

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

Genie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Obtention de l'ensio-actif
par
sulfonation d'alcool gras*

Proposé par :

P^r S.E. CHITOUR

Etudié par :-

A. ATTAF

Dirigé par

**T. AHMED ZAÏO
P^r S.E. CHITOUR**

PROMOTION

92/93

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE AUX UNIVERSITES ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

-----S U J E T-----

OBTENTION DE TENSIO - ACTIF
PAR
SULFONATION D'ALCOOL GRAS

Proposé par :
Pr S.E.CHITOUR

Etudié par :
A. ATTAF

Dirigé par :
T.AHMED ZAID
Pr S.E.CHITOUR

Promotion 92/93

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE AUX UNIVERSITES ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

الموضوع: الحصول على منظف عن طريق سلفنة كحول دسم
ملخص: إن عملية سلفنة قذح تجاري لكحول دسم اقزوسيلي
قد تمت داخل مفاعل زجاجي حجم 500 مل، الوتر المسلفت
المستعمل هو الأولييوم (حمض الكبريت الذي
يحتوي 30% من ثلاثي أكسيد الكبريت).

Sujet : Obtention de tensio - actifs par sulfonation d'alcool gras

Résumé : La sulfonation d'une coupe commerciale d'alcool gras éthoxylé a été conduite dans un réacteur en verre de 500 ml. L'agent sulfonant utilisé est l'oléum à 30%. L'influence des paramètres, la température, le rapport molaire sur le rendement en matière active et quelques unes des caractéristiques du produit de la réaction a été recherchée.

Summary : Sulfonation of an ethoxylated fatty alcohol cut has been conducted in a 500 ml glass reactor with oleum (30% SO₃). The influence of temperature and molar ratio (oleum/alcohol) on the active matter yield and a few of the product properties has been investigated

REMERCIEMENTS

Ce projet de fin d'études a été réalisé à l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Monsieur S.E.CHITOUR Professeur à l'ENP, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et mes sincères remerciements.

mes remerciements les plus vifs ainsi que ma profonde gratitude s'adressent également à Monsieur T AHMED ZAID Maître Assistant à l'ENP, pour son assistance permanente, son aide précieuse et son soutien moral. Ainsi qu'à Mademoiselle F.BOUCAL et Monsieur A.RAHIM qui m'ont aidé tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également :

Aux responsables de l'Entreprise Nationale des Cosmétiques ENAD de Reghaia, qui nous ont permis de faire des analyses au sein de leur laboratoire.

A mes professeurs et assistants pour leur aide et la bienveillance qu'ils n'ont cessé de me prodiguer tout au long de ma formation et à toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Je pris Madame CHARHARI d'accepter ma respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'elle me fait en assurant la présidence du jury.

SOMMAIRE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

HISTORIQUE

I - LES DETERGENTS

II - PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES DES TENSIO - ACTIFS
EN SOLUTION

III - LES ALCOOLS GRAS

IV - PROCEDES D'OBTENTION DES ALCOOLS GRAS

IV - 1 - Les alcools gras naturels

IV - 2 - Les alcools gras synthétiques

IV - 3 - Propriétés des alcools gras

IV - 4 - Domaine d'utilisation

V - LA SULFONATION

VI - SULFONATION DES ALCOOLS GRAS

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

I - ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA CHARGE

- I - 1 - Analyse par les essais normalisés
- I - 2 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse
couplée à la spectrométrie de masse
- I - 3 - Analyse par la spectrophotométrie infra - rouge

II - ESSAIS DE SULFATATION DE LA CHARGE

- II - 1 - Matériels
- II - 2 - Paramètres opératoires
- II - 3 - Protocole opératoire

III - CARACTERISATION DU PRODUIT OBTENU

- III - 1 - Détermination du rendement en matière active
- III - 2 - Détermination de la couleur Klett
- III - 3 - Détermination du pouvoir mouillant
- III - 4 - Détermination de la H.L.B
- III - 5 - Détermination de la C.M.C
- III - 6 - Détermination du point de trouble
- III - 7 - Détermination du pouvoir moussant

IV - CONCLUSION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail est la suite, de l'étude de la sulfonation des alcools gras éthoxylés, entamée depuis quelques temps au département de Génie Chimique.

Dans les travaux précédents [1], la coupe d'alcools gras éthoxylés a été d'abord caractérisée par différentes méthodes analytiques, puis des essais de sulfonation ont été réalisés en discontinu, dans un réacteur en verre de 500 ml, l'agent sulfonant utilisé était de l'acide sulfurique concentré 96%.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'effectuer le même travail en utilisant l'oléum à 30% de SO_3 libre comme agent de sulfonation.

Historique

C'est en Mésopotamie, il y a plus de 4000 ans qu'on avait remarqué les propriétés nettoyantes d'un produit mou obtenu, à partir d'un mélange de graisses et de cendres.

Ce n'est qu'au 13^{ème} siècle que l'on a su faire du savon solide à partir des cendres de Varech (qui contiennent du carbonate de sodium) et de suif.

Au début du 19^{ème} siècle, le chimiste Français CHEVREUIL explique les étapes de la saponification.

Au début du 20^{ème} siècle, la production se diversifie : poudres, savons de toilettes, savon glycélines.

Entre 1955 et 1978 la production de savon a pratiquement été divisée par deux; ceci est dû aux nombreux usages intéressants des agents tensio - actifs qu'offrent les opérations générales des industries du textile.

En conséquence, le nombre de ces produits qu'elles utilisent surpassé le nombre de ceux consommés par toutes les autres industries.

Depuis l'invention des huiles sulfatés, vers 1870, et jusque dans la présente décade, presque tous les nouveaux produits tensio-actifs ont été mis au point en vue d'une application particulière aux textiles.

L'avènement des agents tensio-actifs synthétiques a stimulé le développement rapide des procédés intéressants pour le traitement des textiles, procédés qui étaient irréalisables avec le savon.

En règle générale, chaque type d'agent tensio - actif synthétique possède quelques propriétés saillantes qui peuvent être utilement mises à profit; ce sera un grand pouvoir mouillant ou pénétrant, ou un effet spécifique dans la teinture, ou sa compatibilité avec les sels ou autres produits chimiques, ou une certaine affinité pour les fibres.

I. - LES DETERGENTS

Certains corps dissous dans l'eau possèdent la propriété étonnante de changé, d'une façon très importante, l'énergie superficielle de leurs solvants, même aux concentrations les plus faibles. Il s'agit très généralement d'une diminution plutôt que d'un accroissement de l'énergie superficielle. De tels corps dissous ont été appelés agents tensio - actifs, et leur effet particulier, la tensio - activité [1].

Une surface ou une interface constitue la limite de séparation de deux phases. Dans tout système hétérogène ces limites de séparation présentent une importance fondamentale pour le comportement du système considéré en totalité. Il existe cinq types possibles d'interfaces : solide - gaz, solide - liquide, solide - solide, liquide - gaz et liquide - liquide. Les interfaces solide - gaz et solide - solide ne présentent pