tous ces effets inhibiteurs sont améliorés en synergie avec d'autres produits naturels tels que le miel.

L'utilisation pharmaceutique de la cire d'abeille remonte à l'Égypte ancienne: signalée notamment par le Papyrus d'Ebers (1550 av. J.-C.), elle était le principal ingrédient entrant dans la préparation des crèmes et des onguents afin d'apaiser les douleurs articulaires.

Dans la Rome antique, de nombreux médecins appliquaient une crème dite «**cold cream**» à base d'huile d'olive, de cire d'abeille et d'eau de rose pour traiter les brûlures, plaies, coupures et fractures.

Le Madhuchishtha (cire d'abeille) en Inde est utilisé pour le soin des plaies d'abrasion ou même des brûlures. Il s'est avéré particulièrement efficace dans le traitement des craquelures du talon.

En dentisterie humaine, la cire est utilisée pour renforcer les bandages périodontaux et comme prothèse dentaire pour la réalisation d'empreintes et de moulages de dents.

4.3 La cire en cosmétique

Grâce à ses riches propriétés protectrices hydrophobes, la cire d'abeille est présente dans de nombreux produits cosmétiques et corporels.

Utilisée en cosmétique, elle permet d'épaissir et d'augmenter le pouvoir protecteur des baumes et autres crèmes. Sa teneur importante en **vitamine A** lui confère des propriétés hydratantes et protectrices.

Elle forme un film imperméable sur la peau qui la protège des agressions extérieures et du dessèchement. La cire d'abeille cosmétique biologique est particulièrement efficace pour adoucir, lisser, hydrater la peau.

Même les peaux grasses peuvent en bénéficier car elle n'obstrue pas les pores de la peau. La cire fonctionne donc comme une deuxième peau et vient renforcer la barrière protectrice naturelle de l'épiderme, le sébum.

La cire d'abeille est l'un des composants de la première crème cosmétique, conçue par Galien, grand médecin Grec en 150 av. J.-C., à base de cire d'abeille, d'huile d'olive, émulsionnée avec de l'eau.

La cire entre aussi dans la composition de nombreux produits d'entretien ménager, spécialement pour la boiserie et le cuir et, grâce à sa malléabilité, elle sert aussi à fabriquer des moules et des bougies.

5 Paramètres régissant la production de cire

La production de cire n'est pas continue, elle dépend de nombreux facteurs qui doivent être réunis pour le déclenchement de sa sécrétion.

5.1 La nourriture de l'abeille

Il est évident que la production de cire dépend de l'alimentation, mais jusqu'à présent on n'a pas encore fixé la quantité réelle de miel ou de sirop de sucre nécessaires pour produire un poids donné de cire. Les évaluations varient considérablement de 10, 20, et même de 25 kg. D'après les plus récentes expériences tentées à ce sujet, il faudrait environ 7 à 8 kg de miel pour la sécrétion d'un kg de cire.

Pour certains auteurs, cette alimentation exclusive (miel ou sirop de sucre) n'est pas la plus favorable. En effet, Freudenstein (1960), affirme que les abeilles nourries sans pollen depuis la naissance construisent moins que celles qui en ont reçu, leurs glandes cirières sont d'ailleurs moins développées. À ce sujet Tarnov (1968), indique qu'au printemps lors du maximum de la production de cire, le corps cirier perd 20 % de ses protéines et celui des nourrices seulement 4 %, d'où sa conclusion qui rejoint celle de Freudenstein et qui note l'importance de l'alimentation protéique pour la construction.

Le rôle important du pollen s'explique par sa richesse en matière azotée, qui selon Viallon (1947), intervient dans l'alimentation de l'abeille cirière pour subvenir à la régénération des forces et palier à l'usure des organes de l'insecte pendant le travail. Selon le même

auteur, l'abeille a besoin de 40 mg de pollen pour sécréter 1 g de cire (Bourfis et ferhoum, 2006).

5.2 La température

Au niveau des grappes des cirières, la température est située entre 33° et 36°C. Aucune sécrétion n'est possible s'il fait froid. Brunner (1984), juge qu'à une température supérieure à 36°C la sécrétion se ralentit, la cire est trop molle et se travaille mal (Bourfis et Ferhoum, 2006)

5.3 Age des abeilles

Seules les abeilles ouvrières âgées de 12 à 18 jours sont aptes à la sécrétion de la cire. C'est une fonction qui se développe à partir de la naissance, ensuite elle diminue progressivement, pour complètement s'arrêter, vers la décrépitude de sa vie. Le maximum de l'activité construction correspond au développement maximum des glandes cirières.

Par ailleurs les observations de Roesch (1925) ont tout d'abord permis de conclure à une relation étroite entre l'activité des ouvrières et leur âge ensuite il s'est rendu compte qu'elle n'était pas si étroitement liée à l'âge (Bourfis et Ferhoum, 2006).



Figure 7 : Abeille ouvrière [Abeilles à miel api-douceur.com].

5.4 Le nombre d'abeilles

Indépendamment des autres fonctions, la fonction de construction et d'étirage est prédominante, elles dépendent du nombre d'abeilles. Lorsque le nombre d'abeille est inférieur à 25, aucun étirage n'apparaît, entre 26 et 50 abeilles et en présence d'une reine féconde, il y a un léger étirage et une construction douteuse. De 51 jusqu'à 900 abeilles et plus, il y a construction et étirage (Bourfis et Ferhoum, 2006)

5.5 La ponte

Les abeilles bâtissent des rayons non seulement pour assurer le dépôt de leurs provisions, mais aussi pour former des berceaux à la progéniture de la reine. Steiner (1968), précise que le rythme de constructions suit celui de la ponte. C'est pour cette raison qu'un essaim logé dans une ruche vide entreprend une construction rapide, surtout si la reine est féconde, cela s'explique par la nécessité chez l'essaim d'avoir de nouvelles bâtisses pour déposer les œufs, le miel, le pollen qui détermine l'apparition de l'activité « bâtisseuses » (Bourfis et Ferhoum, 2006).

5.6 Les besoins de la colonie

Les besoins de la ruche en cire conditionnent la production de cire. En effet Orosipal (1968), montra que les possibilités de construire avaient une influence directe sur l'activité de production. Dans une ruche où les abeilles peuvent bâtir des rayons, 66 % des insectes portent des écailles de cire, dans le cas contraire, seulement 53 % des insectes montrent des écailles de cire sur leurs abdomens. Meryeret Ulriche (1968), indiquent que les besoins de la colonie déterminent l'âge du début de la construction. Ils affirment que les abeilles de 3 à 9 jours ne font qu'operculer le couvain en empruntant de la cire aux rayons déjà édifiés, alors que celles de plus de 10 jours effectuent la véritable construction, celle de rayons. Hoffman et Meyer (1968), précisent que les besoins de la colonie règlent la production et la taille des glandes cirières (Bourfis et Ferhoum, 2006).

5.7 La présence d'une reine et son état physiologique

L'origine des fluctuations de la construction des cellules est due à l'état physiologique de la reine. Les abeilles ne travaillent qu'en présence d'une reine et mesurent leur travail sur sa fécondité.

On constate que la construction se ralentie ou s'arrête en présence d'une vieille reine ou d'une reine non féconde. Alors qu'un simple changement de reine déclenche parfois l'édification d'alvéoles dans les heures qui suivent son acceptation.

5.8 La saison

Le travail de la cire est fonction des saisons, en effet, pendant le printemps où la température est encore froide, le travail de cire est très réduit, les jeunes cirières sont assez rares, la ponte est relativement restreinte et la miellée est faible.

Au début de l'été, où la température et la sécrétion nectarifère sont au maximum, la synthèse de la cire est culminante, la population est forte, la ponte est considérable. A cette période une colonie d'abeille peut fournir 2 à 3 kg de cire et plus.

Cependant en hiver, on peut trouver quelques écailles de cire, cela est dû aux abeilles qui ont accédé directement aux provisions et se sont trouvées assez longtemps au centre de la ruche, où la chaleur est assez élevée (Bourfis et Ferhoum, 2006).

6 Technologie de la cire d'abeilles

La cire peut être obtenue à partir de deux sources, les vieux rayons contenant de la cire propolisée, et les opercules, qui n'ont été en contact qu'avec du miel. En règle générale, seule la cire d'opercule, plus pure, est réservée à l'usage médical et cosmétique (Domerego et al., 2009 in Gharbi M., 2011). Il existe plusieurs techniques de séparation du miel et de la cire pour les opercules (Apimondia, 2001 in Gharbi M., 2011).

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

- 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.

Cette cire est purifiée grâce à un cérificateur solaire, ou à 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 (Domerego et al., 2009 in Gharbi M., 2011).

6.1 Collecte de la cire d'abeille

La cire d'abeille est collectée à partir des cadres bâtis des ruches d'apiculteurs lors de l'extraction du miel, cette cire est de très haute qualité et est très claire. Les vieux cadres donnent une plus petite proportion de cire et de moindre qualité. Les parties cireuses sur les parois de la ruche ainsi que sur le fond sont très riches en propolis et c'est pour cela qu'il ne faut pas les mélanger avec la cire de haute qualité.

Toutes les pièces de la cire sont lavées pour éliminer le miel et les débris en les plongeant dans de l'eau pendant plusieurs heures. Le premier lavage se fait par une petite quantité d'eau qui sera destinée plus tard pour l'industrie de la bière ou pour l'alimentation des abeilles elles-mêmes (quand il n'y pas de maladies infectieuses).

Il existe plusieurs méthodes de raffinage de la cire telles que:

- la fusion par le soleil;
- la fusion dans l'eau;
- la fusion par la vapeur dans des presses;

A une température supérieure à 85°C et en contact de récipients en cuivre ou en acier la cire d'abeille se décolore. Les résidus du raffinage de la cire seront assez riches en protéines (22 %) et seront utilisés pour une partie dans l'alimentation animale (Gharbi M., 2011).

6.2 Récupération de la cire

Il faut distinguer la cire d'opercule de la cire de cadre. Pour la cire d'opercule, il existe une étape de désoperculassions. Celle-ci consiste à retirer les opercules des cadres des hausses lors de l'extraction du miel.

Elle peut être réalisée à la main avec un couteau à désoperculer (Fig. 5) ou grâce à une machine à désoperculer automatisée. Pour 100 kg de miel operculé produit, on récupère, selon les auteurs, 1,5 à 1,6 kg de cire d'opercules (Bruneau, 2004) ; Pour la cire de cadre, les feuilles peuvent être découpées et retirées des cadres avant d'être fondues ou laissées sur le cadre. Cela dépend du procédé utilisé pour faire fondre la cire.



Figure 8: Désoperculation manuelle de la cire d'opercules d'une hausse à l'aide d'un couteau (©Alexa Brunet)

Lors de la désoperculation, une petite quantité de miel reste collée à la cire d'opercules et est entraînée avec celle-ci. Il est plus rentable alors d'extraire le miel résiduel de la cire d'opercules.

Les Différentes techniques utilisées se résument comme suit:

- **L'égouttage** sur un tamis ou sur un bac à désoperculer équipé d'une grille filtrante : le tamis ou la grille retient les opercules et laisse passer le miel.
- **Le pressage** : cette technique peut être utilisée en ayant recours à un presseur à fruits. Elle a l'avantage de pouvoir récupérer le miel encore retenu par les opercules
- **La centrifugation** : le produit de désoperculation est placé dans un sac en toile de nylon puis déposé dans la cage rotative de la centrifugeuse.

6.3 Extraction de la cire

Cette étape concerne la cire de cadres et d'opercules. La fonte permet l'extraction de la cire et l'élimination de certaines impuretés telles que les restes de cocons, d'abeilles, etc. qui peuvent être présents. Différentes techniques peuvent être utilisées.

6.3.1 Procédés d'extractions

Nombreux sont les procédés d'extraction de la cire d'abeille, on connaît :

6.3.1.1 La méthode du Cérificateur solaire

Le cérificateur solaire est un appareil servant à tamiser et à recueillir la cire des rayons. Il utilise la chaleur du soleil pour faire fondre la cire. Celle-ci s'écoule à l'extérieur, tandis que, les déchets sont retenus par un grillage à maille fine. Son emploi est limité aux mois chauds de l'année. Le cérificateur solaire permet d'obtenir de la cire de bonne qualité, mais son rendement est faible et n'atteint que 65 % dans le cas de traitement des brèches. La fonte par la chaleur solaire permet d'éclaircir la cire (Bogdanov, 2009).

6.3.1.2 Le Procédé de sac

Les rayons à fondre sont réunis dans un sac de grosse toile. Ce sac est lesté avec des poids et placé au fond d'une marmite étamée remplie d'eau. Une fois la cire fondue, elle passe à travers le sac et remonte à la surface car la densité de la cire est plus faible que celle de l'eau. Après refroidissement, la cire se solidifie et est récupérée. Le sac retient les débris initialement présents dans la cire.

6.3.1.3 La méthode de la Chaudière à cire

L'extraction se fait à la vapeur, la chaudière est constituée de deux cuves superposées. La cuve du dessus reçoit les cadres de cire à fondre et/ou les cires d'opercules. La cuve du dessous contient de l'eau qui est portée à ébullition. La chaudière étant fermée par un

couvercle, la vapeur d'eau va permettre de fondre la cire qui va s'écouler vers l'extérieur par un tuyau. Un deuxième filtre est placé au niveau du tuyau de sortie de la cire.

6.3.1.4 La méthode de la Chaudière presse

C'est une amélioration de la chaudière à cire car elle combine l'action de la vapeur à celle de la pression.

6.3.1.5 La méthode de la Chaudière beaux

Cette chaudière n'utilise pas la pression mais des ailettes de métal qui divisent les brèches en particules très petites et facilite ainsi l'extraction de la cire.

6.3.1.6 La méthode de la presse à cire

Elle permet l'extraction de la cire en alliant la chaleur à la pression

Les taux de pertes en matière d'extraction varient d'un extracteur à un autre comme il est démontré dans le tableau suivant :

Tableau 1: Pourcentage de Pertes en cire pour les différents systèmes proposés pour l'extraction (Gharbi M., 2011)

Nom de l'appareil	% de pertes
▪ Cérficateur solaire	35
▪ Procédé de sac	30
▪ Chaudière à cire	16- 20
▪ Chaudière presse	15
▪ Chaudière beaux	15
▪ Presse à cire	10

6.3.2 La purification (blanchiment)

Après extraction, et suite à une demande d'un produit pur, les cires obtenues sont soumises à un procédé de blanchiment, soit naturel par l'exposition au soleil, soit chimique par action de divers agents.

6.3.2.1 Le blanchiment au soleil

Le blanchiment s'effectue par l'action des rayons ultraviolets du soleil. Le processus peut nécessiter une trentaine de jours.

6.3.2.2 *Blanchiment chimique*

S'effectue par l'action des agents oxydants (l'eau oxygénée, l'acide sulfurique, le peroxyde de sodium, etc.) qui se trouvent mélangés à la cire fondue pendant une douzaine d'heures, puis neutralisés et éliminés.

6.3.3 **Conservation de la cire**

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

- **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 un abri.

7 **La cire d'abeille en Algérie**

Nous donnerons, ci-après tableau 2, les importations de cire d'abeille durant les 20 dernières années. Ces cires proviennent de différents pays notamment : la France, l'Italie, l'Egypte, la Chine, le Japon, les Emirats Arabes Unies, le Maroc, la Syrie. Dans notre pays la cire d'abeille est classée sous le libellé « autres » avec les cires d'autres insectes et le spermaceti, elle ne possède donc pas, une position tarifaire à part.

En l'an 2000, 1Kg de cire valait 21,3 Dollars américains, l'équivalent de 1.605,7 DA. Durant la dernière décennie, le marché de la cire a connu beaucoup de perturbations, eu égard à la restructuration du secteur agricole, et à la dévaluation du Dinars ce qui a provoqué une pénurie de cire sur le marché et une augmentation des prix.

Aujourd'hui le kilogramme de cire brute coute entre 700 et 800 DA, et celui de cire gaufrée entre 1300 et 1500 DA au niveau des coopératives apicoles.

Tableau 2: Quantité de cire importée par l'Algérie de 1980 à 2018 (Ministère de l'agriculture, Algérie)

Année	Quantité en kg	Prix en USD	Prix en DA
1980	1.500	31.950	2.408.550
1981	40.964	872.533.2	65.775.894
1982	40.193	856.110.9	64.537.900
1983	210	4.473	337.197
1984	26.500	564.450	42.551.050
1985	15.500	330.150	24.888.350
1986	37.055	789.271.5	59.499.213
1987	42.506	905.377.8	68.251.884
1988	36.921	786.417.3	59.284.049
1989	73.300	1.561.290	117.697.810
1990	18.770	399.801	30.138.989
1991	170.050	3.622.065	273.049.280
-	-	-	-
1998	12.264	261.223.2	19.692.304
1999	70.795	1.507.933.5	113.675.531.5
2000	6.842	145.734.6	10.986.199
-	-	-	-
2012	207.541		
2013	365.119		
2014	428.025		
2015	295.357		
2016	125		
2017	84 580		
2018	21 525		

8 Propriétés de la cire

Les propriétés de la cire d'abeille sont directement liées à ses qualités physiques et à sa composition chimique. Ces propriétés lui confèrent des vertus thérapeutiques et une importante place tant en médecine, en médecine vétérinaire qu'en cosmétologie. Les propriétés physiques et chimiques seront résumées succinctement, en expliquant l'intérêt de l'utilisation de ce produit de la ruche dans un grand nombre de préparations.

8.1 Propriétés biologiques

Les travaux de Pierre Lavis et de Michel Gonnet (2003) ont montré que la cire avait une action sur l'inhibition de certains germes. En effet, son action est importante sur *Bacillus subtilis*, *Proteus vulgarie*, *Bacillus allie*, l'activité est plus intense sur *Proteus vulgarie* dans la cire vierge.

Il est important de signaler qu'elle n'a aucune action antifongique, *Aspergillus flavus* est capable d'utiliser la cire d'abeille comme source de carbone.

8.2 Caractéristiques sensorielles

La cire d'abeille peut être définie aussi par ses caractéristiques sensorielles, telle que :

8.2.1 La coloration

La coloration de la cire peut se modifier en vieillissant; c'est ainsi que la cire « vierge » est blanche. Elle brunit rapidement en vieillissant au point de devenir presque noire. Cette coloration est provoquée par diverses substances qui se déposent sur les rayons.

Des pigments donnent habituellement à la cire des teintes allant du jaune paille au marron en passant par l'orange et le rouge. Cette coloration n'altère en rien la qualité de la cire et toute opération de blanchiment (à l'ozone, à l'acide sulfurique, à l'eau oxygénée, etc.), si souvent préconisée autrefois, est parfaitement inutile et est même dangereuse et à déconseiller (*Schryve Agnès- décembre 2016*).

8.2.2 La consistance

La cire d'abeille se présente comme un corps solide à la température ordinaire, cassante à basse température < 18°C mais devenant rapidement plastique aux environs de 35 à 40°C. Son point de fusion se situe aux environs de 65°C. Elle prend feu d'elle-même à partir de 145°C. Sa densité est d'environ 0,95.

8.2.3 L'odeur

La cire d'abeille présente une odeur typique tares aromatique et qui peut cependant varier considérablement, outre les arômes caractéristiques de la cire, elle contient des arômes du miel, de la propolis et du pollen.

Toutes ces caractéristiques sensorielles et physico-chimiques sont publiées dans les pharmacopées par un comité d'experts (FAO/OMS) travaillant sur les additifs alimentaires. Voir tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques sensorielles et physico-chimiques de la cire d'abeille (Bogdanov 2004 ; JECFA 2005 ; Pharmacopée Européenne 2005 in SCHRYVE Agnès- décembre 2016.)

PARAMETRES	PROPRIETES RETENUES
CARACTÉRISTIQUES SENSORIELLES	
▪ Couleur	Jaune clair à jaune brun
▪ Odeur	Similaire à celle du miel
▪ Consistance	Corps solide à température ambiante, se ramollit 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, le chloroforme, l'acétone et le benzène
▪ Indice de réfraction (à 75°C)	1,440 – 1,445
▪ Indice d'acide	18 - 23
▪ Indice d'ester	70 - 90
▪ Ration esters/acides	3,3 – 4,3 pour la cire européenne 8 – 9 pour la cire asiatique
▪ Indice de saponification	87 – 104
▪ Teneur en hydrocarbures (estimé par gravimétrie)	< 14,5 % pour <i>Apis mellifera</i> <13,8 % pour les espèces africaines

8.3 Propriétés physique et indices des graisses (Bernal et al., 2005)

La composition des cires est fonction des saisons et des traitements qu'elle subit, les propriétés physiques ainsi que les indices des graisses de celles-ci ne sont pas des chiffres simples et fixes mais plutôt des intervalles de valeurs.

8.3.1 Paramètres physiques

Ils se résument aux propriétés tactiles, point de fusion, masse volumique, dureté, plasticité et indice de réfraction.

8.3.1.1 La densité (D) à 20°C

La cire pure d'abeille à une densité comprise entre 0,959 et 0,970, elle est donc moins dense que l'eau et doit y flotter lorsqu'elle est pure.

8.3.1.2 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 doit 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.

8.3.1.3 *La dureté*

La dureté est généralement définie comme résistance d'un matériau à la pénétration d'un corps plus dur. La dureté ne peut être mesurée directement, mais elle est obtenue à partir de grandeurs primaires (force d'essai, pénétration et surface de l'empreinte).

La détermination de valeurs reproductibles et comparables s'appuie sur des conditions définies (formes et dimensions du pénétrateur ou forces appliquées sur le pénétrateur). Le choix de la méthode d'essai dépend ensuite des conditions. La détermination de la dureté d'une cire d'abeille renseigne sur la pureté de cette dernière, l'addition de matières étrangères ayant une dureté différente doit agir directement sur le produit.

8.3.1.4 *La plasticité*

La plasticité est la faculté d'un matériau à se déformer de façon permanente sous l'action d'une contrainte. Une déformation plastique n'est pas forcément homogène, mais elle est toujours irréversible.

8.3.1.5 *La 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 et 970 kg/m³ à 15°C (moyenne:953 kg/m³).

8.3.2 **Propriétés chimiques**

La cire d'abeille appartient à une vaste famille chimique celle des cires, qui sont des corps gras, des lipides d'origines diverses : animales, végétales ou minérales.

Toutes les cires ont des propriétés chimiques voisines. Il n'entre dans leur composition que du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène.

Pour faire un accord entre la composition de la cire et ses propriétés, il est impératif de séparer d'abord les différentes classes de composants non hydrolysée et procéder par la suite à l'analyse des produits d'hydrolyse de chaque classe.

Chimiquement, la cire d'abeille est un mélange lipidique complexe pouvant contenir plus de 300 composés. On y retrouve essentiellement des mono-esters, des hydrocarbonés, des esters, des acides et des alcools (Tableau 4).

Tableau 4: Composition détaillée de la cire d'abeille (Tulloch, 1980) in *SCHRYVE* Agnès-décembre 2016.

Nombre de composés présents dans la fraction			
Composés	Fraction de chaque composé dans la composition totale (en %)	Composants dont la teneur est supérieure à 1%	Composants dont la teneur est inférieure à 1%
Hydrocarbones	14	10	66
Monoesters	35	10	10
Diesters	14	6	24
Triesters	3	5	20
Hydroxy monoesters	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

La composition chimique de la cire varie très légèrement en fonction de la région géographique de la colonie (Bruneau, 2004). C'est un produit d'origine uniquement animale pouvant contenir jusqu'à 6 % de propolis.

Le fractionnement de la cire d'abeille en chromatographie sur colonne et sur couche mince nous permet d'identifier les classes suivantes :

8.3.2.1 *La fraction des 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 :

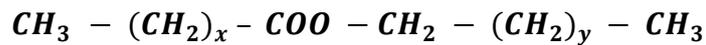
- Les hydrocarbures saturés étant des C23 à C31 avec un maximum de C27.
- Les hydrocarbures insaturés étant des C29 à C35 avec un maximum de C33.

Tous ces composés sont aliphatiques, et la double liaison a une configuration *Cis* et est en position 10,11. Mais cela n'exclut pas qu'il a été détecté de faibles quantités de composés *Trans* ou ramifiés.

8.3.2.2 La fraction ester

Après l'élution des hydrocarbures, les mono-esters sont élués suivis de di-ester et de tri-esters, ensuite un mélange complexe d'hydroxy-esters qui seront fractionnés par la suite et donneront naissance à deux fractions et des fois plus.

- *Les mono-esters ont en général la structure suivante :*



x : surtout égal à 14.

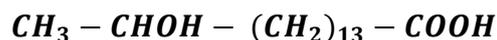
y : variant entre 20 et 30.

C'est des esters en C40-C50, majoritairement des palmitates d'alcools supérieurs entre C24 et C32, mais 10 % des acides obtenus par hydrolyse représentent l'acide oléique.

Les mono-esters sont composés de 85 % d'ester saturés et de 15 % de mono-insaturés, et tout comme les hydrocarbures elles ont deux compositions différentes, la fraction insaturée est représentée surtout par des C48-C50 avec une majorité d'oléates d'alcool en C30 et C32, cela n'exclut pas l'existence de combinaisons inhabituelles telles que ces 15 % de la fraction insaturée qui sont composés de palmitates d'alcools insaturés en C 32 et C34.

Les di-esters : Ce sont des composés en C 56 -C 66 dont l'hydrolyse donne des hydroxy-acides et des diols (5/1) en plus des acides et alcools, l'analyse par CPG nous donne les informations suivantes :

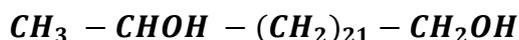
- L'acide oléique représente 10 % des acides.
- Les di-esters sont aussi répartis sur deux classes, les saturés (80 %) et les insaturés (20 %).
- L'hydroxy-acide le plus présent étant le 15-hydroxypalmitique acide.



Cette molécule contient un carbone asymétrique et peut exister sous deux formes optiquement actives D ou L (mélange racémique).

Le 14-hydroxypalmitique acide est présent à 13 %, le 16-hydroxyoléique acide à 3 %, le 17-hydroxyoléique acide à 4%, le 19-hydroxyeicosanoïque acide à 2 % et le 23-hydroxytétracosanoïque acide à 3 %.

Les diols sont des C24 –C32 α , ω -1 alcools, c'est à dire qu'ils contiennent une fonction alcool primaire et une autre secondaire sur l'avant dernier carbone comme pour l'hydroxyacides, le diol le plus présent étant le C24.



Des quantités mineures de C24-C28 α , ω -x alcools ont été trouvées sous forme de mélange d'isomères racémiques. Après le détail des produits d'hydrolyse des di-esters, on leur propose les formes suivantes :

- **Première forme** : C'est la combinaison d'un acide, d'un hydroxyacide et d'un alcool.
- **Deuxième forme** : C'est la combinaison d'un acide, d'un diol et d'un acide.

Le ratio de la première forme par rapport à la deuxième est de 4/1.

- **Les tri-esters**: ont des structures similaires aux di-esters à la différence qu'ils ont deux unités d'hydroxy-acides ou d'un hydroxy-acide et un diol au milieu de la molécule.
- **Les hydroxyesters**: il en existe deux types, les hydroxy-monoesters et les hydroxy-polyesters.
- **Les hydroxy-monoesters**: peuvent contenir de 40 à 50 carbones et sont fait ainsi :
 - La combinaison d'un hydroxy-acide et d'un alcool
 - La combinaison d'un diol et d'un acide
- **Les hydroxy-polyesters**: sont plus complexes mais ils sont présumés contenir des chaînes d'hydroxy-acide. Des structures contenant des diols ne sont pas impossibles.
- **Les polyesters**: comme les penta et hexa esters sont aussi présents mais ne peuvent être séparés des hydroxy-esters par chromatographie.
- **Les esters acides**: sont présents en faible quantité, on identifie parmi ceux-ci des acides de mono et de polyesters.
- **Les mono-esters acides** contiennent des composés en C32–C44 et sont en fait des hydroxy-acides (C24–C26) estérifiés par l'acide palmitique. Les autres acides qui peuvent substituer le palmitique sont C22-C36. Les acides C16, C18 et C20 sont complètement absents dans les polyesters acides.

8.3.2.3 Les acides gras estérifiés

Les composants principaux sont l'acide palmitique, palmitoléique, hydroxy-palmitique et oléique.

8.3.2.4 Les acides gras libres

Ce sont des C23, C26... C36 avec un maximum de C24.

8.3.2.5 Les alcools

Ceux sont souvent des alcools primaires possédant de 16 à 32 atomes de carbone, parmi les alcools aliphatiques, les plus importants pondéralement sont les alcools en C24, C26, C30 et C32. Pour les alcools cycliques ça sera le cholestérol et stérols des cires végétales (le Lanostérol, le β sitostérol, etc.).

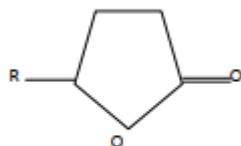
Tous les composés précédemment détaillés ne représentent que 56 % de la cire, les 44 % restants sont les composés dits mineurs.

8.3.2.6 La fraction mineure

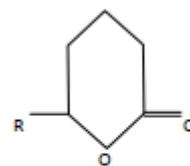
Celle-ci est constituée par des stérols (cholestérol et ergostérols) sous forme d'esters, de sterpénoïdes et phéromones d'abeilles (géraniol, fernesol).

Les composés responsables de l'arôme spécifique de la cire sont estimés à 48 composés détectés et identifiés par CG-MS, ces molécules volatiles responsables de l'odeur de la cire sont des aldéhydes en C8, C9 et C10, le furfural, le Benzaldéhyde, des lactones (myristo et palmito-lactones). Le taux de ces composés fluctue considérablement selon la variété d'*Apis mellifica*.

- **Les lactones** : Ce sont des esters cycliques résultant de l'estérification d'un hydroxyle porté par la chaîne carbonée d'un hydroxy-acide. Deux types de lactones sont présents dans les aliments (γ et δ lactones) (Haderbache, 2004).

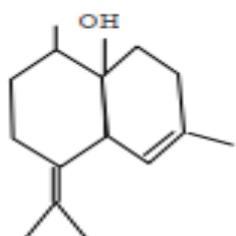


γ -lactones

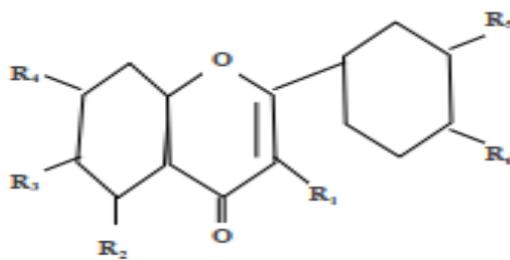


δ -lactones

- **Les flavonoïdes :** Ce sont des composés terpéniques ayant une action anti-inflammatoire et sont responsables de la couleur et de la saveur de la cire d'abeille. Les flavanols et flavones ont une action décongestionnante et tonique capillaire.



B-bisabolol



flavones

- **Les terpènes :** Dans cette classe existe les rétinoles (vitamine A), les phytols (vitamine E), les carotènes, les lycopènes, et les xanthophyles responsables de la coloration des cires et qui peut aller du jaune au rouge parfois.
- **Les phéromones :** Ce sont des substances que les abeilles sécrètent pour pouvoir communiquer entre elles, et de nature chimique très diverses.

La fraction mineure représente 44 % de la cire, les 56 % restant sont les composés majeurs.

Remarque :

Cette grande diversité de composition est probablement la raison principale de la plasticité et du haut point de fusion de la cire d'abeille, mais il existe d'autres facteurs contribuant à donner à celle-ci ses propriétés si distinguées et qui sont :

- La présence d'hydroxy-composés avec le groupement hydroxyl sur l'avant dernier carbone.
- La présence d'un pourcentage significatif de dérivés insaturés de l'acide oléique.
- La présence du mélange de composés racémiques et optiquement actifs. Tous ces facteurs ensemble élèvent le point de fusion de 10 à 20°C.

La composition des fractions majeures est résumée dans les deux tableaux qui suivent :

Tableau 5: Composition de la cire d'abeille raffinée (Haderbache, 2004)

Constituant sur brut	Valeur caractéristique	Fourchette	Constituant après saponification	Valeur caractéristique	Fourchette
Acides libres	13	8 – 16	Acides gras	33	23 – 37
Alcools libres	1	0 – 2	Hydroxy acides	13	5 – 17
Esters totaux: dont:	71	68 – 80	Alcools gras	31	30 – 35
Monoesters	44	23 - 57	Diols	3	1 – 4
Hydroxyesters	12	8-24	Stérols	1	0 - 2
Di et triesters	14	10 – 16			
Esters de stérols	1	1 – 2			
Hydrocarbures	13	10 – 17		13	
Lactones, flavones, terpènes, phéromones	1	0 – 2	Lactones, flavones, terpènes, phéromones	1	0 – 2
Eau et impuretés (pollen, propolis, pigments)	1	1 - 4	Eau et impuretés (pollen, propolis, pigments)	1	1 - 4

Tableau 6: Composition d'une cire d'abeille raffinée

(Nature de la Chaîne hydrocarbonée en % de chaque constituant) (Haderbache, 2004)

Chaîne	Hydrocarbures	AGL	AGE	H.A.T	Alcools L	ALE	Diols totaux	Mono esters 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	60-72	-				
C17 :0	-	-	t	0-1	-				
C18 :0	-	0-3	1-2	4-10	-				
C18 :1	-	0-3	7-12	4-10	-				
C19 :0	-	-	-	-	-				
C20 :0	0-1	0-1	0-1	0-4	-				
C20 :1	-	0-1	0-1	0-4	-				
C21 :0	-	t	-	-	-				
C22 :0	0-1	2-4	t	2-10	t				
C23 :0	t	0-1	-	t	-				
C24 :0	2-4	28-45	0-2	3-8	0-25				
C25 :0	t	0-1	-	t	-				
C26 :0	6-8	10-15	0-1	4-9	0-5				
C27 :0	0-1	-	-	t	-				
C28 :0	24-32	10-14	0-1	1-2	0-5				
C29 :0	0-1	-	-	t	-				
C29 :1	16-19	-	-	t	-				
C30 :0	t	8-14	0-1	0-1	40-90				
C31 :0	0-1	-	-	-	-				
C31 :1	13 – 19	-	-	-	-				
C32 :0	4 – 6	7-13	0-1	-	10-30				
C33 :0	Tt4 – 8	-	-	-	-				
C33 :1	10 – 15	-	-	-	-				
C34 :0	t	8-16	0-1	-	0-5				
C35 :0	1 – 2	-	-	-	-				
C35 :1	t	-	-	-	-				
C36 :0	-	1- 6	t	-	-				
C38 :0	-	t	-	-	-				
C40 T								12-19	12
C42 T								9-16	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 : acides gras libres.

AGE : acides gras estérifiés.

HAT: hydroxyacides totaux.

Alcools L : alcools libres.

ALE : alcools estérifiés

t : traces

9 INTRODUCTION

Aujourd'hui la filière apicole est de plus en plus exposée aux fraudes, entre 2016 et 2017 des enquêtes menées en France et en Europe ont montré de nombreuses pratiques frauduleuses : des pratiques commerciales trompeuses, la falsification de produits agricoles ou encore la tromperie sur la nature et les qualités substantielles.

En effet, les apiculteurs recyclent les cires d'opercule, une ressource de grande qualité, lors de la récolte de miel en les transformant en cire gaufrée afin de faciliter la conduite des colonies. Or, la production de cire est directement liée à la production de miel, celle-ci étant en régression la disponibilité en cire est plus contrainte, obligeant le recours aux importations, augmentant ainsi l'exposition au risque de fraudes.

Ainsi, l'adulteration de la cire d'abeille est un problème bien connu résultant des différences de prix de la vraie cire d'abeille et d'autres produits similaires, tels que la paraffine ou la stéarine.

Le prix moyen de la véritable cire d'abeille peut même être deux fois plus élevé que celui de la paraffine. De plus, pour l'adulteration de la cire d'abeille, des graisses animales (suif), de la cérésine, des cires minérales ou végétales sont utilisées (Bernal et al., 2005; Jimenez et al., 2009; Was et al., 2016).

L'ajout de substances étrangères affecte non seulement la qualité de la cire, mais également les propriétés des nids produit à partir de cette matière première. Certaines propriétés de la cire utilisée pour la production de la cire gaufrée peuvent influencer l'acceptation et l'utilisation par les abeilles (Bernal et al., 2005).

Les cires impures diffèrent de la vraie cire d'abeille non seulement par leurs propriétés physiques mais surtout par leur composition chimique.

10 L'ADULTERATION

La cire d'abeille est produite sous forme d'écailles par les abeilles cirières lorsque la colonie installe ou agrandit son nid. Ses propriétés plastiques lui permettent par la suite d'être recyclée ou stockée selon les besoins des abeilles qui opèrent des modifications

permanentes de l'architecture et de l'utilisation des rayons (lors de l'operculation du miel par exemple). 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.

La cire pourrait avoir un effet nocif sur les colonies d'abeilles développant des troubles du développement du couvain et présenter une augmentation des taux de mortalité due à l'exposition (Wallner, 2005).

Cependant, certaines études ne confirment pas cette théorie (Semkiw & Skubida, 2013), néanmoins, il faut noter que la question cruciale pourrait être le type d'adultérant et son contenu quantitatif.

Il a été constaté que l'ajout de substances telles que la paraffine entraînait une augmentation des hydrocarbures à chaîne régulière au détriment des acides gras et des alcools gras (Jimenez et al., 2009; Was et al., 2015). Par conséquent, l'adultération de la cire d'abeille constitue une fraude.

Les produits apicoles tels que le miel ou la cire peuvent subir des pratiques d'adultération qui utilisent des sous-produits de la production industrielle ou des matières premières à faible coût. Cette adultération se fait par d'autres cires d'origine végétale, animale ou industrielle.

Parmi les cires d'origine végétale, on trouve la cire «carnauba» provenant d'un arbre brésilien, le «jojoba» ou encore l'ouricuri d'Amérique tropicale. Parmi les cires animales, on trouve du suif de bœuf.

Les cires industrielles ajoutées sont la paraffine ou la cire microcristalline. Une étude menée en Espagne a montré que plus de 30 % des cires commerciales analysées étaient adultérées par de la paraffine. Les teneurs retrouvées variaient de 5 à 30 % (Serra Bonvehi et Orantes Bermejo 2012).

Enfin, l'ajout d'agents permettant de blanchir la cire peut également être considéré comme adultération. Il peut s'agir d'acides tels que l'acide oxalique ou l'acide stéarique, du permanganate de potassium ou du peroxyde d'hydrogène (Bogdanov 2009a). Ces produits

permettent d'éclaircir la cire et donnent alors l'impression d'avoir une cire de meilleure qualité.

10.1 Définition de l'adultération de la cire d'abeille

L'adultération des cires correspond à la dégradation de la cire d'abeille pure en y mêlant une ou plusieurs substances étrangères de moindre qualité.

L'objectif de ces méthodes est d'augmenter les quantités de cires vendues à moindre coût (pour le fabricant) mais aussi parfois de faciliter le travail de gaufrage. Il s'agit souvent de cires d'importation dont les «recettes» peuvent varier. Elle peut être adultérée par :

- Adjonction d'agents de coupage comme la paraffine ou des graisses animales et végétales.
- Ajout de matière organique (ajout de stéarine, c'est le problème le plus «médiatisé» mais qui ne concerne pas tous les cas d'adultération).
- Ajout de molécule de synthèse (des molécules que nous ne connaissons pas, ce qui complexifie la recherche des causes).

10.2 Impacts de la cire adultérée ou contaminée sur la santé des abeilles

L'adultération de la cire d'abeilles par des cires minérales, végétales ou des graisses animales est parfois à l'origine de problèmes sanitaires sur les colonies d'abeilles dont les conséquences peuvent être économiquement préjudiciables pour les exploitations apicoles (perte de cheptel, sous-production d'essaims et de miel).

La cire peut véhiculer des agents biologiques tels que des bactéries (spores de loque américaine ou européenne) ou des parasites (spores de Nosema par exemple). L'introduction dans les ruches de feuilles de cire contaminées peut être responsable de la diffusion d'épizooties telles que la loque américaine, entraînant ainsi des conséquences sanitaires et économiques importantes pour l'apiculteur et parfois pour l'ensemble de la filière apicole.

Par sa nature lipophile, la cire peut amasser également des acaricides, des pesticides et d'autres contaminants apicoles ou environnementaux. Ces molécules sont stables dans la cire et on retrouve encore aujourd'hui dans celle-ci du coumaphos dont l'utilisation est pourtant interdite depuis 2002.

Des études ont montré qu'il existe 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 des cires d'opercules.

Les symptômes liés à l'utilisation de cire adultérée varient en fonction des substances ajoutées dans la cire. Les effets peuvent apparaître en cours de saison à cause de la température. La plupart de ces effets ont un impact sanitaire sur la colonie. Voici ci-dessous quelques conséquences:

- Des feuilles mal bâties (Fig. 9)
- Abondant des cadres par la reine (pas de ponte sur certains les cadres) (Fig. 10)
- Des Couvain lacunaire (effet délétère sur les larves)
- Des Cadres sensibles à la chaleur (effondrement des feuilles en cours de saison).



Figure 9 : Feuilles non ou mal bâties



Figure 10 : Abandon des cadres par la reine

(<https://www.service-public.pf/dag/wp-content/uploads/sites/28/2018/06/DAG-bulletin-technique-apiculture.pdf>)

Enfin, à l'état liquide, la cire peut être adultérée par des cires industrielles (paraffine), animales ou végétales à bas coût dont on ne connaît pas l'effet sur la santé de l'abeille ou le bâtissage des feuilles.

Les principaux symptômes observés lors de l'introduction de cire contaminée par différents toxiques sont les suivants : du couvain en mosaïque avec présence de larves rabougries et irrégularité des âges larvaires malgré des pontes homogènes, des constructions désordonnées et des difficultés d'acceptation des cires. Ainsi, au sein d'une même ruche, il est possible d'observer des cadres de couvain sain et des cadres de couvain symptomatique (Fig. 11).



Figure 11 : Intoxication des abeilles par la cire contaminée (à gauche) couvain en mosaïque (à droite) couvain sain [Schryve A.2016.]

Les substances adultérantes peuvent être présentes en forte proportion dans les échantillons avec symptômes. Selon les laboratoires, l'analyse d'un même échantillon peut donner deux résultats différents. Les sensibilités des méthodes utilisées, les modalités d'extraction des contaminants, la réalisation de l'échantillonnage et le caractère lipophile de la cire expliquent en partie ces différences.

10.3 Sources de contaminations chimiques

Les cires d'abeilles étant totalement compatibles avec les corps gras, elles sont très souvent adultérées par eux (suif, acide stéarique, paraffine, cire microcristalline, cérésine, cire de japon, etc.). L'analyse des acides gras d'une cire peut mener à la détection de l'agent d'adultération (suif, stéarine), mais n'est pas suffisant dans les autres cas (paraffine, cire de pétrole) alors on aura recours à d'autres méthodes décrites par différents auteurs.

La cire d'abeille capte et accumule des polluants environnementaux tels que les pesticides et les métaux lourds. Les médicaments vétérinaires pour lutter contre varroa peuvent également se concentrer dans la cire.

Remarque :

« L'adultération des cires s'ajoute au problème déjà connu de l'accumulation dans les cires de pesticides d'origines diverses avec des concentrations très variables qui a des effets cocktails entre les pesticides et les molécules ajoutées dans la cire et leurs métabolites de dégradations respectifs », la figure 12 récapitule cet état de fait.

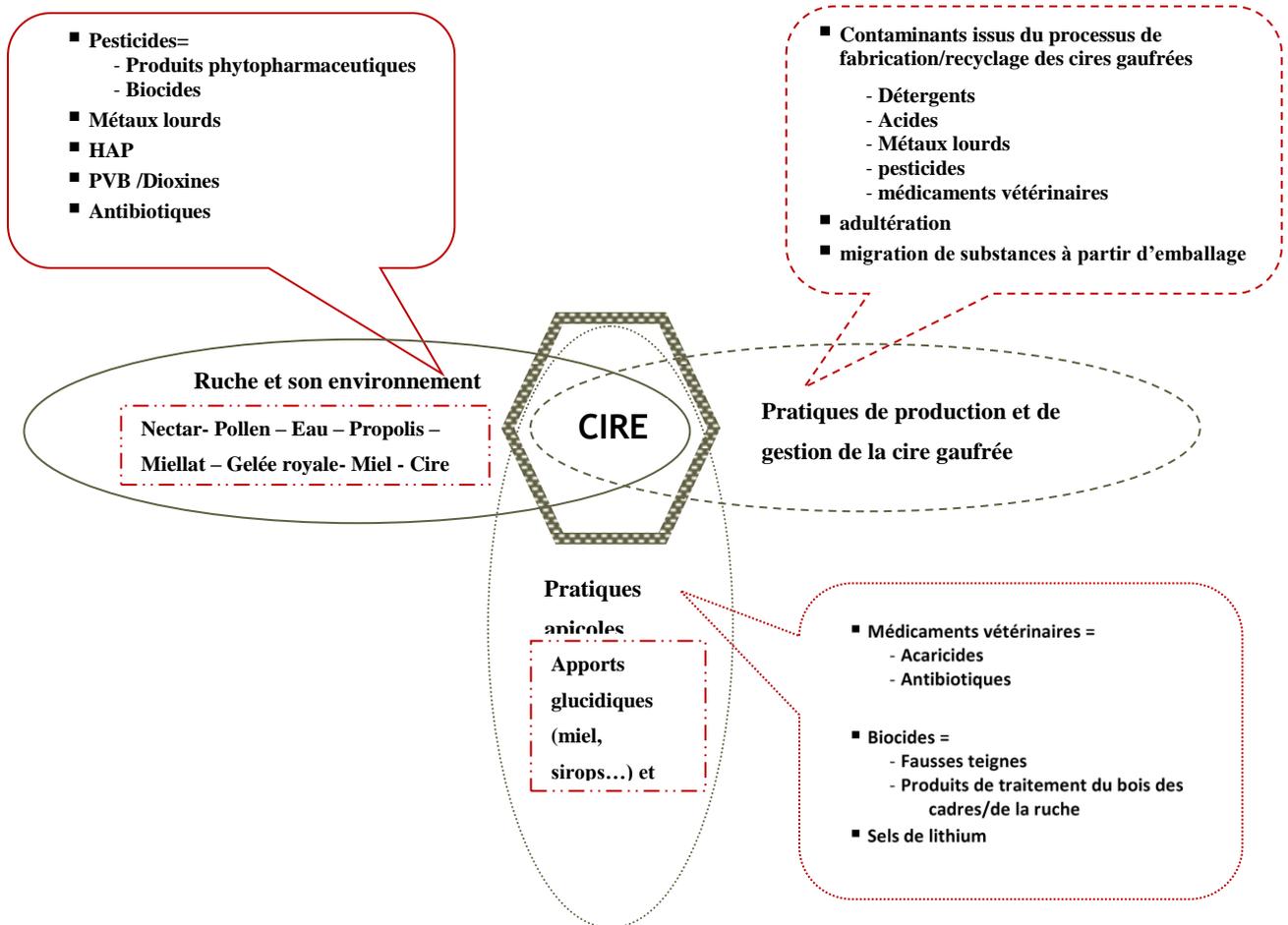


Figure 12: voies potentielles de contamination ou d'adultération de la cire d'abeille. ainsi que ses principaux contaminants potentiels selon qu'ils/elles concernent l'abeille (trait continu), l'apiculteur/fabricant de cire gaufrée (trait discontinu) ou l'apiculteur (trait pointillé). [[http://www.afsca.be/comitescientifique/avis/2018/AVIS 18-2018 - Objet : Contamination et adultération de la cire d'abeille : risque pour la santé des abeilles \(SciCom 2016/27\)](http://www.afsca.be/comitescientifique/avis/2018/AVIS_18-2018_-_Objet:_Contamination_et_adultération_de_la_cire_d'abeille_risque_pour_la_santé_des_abeilles_(SciCom_2016/27))]

10.4 Les Normes de la cire d'abeille à usage apicole

La cire d'abeille à usage apicole doit répondre à des normes sanitaires, elle peut constituer un agent de dissémination de différents pathogènes de la colonie. La cire nécessite donc un traitement qui doit assurer l'élimination des spores de loque américaine par exemple. Ce traitement est imposé par la réglementation pour une maîtrise des risques sanitaires. Mais très peu de textes parlent de l'adultération et de ses conséquences.

L'étude de Agnès schryve, élève de l'École Nationale de Santé Vétérinaire (décembre 2016) a mis en évidence un manque de normes et de critères fiables permettant d'évaluer la qualité d'une cire et utilisables par les acteurs de la filière apicole.

L'amélioration de la cire doit aujourd'hui passer à la fois par le respect des bonnes pratiques individuelles (apport exclusif de cires d'opercules, bonnes pratiques apicoles) mais également par un état des lieux de la contamination des cires permettant de définir des critères définissant l'acceptabilité d'une cire.

11 Méthodes classiques d'analyse pour détecter l'adultération de la cire

L'analyse des cires en laboratoire est la seule solution certaine pour détecter une adultération de la cire. Les méthodes couramment utilisées pour l'évaluation de l'authenticité de la cire d'abeille comprennent des enquêtes sur les propriétés physico-chimiques (Bernal et al., 2005) à savoir:

- Le point de fusion (PF),
- L'indice d'acidité (IA),
- L'indice d'ester (IE),
- L'indice de saponification (IS),
- Le taux d'hydrocarbures (TH),
- Une chromatographie en phase gazeuse des fractions de la cire (CPG).

Mais il existe actuellement une multitude d'études qui sont à la recherche de méthodes plus fiables, mais plus simples de mise en œuvre avec moins d'effets sur l'environnement et que nous évoquerons ultérieurement.

11.1 Méthodes physico-chimiques de contrôle (Bernal et al., 2005)

11.1.1 Indice d'acide « IA »

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

La cire d'abeille pure peut avoir des indices d'acides compris entre 17,2 - 23,5 mg KOH/g et cela quand elle est fraîche donc non exposée aux différents facteurs d'altération qui peuvent causer soit la hausse soit la baisse de cet indice.

11.1.2 Indice de saponification IS

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

Les cires pures d'abeille ont généralement un indice de saponification compris entre 90 et 98 mg KOH/g, 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 ces chaînes et inversement.

11.1.3 Indice d'ester IE

Il indique la quantité de potasse en milligramme nécessaire pour saponifier les acides gras liés, dans un gramme de cire. Il est obtenu par simple calcul à partir de l'indice d'acide et de saponification.

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.

11.1.4 Indice d'iode II

L'indice d'iode est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 grammes de corps gras. Il exprime l'état d'insaturation des chaînes carbonées, plus il est élevé plus le corps gras est insaturé et vis vers ça. Sa valeur pour la cire d'abeille est comprise entre 7 et 11 g de I₂/100g. La paraffine a un indice d'iode nul.

Le tableau 7 donne la valeur de certains de ces paramètres selon le type commercial de cire :

Tableau 7: Propriétés physico-chimiques de différentes cires (Dorvault F, 1978 in Haderbache L, 2004).

Paramètres	Cire gaufrée	Cire jaune	Cire blanche
Densité	0,930 à 0,970 à 15°C	0,960 –0,966 à 20°C	0,960 à 20°C
Indice de réfraction	1,440 à 80°C	1,440 à 75°C	1,445 à 75°C
Point de fusion	63 -65°C	62 -66°C	60 à 64°C
Indice de saponification	96,07 en moyenne	92 -96	90 -96
Indice d'iode	10,2 en moyenne	7 -11	7- 11
Indice d'acide	19,2 en moyenne	17 -22	17- 24
Remarques	Malléable aux alentours de 40 °C	Teinte orangée, odeur assez forte, adhère fortement aux doigts.	Couleur blanche mate, aspect translucide, surface lisse, malléable à 35°C

11.1.5 Analyse critique du contrôle des cires par les méthodes physico-chimiques :

Dans cette section nous analyseront si ces paramètres de contrôle courant peuvent ou ne peuvent pas répondre à la nécessité de détection des adultérations. Pour se faire nous avons élaboré ce tableau comparatif pour les adultérants les plus communs.

Le tableau suivant (Tableau 8) explique comment évoluent ces paramètres en cas d'adultération.

Tableau 8: Evolution des paramètres physicochimiques avec le type d'adultérant [original]

Paramètres physico-chimiques	Types d'adultérations		
	paraffine	Suif ou MG	Cires d'autres insectes
Densité	✓ (⬇)	X	X
IS	✓ (⬇)	✓ (↗)	X
IA	✓ (⬇)	✓ (↗)	X
Rapport de Hubl = IE/IA	X	X	✓
PF	Tout dépend du type de paraffine	✓ (⬇)	X
II	✓ (⬇)	✓ (↗)	X

MG : Matière grasse ; X : ne peut pas détecter ; ⬇ : fait baisser le paramètre ; ↗ : fait augmenter le paramètre.

Comme indiqué ci-dessus la physico-chimie peut s'avérer très peu sensible à l'adultération pour peu que ce dernier soit de nature grasse ou naturelle. En effet, ce n'est qu'avec des matières de nature industrielle ou minérale que ces paramètres nous indiquent qu'il y a suspicion de mélange, mais elles ne nous permettent pas de dire avec certitude de quoi il s'agit.

Les paramètres en question peuvent uniquement servir pour des bulletins de conformité physico-chimique, mais ne sont nullement une preuve que la cire soit pure.

Elles posent aussi la problématique du seuil de réaction à la quantité d'adultérant. Comme mentionné dans le tableau les caractéristiques physico-chimiques des cires sont des intervalles très larges, ceci est dû à la diversification naturelle de la composition des cires d'abeille, selon les races d'abeilles, les régions géographiques, l'alimentation des cirières, etc. Ce qui les rend très peu sensible dans les intervalles en question.

D'autres méthodes sont utilisées telle que

La méthode d'observation de la couleur, elle 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 égal à 65°C, la cire s'éclaircit, alors

il est très probable qu'elle ne soit pas adultérée (Bogdanov, 2009). La gravimétrie peut également être employée, celle-ci se base sur la détermination de la masse du composé pur.

Par exemple, l'étude de la teneur en hydrocarbures (insaponifiable) permettra de détecter une adultération par de la paraffine, cette technique permet de détecter l'adultération de la cire d'abeille par de la paraffine à partir de 0,6 % d'adultération.

L'étude de certaines chaînes carbonées et de certains alcools mets en évidence une adultération par de la cire de « carnauba » à partir de 3 % d'ajout, ou par de l'acide stéarique à partir de 2 % (Jiménez et al. 2009), mais elles restent approximatives dans des cas et très laborieuses dans d'autres.

11.2 Méthodes de contrôle de la composition (analyses fines)

Dans cette catégorie on retrouve les méthodes chromatographiques et spectroscopiques essentiellement.

11.2.1 Fractionnement par chromatographie sur couche Mince (CCM)

Les cires peuvent être fractionnées par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant par exemple le tétrachlorure de carbone comme éluant et si nécessaire, en chauffant légèrement la cuve (étuve à 40 ou 50 °C, ce qui est assez dangereux pour la santé et l'environnement).

La chromatographie sur couche mince est utilisée pour la séparation des différents constituants de la cire et peut parfaitement représenter une phase préparatoire pour l'analyse des fractions par chromatographie gazeuse (CPG) ou chromatographie liquide (HPLC), ou directement pour la quantification des classes de composés.

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 (RF) plutôt grands (hydrocarbures aliphatiques) et cela sur gel de silice (Bourfis et Farhoum, 2006)

11.2.2 Chromatographie en phase gazeuses (CPG) classique

Parmi ces méthodes instrumentales citée ci-dessus, la méthode de chromatographie en phase gazeuse (GC) est principalement la plus utilisée (Jimenez et al. 2009; Serra Bonvehi et Orantes Bermejo, 2012; Was et al., 2015, 2016).

Cette méthode peut mettre en évidence l'adultération en déterminant la composition en acides gras, en alcools gras et en hydrocarbures. En réalité cette technique permet

d'identifier des molécules ne faisant pas partie de la composition de la cire d'abeille ainsi qu'une modification des concentrations des constituants de la cire.

La CPG a un grand intérêt dans l'analyse directe des cires et le contrôle de leur pureté. Elle complète l'information donnée par le fractionnement par CCM en donnant la longueur des chaînes carbonées.

Il a été montré que les hydrocarbures, les acides libres et les mono-esters (c'est à dire 65 % de la cire) peuvent être déterminés dans une seule et unique CPG. La quantité de chaque fraction est calculée séparément relativement à un étalon interne.

Les cires d'Afrique et d'Europe sont très similaires, mais chacune garde sa spécificité, alors que les cires asiatiques sont différentes.

Ce genre de produit complexe nécessite un soin particulier en ce qui concerne l'analyse par CPG car les acides gras sont nombreux et en particulier les alcools gras. Cela nous permet de détecter avec précision ceux qui n'appartiennent normalement pas à la cire d'abeille. Leur quantité peut aussi nous renseigner sur le montant de la fraude.

La méthode utilisant la dérivation se fait en trois étapes :

- L'éthanololyse de la cire (transformation des acides gras en esters éthyliques) ;
- L'acétylation des alcools gras ;
- L'extraction des dérivés obtenus de la cire.
- Ensuite l'injection en CPG.

Il existe une autre méthode simplifiée, qui consiste à obtenir uniquement les esters éthyliques d'acides gras, les alcools gras libres resteront tels quels puisqu'ils sont dotés naturellement d'une volatilité.

L'injection se fait dans des conditions bien précises, et si les pics se confondent alors une séparation sur CCM des produits dérivatifs est nécessaire, pour enfin obtenir les chromatogrammes des acides gras d'une part et des alcools gras d'autre part.

Etant une méthode relativement coûteuse et consommatrice de temps et de produits chimiques, son handicap majeur étant la nécessité d'étalons internes ou externes, des tentatives d'application d'autres techniques analytiques ont été utilisées. Une des variantes qui règle le problème des étalons étant la CPG couplée à la spectroscopie de masse.

11.2.3 La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, CPG-SM, ou GC-MS

C'est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces.

La CPG-SM est d'ailleurs présentée comme étant la référence absolue des analyses en médecine légale.

11.2.3.1 Principe du fonctionnement du couplage CPG-SM.

La CG est une méthode de séparation des composés volatils ou volatilisables basée sur l'interaction entre ceux-ci et la phase stationnaire. L'agitation brownienne apportée par la montée en température du four libérant les composés de cette interaction. Le balayage de la colonne par le gaz vecteur entraîne les composés vers le détecteur (fig.13).

Depuis son invention en 1952 par JAMES et MARTIN, la chromatographie en phase gazeuse s'est considérablement développée. La gamme des injecteurs, des colonnes, des phases et des détecteurs s'est considérablement enrichie, notamment en utilisant une autre technique, la spectroscopie de masse, comme mode de détection (<http://atechimie.univ-lille.fr/Chromatographie-Phase-Gazeuse/Principe/>)

En effet, au sortir de la colonne de la CG, les molécules de même type entrent en collision avec un flux d'électrons. Ces électrons leur arrachent un autre électron, générant ainsi les ions moléculaires M^+ correspondant aux molécules.

Ces ions moléculaires peuvent évoluer pour donner des ions fils. Ces cations sont focalisés et accélérés grâce aux plaques de focalisation, ils entrent dans le quadripôle avec la même vitesse. Là, ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

A la sortie du quadripôle, les cations séparés sont accélérés par les plaques de post-accelération et déviés pour entrer en collision avec le channeltron. Ce dernier est une dynode continue où ils sont convertis en électrons. Ces électrons sont multipliés tout au long du channeltron.

Le cation qui arrive ainsi avec une énergie de quelques centaines de eV va générer quelques dizaines d'électrons de beaucoup plus faible énergie, qui, par la différence de

potentiel entre l'entrée et la fin de la dynode, génèrent en plusieurs fois un courant de 10^7 à 10^8 e-.

Le tracé du chromatogramme est effectué par l'ordinateur en sommant les intensités des fragments à tout moment. Le schéma ci-dessous (Fig.14) explicite le principe de la méthode.

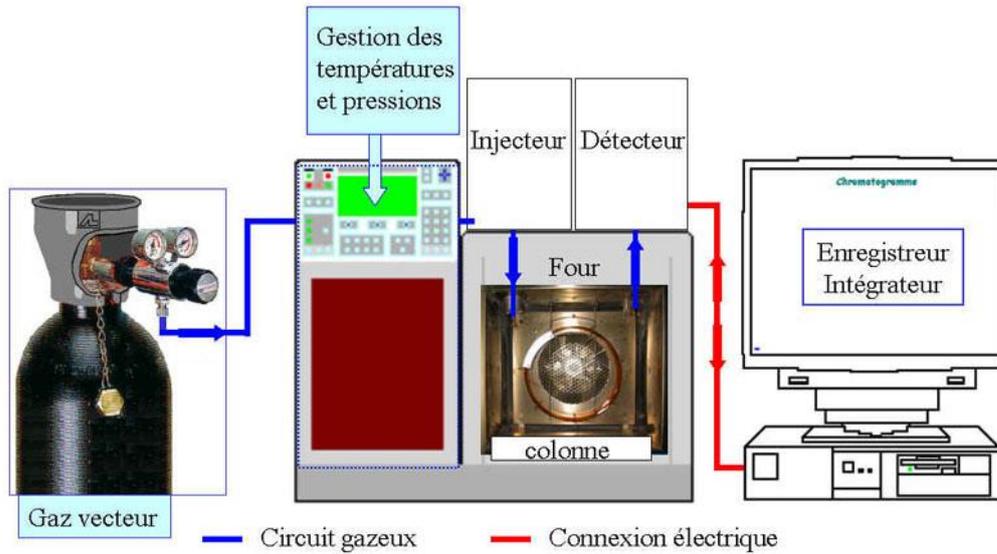


Figure 13: Schéma de fonctionnement d'une chaîne chromatographique gazeuse avec détecteur classique. <http://atechimie.univ-lille.fr/Chromatographie-Phase-Gazeuse/Principe/>

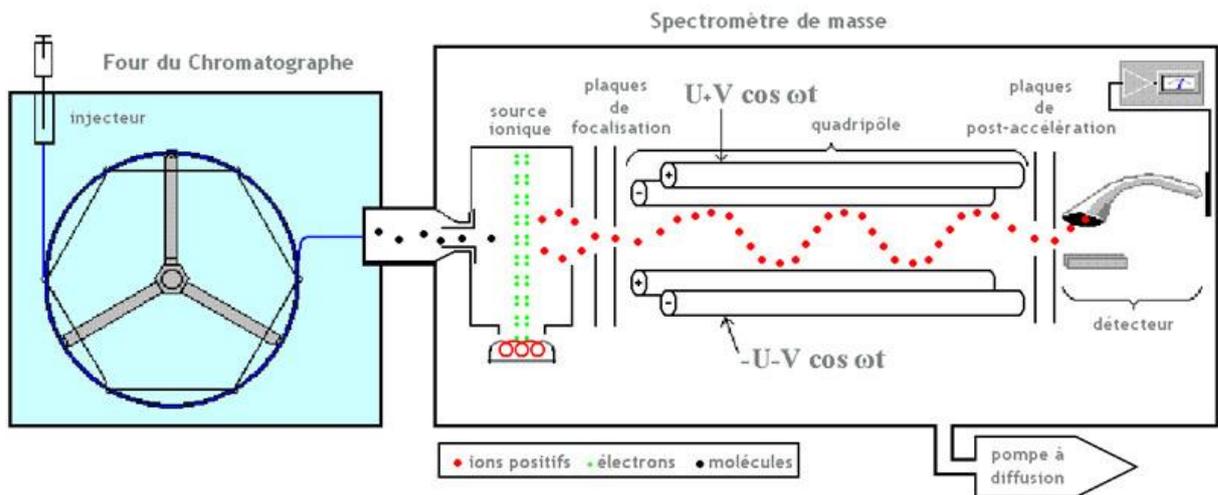


Figure 14: Schéma de fonctionnement d'une chaîne chromatographique gazeuse avec détecteur SM. (<http://atechimie.univ-lille.fr/Techniques/CPG-SM/Principe-fonctionnement/>)

11.2.4 Détection des paraffines par CG-SM

L'efficacité de la technique GC-MS pour la détection de la cire d'abeille frelatée à la paraffine a été évaluée dans l'article de Spaldonova et al. (2020).

A cet effet, des échantillons de cire d'abeille additionnés de paraffine (3, 5, 10, 30, 50 %) ont été analysés. Comme on n'en sait pas assez sur les compositions de paraffine, et comme il est difficile de détecter la paraffine dans la cire d'abeille, le but des recherches était également de comparer la composition en hydrocarbures de différents types de paraffine.

L'analyse a montré que les types de paraffines disponibles sur le marché diffèrent qualitativement et quantitativement en ce qui concerne leurs compositions d'hydrocarbures. Dans toutes les sortes de paraffines, il a été trouvé des séries homologues de n-alcane beaucoup plus longues que celles de la cire d'abeille.

Dans la cire d'abeille, la quantité de paraffine ajoutée qu'il est possible de détecter diffère et dépend du type de paraffine utilisé pour l'adultération.

Dans l'étude que nous prenons ici (Spaldonova et al., 2020), le pourcentage minimum estimé qui a été détecté à l'aide de la technique GC-MS était de 3 %. L'adultération est indiquée par la présence d'hydrocarbures contenant plus de 35 atomes de carbone et par les teneurs plus élevées en n-alcane (C).

Les chromatogrammes de la figure 15 montrent les différents profils de la fraction hydrocarbure de la cire, de la paraffine et des mélanges.

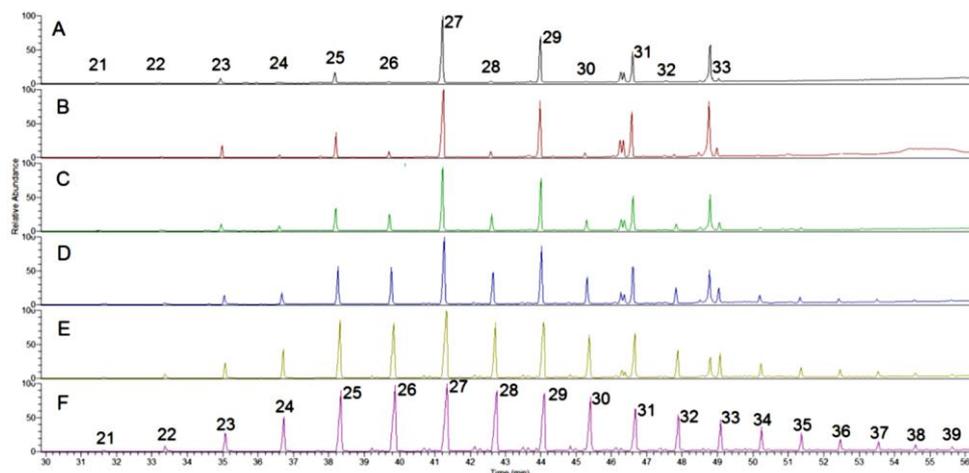


Figure 15: Chromatogrammes SIM montrant la distribution de n- alcanes (m/z 85).

Cire d'abeille pure (A), cire d'abeille frelatée à teneur croissante en paraffine (respectivement B, C, D, E) Et paraffine (F). Les nombres au-dessus des pics indiquent les nombres de carbone des n-alcanes.

La même série homologue de n-alcanes ont été identifiés dans l'échantillon de cire d'abeille pure et de paraffine (Fig. 12). La cire d'abeille pure était composée d'hydrocarbonés de la gamme n-C21-C33; les principaux hydrocarbures étaient l'heptacosane (n-C27), suivi du nonacosane (n-C29) et hentriacontane (n-C31). Les hydrocarbures a nombre pair d'atomes de carbone (n-C22-C32) étaient mineurs.

L'ajout de paraffine à la cire d'abeille a entraîné une augmentation de l'intensité des pics avec un nombre pair, et l'apparition de n-alcanes contenant plus de 33 atomes de carbone.

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de l'indice de préférence du Carbone (CPI = \sum homologues pairs / \sum homologues impair) comptés pour toute la gamme des n-alcanes (n-C21-C33). La corrélation de ce rapport avec la paraffine contenu (Fig. 16) a abouti à une équation exponentielle qui a pu être linéarisée en utilisant l'échelle logarithmique de la teneur en paraffine (Fig. 17).

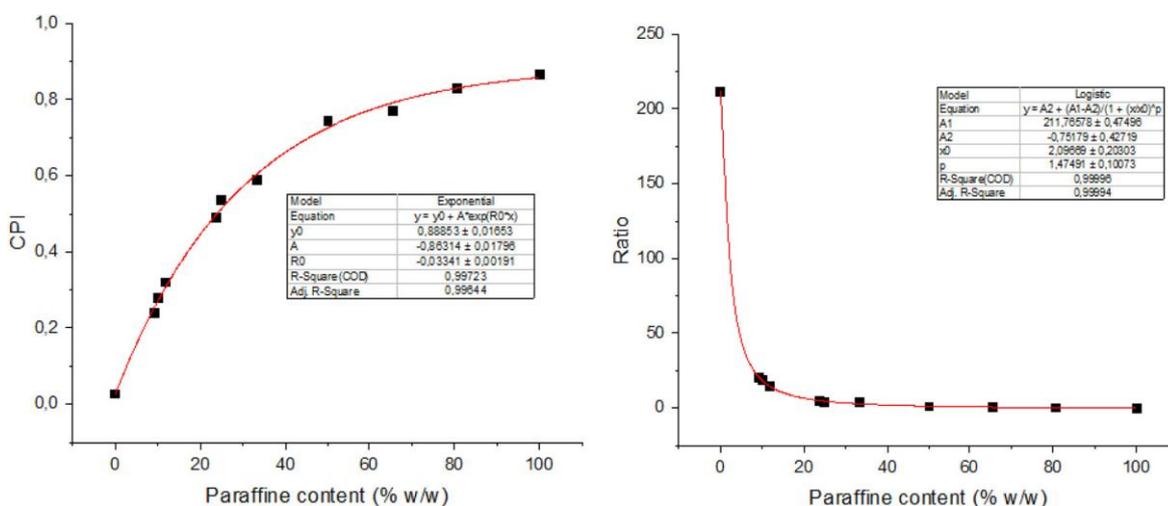


Figure 16 : Teneur en paraffine dans les extraits (à gauche) en utilisant l'IPC, et (à droite) dans les échantillons dérivatisés en utilisant le ratio de l'ester méthylique de l'acide palmitique (C17H34O2) et de l'octacosane (C28H58). (Spaldonova et al., 2020)

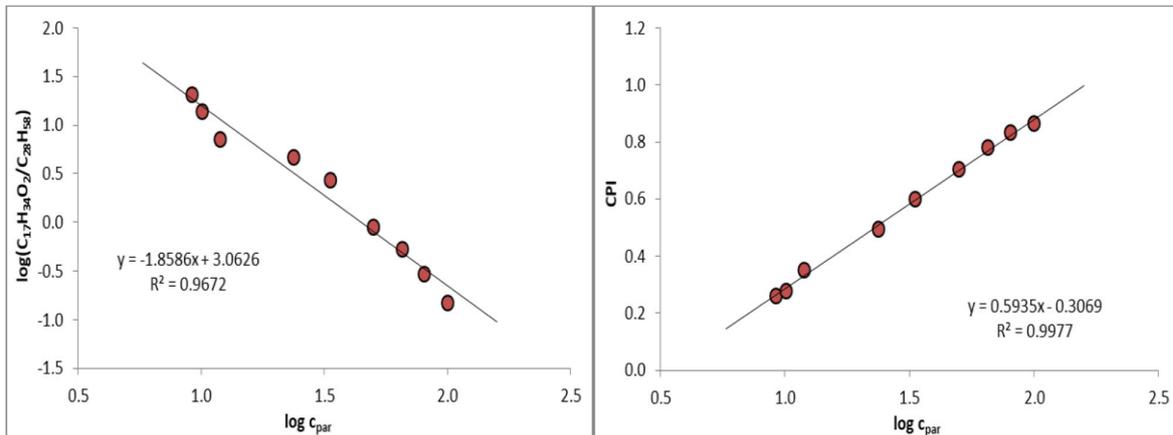


Figure 17 : Dépendance linéaire utilisant: a) l'IPC et une échelle logarithmique pour la teneur en paraffine, b) l'échelle logarithmique pour le rapport C17H34O2 / C28H58 et teneur en paraffine (Spaldonova et al., 2020).

La procédure de dérivatisation, spécifiée dans la section méthode, a entraîné la formation d'esters méthyliques d'acides gras dans les échantillons de cire d'abeille pure alors que, dans l'échantillon de paraffine, aucune changement ne s'est produite en raison de l'absence des acides gras.

Le profil chromatographique a montré un spectre très reconnaissable d'esters méthyliques d'acides gras avec 15 à 37 atomes de carbone, dont l'ester méthylique de l'acide palmitique (C17H34O2) était le principal composé à une concentration élevée (Figure 18). Les n-alcanes avec un nombre pair d'atomes de carbone n'ont pas non plus été détectés ou étaient à une concentration très faible.

Cependant, les présences croissantes de n-alcanes pairs avec des chaînes de carbone plus longues (n-C34, n-C36 et n-C38) sont apparues dans les cires d'abeilles frelatées par l'addition graduelle de paraffine.

Les quantités relatives (%) d'ester méthylique d'acide palmitique et l'octacosane ont été utilisés dans les rapports C17H34O2/C28H58 pour une corrélation avec la teneur en paraffine (Fig. 16). Raccord de cette relation conduit à une fonction logistique qui, quand transféré à une échelle logarithmique, apparaissait logarithmique (Figure 17).

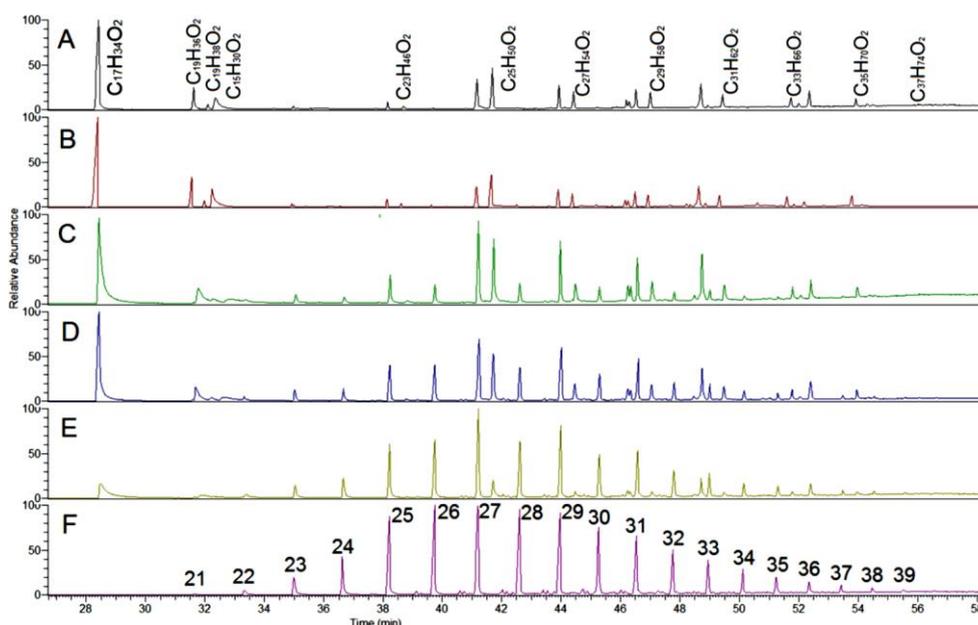


Figure 18 : Chromatogrammes de l'échantillon entier: cire d'abeille pure (A), cire d'abeille frelatée avec une teneur croissante en paraffine (respectivement B, C, D, E) et paraffine (F) après l'extraction des acides gras libres et la méthylation correspondante. (Spaldonova et al., 2020)

Les nombres au-dessus des pics indiquent les nombres de carbone des n-alcanes; le correspondant des esters méthyliques des acides gras sont également indiqués.

11.2.5 Analyse des avantages et inconvénients de la CG-MS

Les avantages :

- Pas d'étalons
- Technique simple à mettre en œuvre
- Fiable, donne la composition exacte de la fraction injectée

Les inconvénients :

- Recours à la Dérivatisation (fraction acide gras)
- Le temps de l'analyse /cout de l'analyse
- préparation de l'échantillon
- Volatilités réduite des composés de la cire et de la paraffine.

11.3 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FT-IR)

C'est une méthode prometteuse, elle permet l'évaluation rapide de l'authenticité de la cire. Les spectres IR de la cire d'abeille et des adultérants typiques diffèrent significativement en présence de certaines bandes caractéristiques correspondant à la présence d'ingrédients importants de la cire d'abeille et des esters.

Cette méthode a déjà été appliquée dans la recherche sur l'adultération de la cire grâce à sa simplicité et au coût relativement faible d'une seule analyse (Maia et al., 2013; Masae et al., 2014; Svecnjak et al., 2015).

Une des variantes est la spectroscopie IRTF ATR-diamant, qui est une méthode analytique qui permet d'analyser des échantillons de faibles dimensions entre 50 et 600 μm . Un rayonnement infrarouge est produit par une source. En traversant l'échantillon à analyser, le rayonnement est en partie absorbé par la matière organique (Fig. 19).

Il se traduit par un spectre caractérisé par des bandes d'absorption qui correspondent à la structure moléculaire de la matière analysée. Cette méthode permet d'identifier, par le décodage des spectres, les liaisons des atomes de carbone ainsi que les différentes fonctions. Les spectres obtenus sont comparés à des spectres de référence.

Cette technique analytique est adaptée pour l'identification des liants, pigments, charges, mortiers, enduits, colles, résines synthétiques, fibres naturelles et synthétiques, plastiques et polymères.

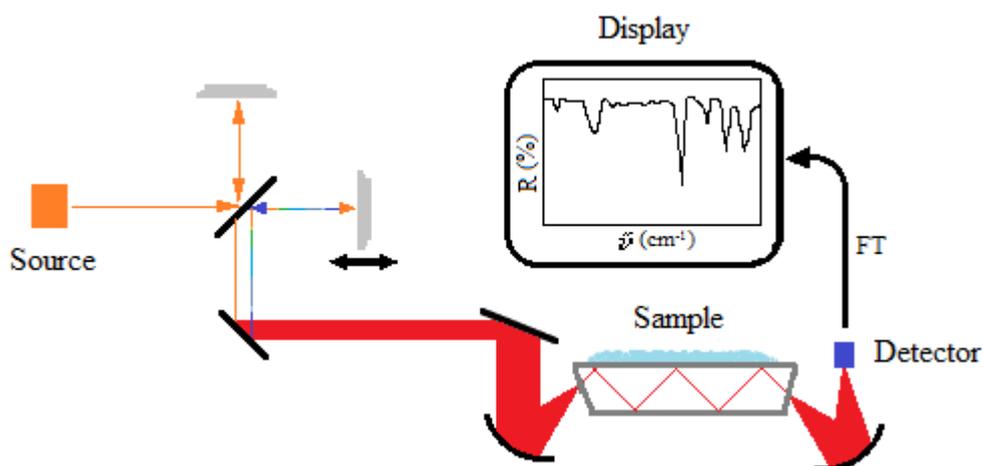


Figure 19: Schéma de principe de l'IRTF-ATR [<https://www.labroots.com/tag/atr-ftir>]

11.3.1 Détection des paraffines par FTIR-ATR

Dans cette étude que nous prenons comme exemple (Spaldonova et al., 2020) les spectres FTIR-ATR de la cire d'abeille étaient dominés par des bandes appartenant aux étirements antisymétriques et symétriques des vibrations des liaisons aliphatiques C–H des groupes méthyles et méthylènes dans la région de nombre d'onde entre 3000–2700 cm^{-1} (Tab. 9). Quatre bandes étaient distinguées dans le spectre à environ 2956 (CH₃), 2916 (CH₂), 2871 (CH₃) et 2848 cm^{-1} (CH₂) respectivement.

Les vibrations de déformation des liaisons aliphatiques C–H étaient représentées par des doublets intenses de vibrations de cisaillement et de balancement à 1472/1462 cm⁻¹ et 730/720 cm⁻¹.

Le groupe à 1414 cm⁻¹ appartient à la vibration de déformation du groupe méthylène adjacent au groupe carboxyle. La bande d'intensité à 1378 cm⁻¹ était due à la vibration de déformation symétrique des groupes méthyle.

Le spectre FTIR-ATR de la paraffine a montré des bandes dans des positions similaires à celles du spectre de cire d'abeille pure mais ne contenait pas de bandes de vibrations d'élongation et de déformation des C=O et C–O.

Cette différence a été utilisée pour la détermination de la paraffine contenue en utilisant le rapport ACO/ACH de la vibration d'élongation des liaisons C=O dans la région spectrale 1797–1665 cm⁻¹ et des vibrations de déformations des liaisons C–H aliphatiques dans la région spectrale 1496–1423 cm⁻¹. La corrélation de ce ratio avec la teneur en paraffine (Fig. 20), a abouti à l'équation linéaire :

$$A_{CO}/A_{CH} = 1,578 - 0,0158 * [C \text{ paraffine}] \quad (R^2 = 0,992).$$

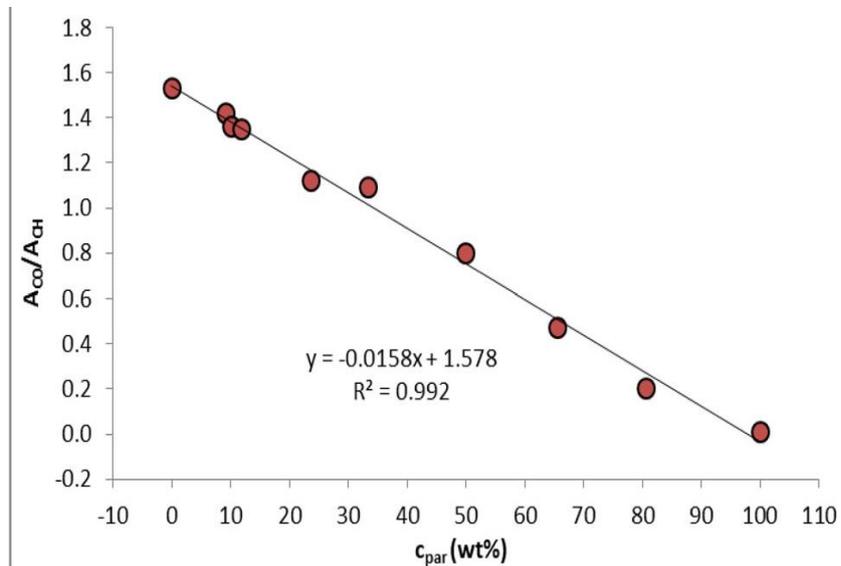


Figure 20 : Corrélation du rapport des vibrations ACO/ACH avec le contenu en paraffine (C_{par}). (Spaldonova et al., 2020)

Tableau 9: Affectation des modes vibrationnels pour les spectres FTIR-ATR de la cire d'abeille et de la paraffine (Spaldonova et al., 2020)

Assignment	Band position in FTIR-ATR spectrum (cm^{-1})	
	beeswax	paraffin
$\nu^{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2956	2958
$\nu^{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2916	2916
$\nu^{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2871	2872
$\nu^{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2848	2848
$\nu(\text{C}=\text{O})$ esters	1736	
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1724	
hydroxyl-esters		
$\nu(\text{C}=\text{O})$ COOH	1711, 1697	1473, 1462, 1452
$\nu(\text{C}=\text{C})$ olefinic		
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	1472, 1462	
$\delta(\text{CH}_2)$ adjacent to the COOH	1414, 1397	
$\delta(\text{CH}_3)$	1357, 1376	1377, 1368
$\delta(\text{CH}_2)$	1345, 1329, 1309, 1288,	
wagging + twisting,	1266, 1244,	
$\nu(\text{C}-\text{O})$ at COOH	1220, 1196	
$\nu(\text{C}-\text{O})$ esters	1171	
$\rho(\text{CH}_2)$		
$\nu(\text{C}-\text{O})$ alcohols	1125	1126, 1106, 1045, 1009
$\nu(\text{C}-\text{O})$ alcohols, esters $\nu(\text{C}-\text{C})$	1098, 1114	
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1051	
alcohols $\nu(\text{C}-\text{C})$		
$\nu(\text{C}-\text{O})$ alcohols	1029, 1014	
$\gamma(\text{OH})$ acids	956	959, 889
	916	
$\rho(\text{CH}_3)$		
$\gamma(\text{CH}_2)$	730, 720	730, 719
$\delta(\text{COO})$ acids	683	
$\omega(\text{COO})$ acids	550	

11.3.2 Les avantages et les inconvénients de l'infrarouge

- Elle n'est pas destructive
- Elle ne demande pas aucune préparation, ni dérivatisation
- Limite de détection des Quatre principaux adultérant :
 - 3% paraffine
 - 5% cire microcristalline
 - 5% tallow (cérésine)
 - 0,5% acide stéarique
- Temps inférieurs à 4 min par échantillon (Maia et Nunes, 2013).
- Préparation minimale de l'échantillon : Placer l'échantillon sur le cristal et collecter les données.
- Nettoyage rapide et facile .il suffit de retirer l'échantillon et de nettoyer la surface du cristal.

- Analyse des échantillons dans leur état naturel : pas besoin de chauffer, de presser en granulés ou broyer pour collecter les spectres.
- Excellent pour les échantillons épais ou fortement absorbants : idéal pour les échantillons difficiles comme le caoutchouc noir.

11.4 Analyses thermiques

C'est aussi une famille de méthodes peu coûteuse qui permet d'évaluer facilement l'authenticité de la cire d'abeille.

En effet, la température de fusion et la chaleur de fusion (enthalpie de fusion) sont également des paramètres fréquemment utilisés pour détecter des échantillons de cire d'abeille frelatés.

Dans la cire d'abeille pure, la valeur de la température de fusion doit être comprise entre 61 et 66 °C. Les écarts par rapport à cette fourchette de température peuvent indiquer la présence de substances étrangères, augmentant ou abaissant le point de fusion.

Des techniques plus avancées pour suivre le déroulement du processus de fusion telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Wunderlich, 2005) peuvent fournir des informations précises et utiles sur la composition chimique d'un échantillon de cire.

Cette méthode a déjà été mise en application dans la recherche sur l'adultération de la cire (Etude publiée dans le bulletin « International Bee Research Association » le 28 janvier 2020). Dans ce qui suit, le principe de fonctionnement et les informations à exploiter sont exposés.

11.4.1 Méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

Un appareil ATG se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (par exemple sous di-azote ou sous argon) ; ce gaz constitue un « couvercle » empêchant le gaz produit par les réactions de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, il doit être donc moins dense que le gaz réactif. L'appareil (Fig. 21 et Fig. 22) dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin d'isoler les parties chaudes.

Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes).

Pour accrocher l'échantillon, on utilise typiquement une des solutions suivantes :

- On l'entoure d'un fil de platine;
- On le perce d'un trou, et on l'accroche à un fil de platine (technique de l'«hameçon»)
- On le place dans une nacelle, de fil de platine tressé (facilite le flux de gaz) ou d'alumine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspente.

À la place de la suspente, on peut utiliser une «canne ATD» : il s'agit d'un module d'analyse thermo différentielle de petite taille qui remplace la suspente. La canne ATD permet de relever la chaleur de réaction, et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD (ou TG-DTA en anglais).

Si l'atmosphère réactive utilisée est corrosive, on peut ajouter une « sur-enceinte », en général en silice, afin de réduire encore le risque de reflux de l'atmosphère réactive dans le module de pesée.

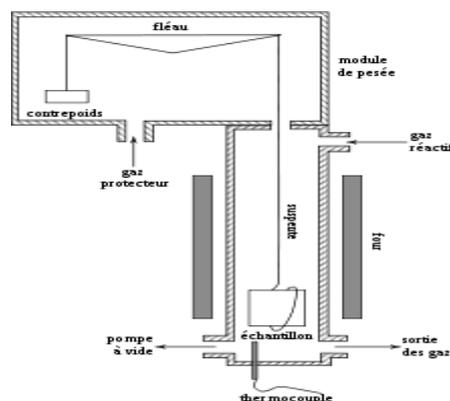


Figure 21 : Schéma d'un dispositif d'ATG

[cours-GE2010-cours 2p, perso.int-mines-albi.fr]

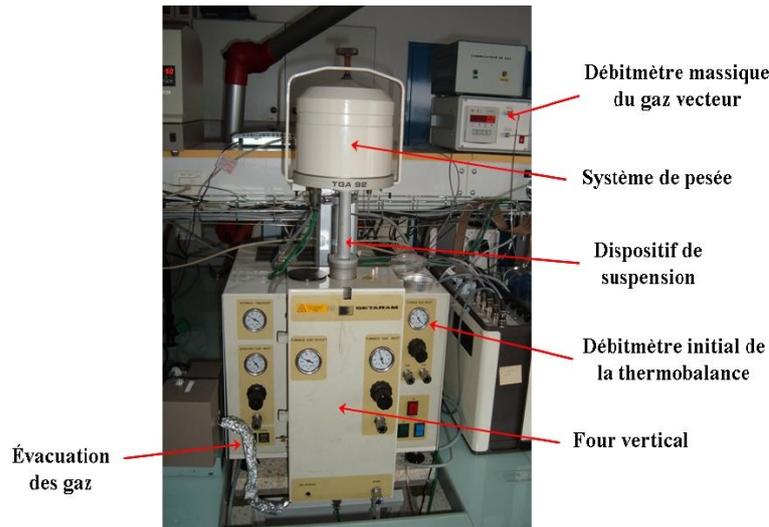


Figure 22: Thermo balance SetaramTM 92-16.18

[cours-GE2010-cours 2p, perso.int-mines-albi.fr]

En général, la cinétique de réaction obéit à une loi et l'on cherche à déterminer les paramètres de cette loi. La première opération consiste à éliminer les premiers instants de la mesure (de l'ordre de la minute) puisque le changement de gaz va induire une fluctuation du poids mesuré.

La réaction solide-gaz est proportionnelle à la surface de contact. On travaille donc en général en variation de masse par unité de surface, noté $\Delta m/S$. Il faut donc diviser les masses mesurées par la surface estimée de l'échantillon. Puis, on effectue typiquement une régression afin de déterminer les paramètres de la loi. Sinon on se contente de tirer des informations du thermogramme (Fig.23) et qui consistent pour la cire de voir le taux d'humidité et de matières volatils, le début de la dégradation, le taux de minéraux résiduels.

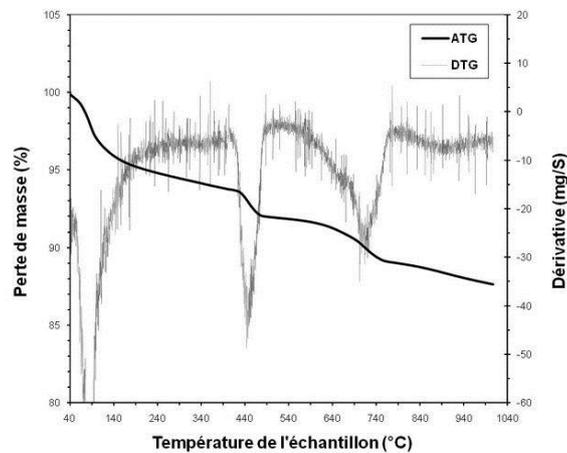


Figure 23: Thermogramme ATG et sa courbe dérivée DTG [Kellouche et al., 2010].

Avantage (Pour les matières organiques)

- Simple.
- Quelques mg d'échantillon.
- Taux d'humidité et de volatils.
- Température de début de dégradation, température optimale de dégradation, température de fin de dégradation.
- Pourcentage des minéraux.

Inconvénients

Elle ne donne pas des renseignements sur le point de fusion et la cristallisation.

11.4.2 Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'ATD est une technique antérieure à la DSC qui permet de mesurer la différence de température entre une référence (inerte) et l'échantillon étudié alors qu'un profil de température est imposé. Elle mesure les phénomènes thermiques « propres » à l'échantillon en mesurant $T = T_{\text{réf}} - T_{\text{échant}}$

L'ATD renseigne sur les effets thermiques des réactions de l'échantillon, ce qu'il faut savoir c'est qu'en l'absence de transformation, l'écart reste faible (ligne de base) mais si quelque chose se passe dans la matière analysée la température de l'échantillon s'écarte de la référence. Cet écart donnera un endotherme ou un exotherme, comme montré Fig. 24.

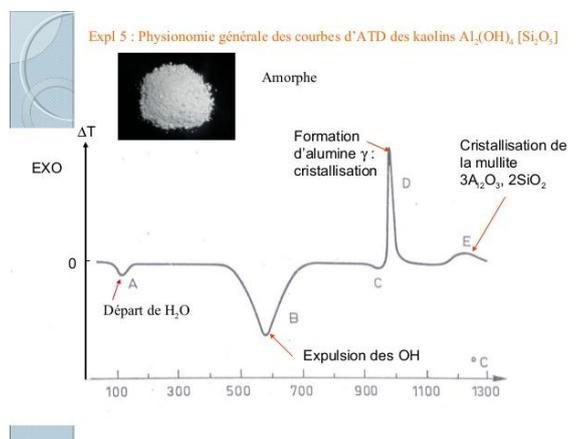


Figure 24: Thermogramme ATD

[<https://fr.slideshare.net/chimie2014/cours-mthodes-thermiques-09-5>]

11.4.3 Analyse Calorimétrique Différentielle DSC

Technique de mesure pour identifier le flux de chaleur associé à des phénomènes sur l'échantillon étudié par comparaison avec une référence (inerte) alors qu'un profil de température est imposé. On impose le même profil de température (le plus souvent linéaire) à l'échantillon et à la référence qui se trouve cette fois dans deux fours séparés,

les deux blocs de chauffe sont commandés par les thermocouples pour que la chaleur soit à tout moment identique (Fig. 25).

On mesure le flux thermique pour maintenir les deux températures identiques. Ce flux est la compensation des effets thermiques des phénomènes sur l'échantillon étudié.

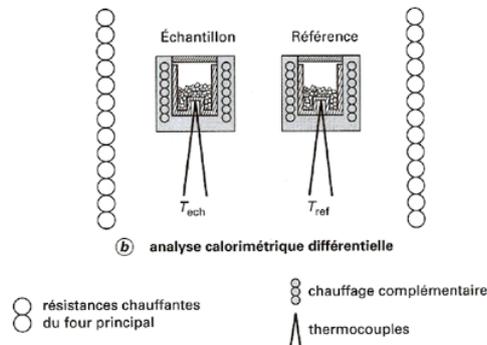


Figure 25: Schéma d'une installation DSC [cours-GE2010-cours 2p, perso.int-mines-albi.fr]

11.4.4 Détection des paraffines par DSC

Dans l'étude que nous analysons ici (Milek et al., 2020), pour tous les échantillons testés, les changements du flux de chaleur en tant que fonction de la température ont été mesurés. La méthode DSC et certains résultats sont présentés dans les figures 26-29. Le point de fusion des échantillons testés a été déterminé à partir du graphique du flux thermique en fonction de la température pendant le premier et le deuxième chauffage; la température initiale de ce processus de fusion a été déterminée comme étant la température de début de fusion (T_d (onset)) et la température de fusion proprement dite a été déterminée comme étant la température maximale (T_f (pic)). En outre, la chaleur de fusion (enthalpie de fusion) (ΔH_f) a été estimée à partir de l'aire sous le pic (Pyda, 2013; Wunderlich, 2005).

La figure 26 montre des balayages DSC typiques des changements d'enthalpies en fonction de la température pour la cire d'abeille (a) et pour la paraffine (b). Pendant le refroidissement, des changements exothermiques du flux de chaleur sont observés en raison de la cristallisation, et lors du réchauffage des changements endothermiques de fusion.

En ce qui concerne le processus de fusion, des différences claires peuvent être observées entre la cire d'abeille et la paraffine. Pour la cire d'abeille (a), le processus se déroule avec un large pic, qui ressemble au résultat de deux pics qui se chevauchent; par contre pour la paraffine (b), le processus est formé par deux pics séparés à faible et à haute températures.

Dans la figure 27 les auteurs montrent l'effet d'ajout de 50 % de paraffine sur l'endotherme de fusion. La détermination de la température de début (Td (onset)) et de la température de crête (Tf) donnent des valeurs de 48,1 et de 64,7 °C pour la cire d'abeille pure (a) et 50,4 et 56,5 °C pour la cire d'abeille avec 50 % de paraffine (b), respectivement. La chaleur de fusion (ΔH_f) de la cire d'abeille (a) a été estimée à 166,5 J/g alors que celle adultérée (b) était de 184,6 J/g.

La figure 28 illustre les exemples de l'analyse thermique du processus de fusion de la cire d'abeille (a) et de la cire adultérée (b) lors du deuxième chauffage. Les valeurs de la température de début (Tm (début)) et une température de pointe (Tm (pic)) dans ce cas étaient estimés à 49,8 et 64,6 °C pour la cire d'abeille (a) et 47,3 et 55,1 °C pour la cire d'abeille avec 50 % de paraffine (b), respectivement. L'estimation de l'enthalpie de fusion pour la cire d'abeille donne une valeur de 159,7 J / g et pour la cire adultérée de 182,8 J / g.

La technique a été ensuite appliquée à une série de cires frelatées et à des échantillons de cire à contrôler, les résultats sont illustrés à la figure 29. Dans le cas de mélanges de cire d'abeille avec de la paraffine la température du point de fusion (Tf (pic)), diminue avec l'augmentation de la teneur en paraffine, comme on peut l'observer dans des échantillons de cire d'abeille avec 10, 25, et 50 % d'ajouts de paraffine, respectivement, sauf le cas pour 75 et 100 % paraffine. En outre, il convient de noter que les températures de fusion Tf (pic) pour les mélanges de cire contenant 25, 50 et 75 % de paraffine étaient de 57,6 ; 56,5 et 57,9 °C, respectivement, elles sont inférieures à Tf (pic) de la paraffine pure.

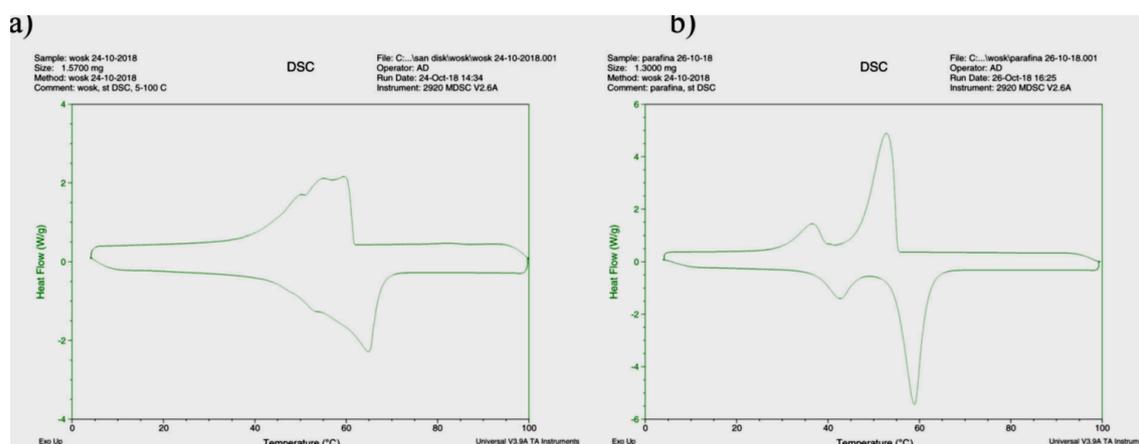


Figure 26 : Diagrammes du flux de chaleur en fonction de la température pour la cire d'abeille (a) et la paraffine (b) pendant le refroidissement et le réchauffage avec un taux de 10 K /min par les mesures DSC standard (Milek et al., 2020),

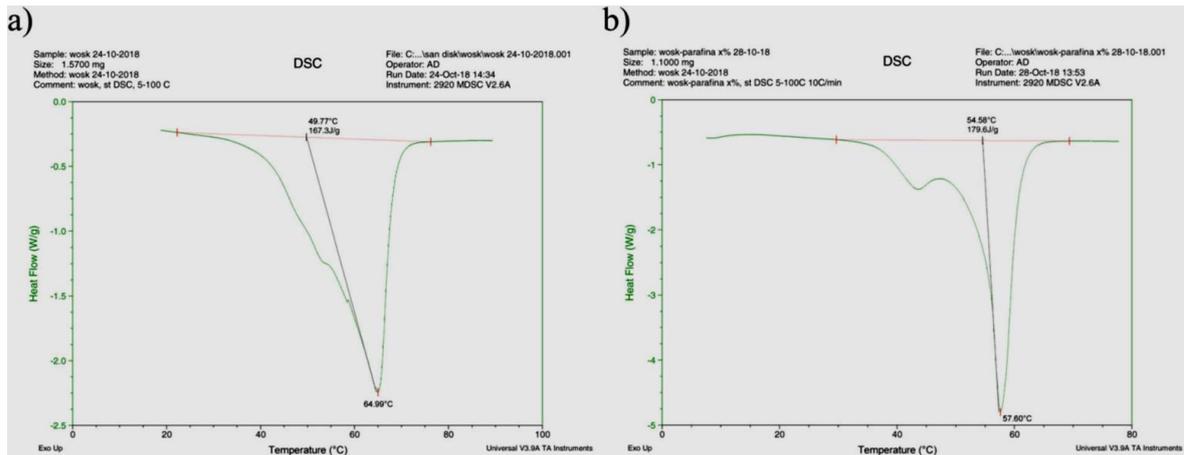


Figure 27 : Diagrammes du débit thermique en fonction de la température lors du premier chauffage de l'échantillon de cire d'abeille (a) et du mélange de cire d'abeille et de paraffine-cire d'abeille (50:50, p / p) (b). (Miłek et al., 2020).

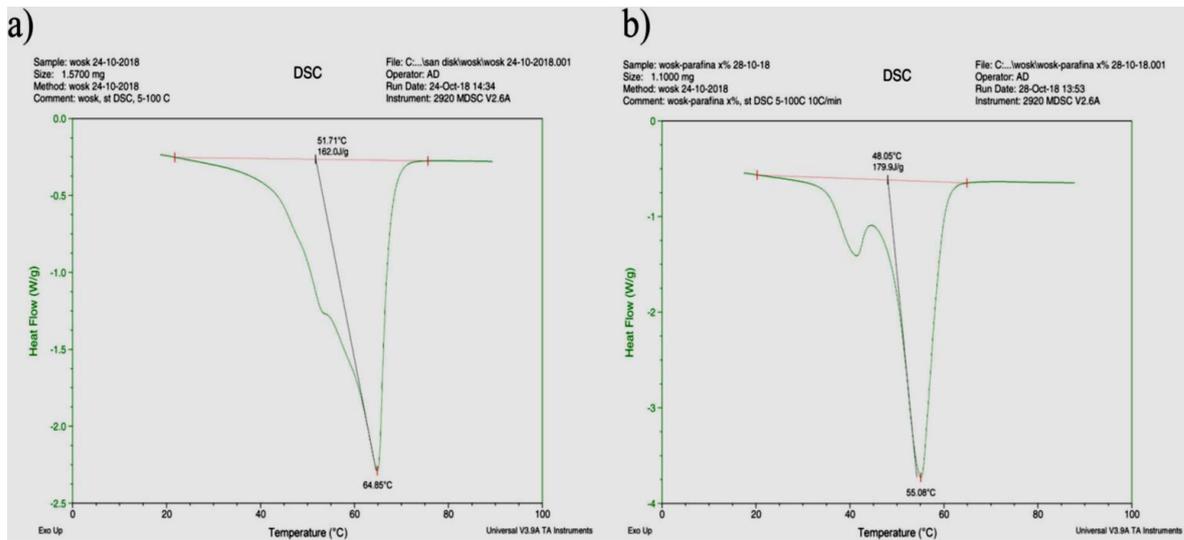


Figure 28 : Tracés du débit thermique en fonction de la température lors du premier chauffage de l'échantillon de cire d'abeille (a) et du mélange de cire d'abeille et de paraffine-cire d'abeille (50:50, p / p) (b). (Miłek et al., 2020).

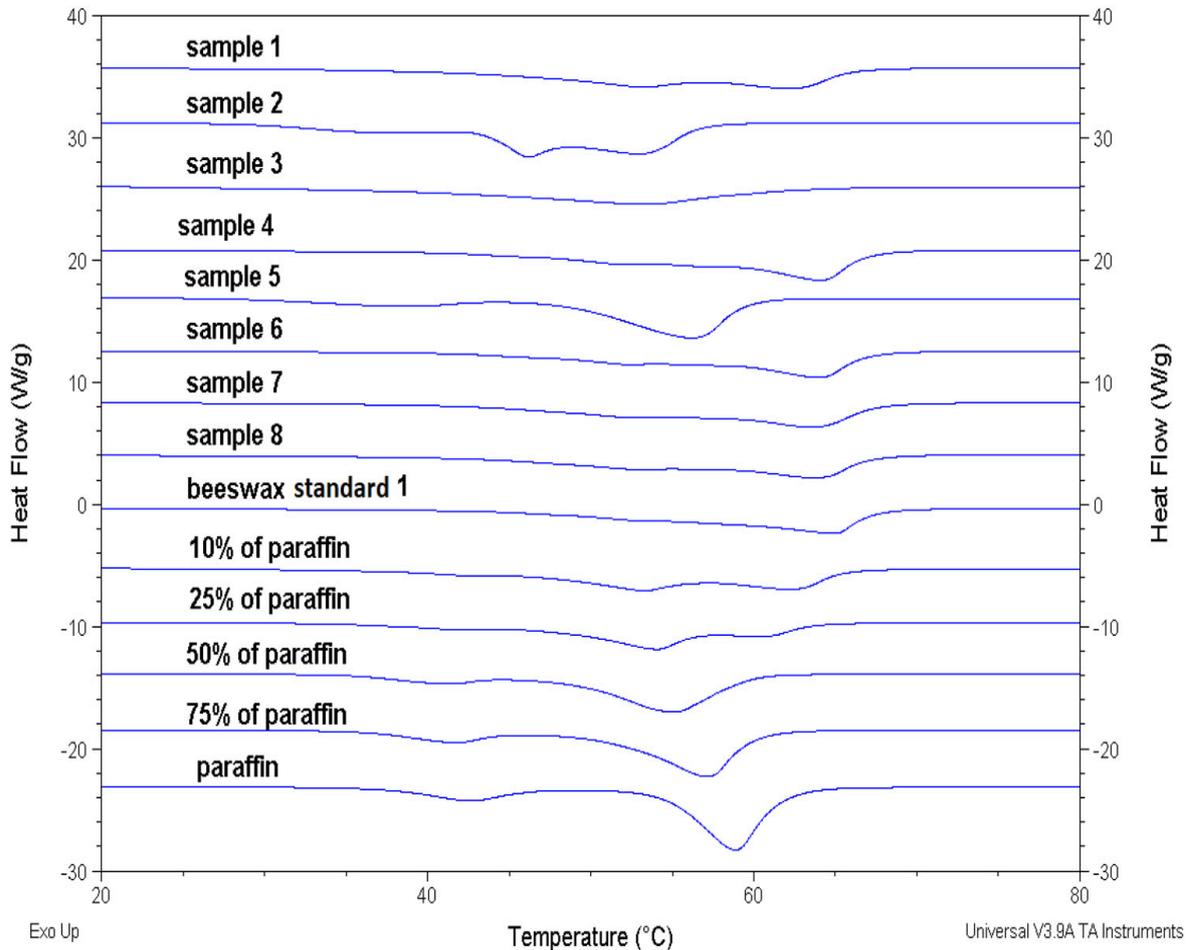


Figure 29 : Flux de chaleur en fonction de la température dans la zone de fusion pour tous les échantillons testés pour le deuxième chauffage en utilisant la méthode DSC standard. (Miłek et al., 2020).

11.4.5 Analyse des avantages et des inconvénients de la DSC

Avantages

- Grand domaine de température couvert
- Grande zone homogène
- Montée en température rapide
- Utilisation d'une dizaine de mg d'échantillon
- Analyse rapide
- Ne nécessite aucune préparation de l'échantillon
- La possibilité de faire plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement pour voir l'évolution de la structure du matériau et les effets de fatigue pour la DSC.

12 RECOMMANDATIONS

La traçabilité de la cire d'abeille est le point essentiel puisque souvent, les apiculteurs amènent leurs cadres de corps et leurs cires chez le cirier qui ne pose pas de questions et ne cherche pas à savoir car la demande est telle qu'il ne prenne ni le temps, ni la peine de faire attention à la provenance de la cire et la composition de celle-ci.

Etant donné que nous n'avons pas encore collecté suffisamment de données sur le circuit de la cire en Algérie (exploitation des résultats des questionnaires élaborés), nous nous contenterons ici de donner quelques recommandations de base.

12.1 Recommandations pour les Apiculteurs

12.1.1 En cas de suspicion de fraude :

- Conserver les cires suspectes et surtout ne pas les remettre en circulation dans les colonies ou celle des collègues ni chez les coopératives apicoles.
- Organiser le renouvellement chronologique des cadres suspects de cires sur plusieurs années.
- Assurer la traçabilité et la gestion différentielle des cires.
- Changer au fur et à mesure les cadres suspects.
- Contacter une structure sanitaire en cas de problème majeure (Ministère de l'Agriculture, section production animale ou la fédération nationale des Apiculteurs Algériens).
- Contacter la Direction des fraudes afin d'établir un procès-verbal de prélèvement et demander des analyses de cire.

12.1.2 Bonnes pratiques d'achat

Vu le coût élevé de ces analyses, c'est une mission qui devrait être prise en charge par l'Etat ou passer par les coopératives apicoles. Les bonnes pratiques d'achat pour prévenir ces problèmes sont :

- Demander des garanties sur l'origine des cires selon les cas : type de cire, pays d'origine, fournisseur, pratiques apicoles et lieux de production dans le cas d'un achat de cire à un apiculteur,
- Demander si des certificats d'analyses si disponibles, Vérifier la conformité de l'étiquetage des cartons: numéro de lot, type de cire, date de fabrication, agrément du cirier si disponible dans le cas d'un achat de cire gaufrée,

- Demander à ce que le numéro de lot soit noté sur la facture pour assurer la traçabilité.

12.1.3 Bonnes pratiques apicoles

Enfin, adopter des bonnes habitudes lorsqu'on veut traiter sa propre cire, voici quelques rappels sur des gestes importants :

- Apporter uniquement de la cire issue de la découpe des opercules ;
- Préférer le gaufrage avec sa propre cire d'opercules ;
- Faire bâtir des cadres par les abeilles (petits producteurs) ;
- Changement régulier des cadres bâtis.

CONCLUSION

Le travail que nous présentons dans ce mémoire avait comme objectif de mieux connaître la cire d'abeille, d'apprécier ses qualités, ses utilisations afin d'enrichir nos connaissances en apiculture.

En raison de sa cherté, la cire est dans la majorité des cas sujette à des manipulations de falsifications, ce qui fait que nous nous retrouvons souvent devant des cires frelatées achetées au même prix que les cires pures.

La visée exploratoire de ce travail, a permis :

- d'élaborer un recueil des données issues de la bibliographie.
- la Collecte d'informations sur les flux et les principaux acteurs du circuit de la cire à usage apicole (production, composition, qualité, domaine d'utilisation, etc.)
- d'identifier les pratiques frauduleuses et leur impact sur les abeilles et les colonies et les risques qu'ils présentent sur la filière apicole.
- Etude de quelques méthodes d'analyses utilisées pour l'évaluation de l'authenticité de la cire d'abeille avec une analyse critique de chaque méthode.
- De proposer un questionnaire pour les coopératives apicoles et pour les apiculteurs pour mieux connaître le circuit de la cire en Algérie.
- De proposer des recommandations à l'adresse des apiculteurs pour combattre les fraudes.

Pour ce qui est des analyses de fraudes à la paraffine, les méthodes physico-chimiques classiques montrent de vraies limites mais elles restent les moins coûteuses.

Les analyses fines tel que la CG ou la CG-MS des différentes fractions apportent quant à elles beaucoup d'informations et permettent d'identifier avec certitude les adultérants, mais restent fastidieuses, polluantes et chères. La recherche scientifique continue d'orienter ses efforts pour trouver des solutions viables à l'analyse de la cire, parmi les pistes intéressantes se trouvent l'analyse IRTF-ATR ainsi que les analyses thermiques telles que la DSC.

Ce travail pourra être poursuivi dans le cadre du développement du secteur apicole Algérien en apportant des éclaircissements sur les moyens d'identification des adultérants de la cire en mettant en évidence des méthodes d'analyse en développement aujourd'hui.

Références bibliographiques

- Bernal J.L., Jiménez J.J., Del Nozal M.J., Toribio L., Martín M.T. 2005.** Physico-chemical parameters for the characterization of pure beeswax and detection of adulterations. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107, p158–p166. DOI 10.1002/ejlt.200401105
- Bogdanov. 2009.** Beeswax: Production, Composition and Control. Beeswax book [en ligne], disponible sur <http://www.bee-hexagon.net/wax/> [consulté le 16 mars 2016].
- Bourfis N, Ferhoum F. 2006.** Contrôle de pureté des cires d'abeille et essai de détermination d'un seuil maximal d'incorporation des paraffines. Mémoire de fin d'études d'ingénieur, Technologie des corps gras, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département Technologie Alimentaire, Université M'Hamed Bouguerra - Boumerdes.
- Bruneau, E. 2004.** Gaufrer sa cire. *Abeilles and cie*, n° 104, p26-p27.
- Casteel, D.B. 1912.** The manipulation of the wax scales of the honey-bee. *US Department of Agriculture, Bureau of Entomology*, 161, p1-p13.
- Darchen, R. 1968.** Les glandes cirières et la cire. In *Traité de biologie de l'abeille : Biologie et physiologie générales*. 1, p450-p473.
- Donadieu Y., Marchiset. C. 1984.** La Cire dans la thérapie Naturelle, Edition MALOINE. 127 p
- Echauffour. 2003.** Epuration du miel et traitement des opercules. In *Guide pratique de l'Apiculture*: Editions de l'O.P.I.D.A, p259-p264.
- FAO, JECFA. 2005.** BEESWAX, Combined Compendium of Food Additive Specifications [en ligne],
- Freudenstein F. 1960,** On a theory for the type synthesis of mechanisms. Columbia University, New York.
- Gharbi M. 2011.** Les produits de la ruche : Origines - Fonctions naturelles – Composition Propriétés thérapeutiques Apithérapie et perspectives d'emploi en médecine vétérinaire. Thèse de Doctorat, Vetagro Sup Campus Veterinaire De Lyon, Université Claude-Bernard - Lyon I (Médecine - Pharmacie).
- Haderbache L. 2004.** La cire d'abeille et Contrôle de qualité et détection des fraudes (Cas particulier des paraffines). Mémoire de Magister en technologie alimentaire, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département Technologie Alimentaire, Université M'Hamed Bouguerra - Boumerdes.
- Jéanne, F. 2001.** Constructions naturelles et cire gaufrée. In *Guide pratique de l'Apiculture*, Echauffour : Editions de l'O.P.I.D.A, 449-54.
- Jean-Prost P. 2005.** Connaitre l'abeille – Conduire le rucher. Livre « Apiculture », 7^{ème} Edition.
- Jiménez, J.J., J.L. Bernal, M.J. del Nozal, M.T. Martín, et L. Toribio. 2009.** Identification of adulterants added to beeswax: Estimation of detectable minimum percentages. *European Journal of Lipid Science and Technology* 111 (9), p902-p911.

M. Gonnet, P. Lavie. 1960. Influence Du Chauffage Sur Le Facteur Antibiotique Présent Dans Les Miels. Les Annales de l'Abeille, INRA Editions. 3 (4), p349-p364. fihal-00890141f (2003)

Maia M., Nunes F. M. 2013. Authentication of beeswax (*Apis mellifera*) by high-temperature gas chromatography and chemometric analysis. *Food Chemistry* 136, p961–p968.

Milek M., Drogoń A., Pyda M., Czerniecka-Kubicka A., Tomczyk M. and Dżugan M.. 2020. The use of infrared spectroscopy and thermal analysis for the quick detection of adulterated beeswax. *Journal of Apicultural Research*, DOI: 10.1080/00218839.2020.1773037

Ministère de l'Environnement et des Energies Renouvelables. décembre 2019. Direction de la préservation et la conservation de la biodiversité et des écosystèmes, Guide des bonnes pratiques pour une Apiculture Biologique, Algérie – 1ère Edition.

Pirk, Hepburn, Radloff and Tautz. 2004. Honeybee combs: construction through a liquid equilibrium process. *Natur wissen schaften*, 91, p350–p353.

Pyda, M. 2013. Chapter 9: Melting. In E. Piorkowska & G. Rutledge (Eds.), Handbook of polymer crystallization (pp. 265–285). JOHN WILEY & SONS, INC.

Schryve A, 2016. Etat des lieux sur les cires à usage apicole utilisées en France Métropolitaine. Evaluation des points critiques. Thèse de Doctorat, Vetagro Sup Campus Veterinaire De Lyon, Université Claude-Bernard - Lyon I (Médecine - Pharmacie).

Serra Bonvehi, J. and F. J. Orantes Bermejo. 2012. Detection of Adulterated Commercial Spanish Beeswax . *Food Chemistry*. 132 (1), p642-p648.

Špaldoňová, A., Havelcová, M., Lapčák, L., Machovič, V. and Titěra, D. 2020. Analysis of beeswax adulteration with paraffin using GC/MS, FTIR-ATR and Raman spectroscopy, *Journal of Apicultural Research*. p1-p 11. <https://doi.org/10.1080/00218839.2020.1774152>.

Tulloch, A. P. 1980. Beeswax : Composition and analysis. *Bee world* 61 (2), p47-p62. <https://doi.org/doi:10.1080/0005772X.1980.11097776>

Was, E., SzczeRsna, T. and Rybak-Chmielewska, H. 2015. Application of gas chromatography with the mass detector (GC-MS) technique for detection of beeswax adulteration with paraffin. *Journal of Apicultural Science*. 59(1), p143–p152. <https://doi.org/10.1515/jas-2015-0015>

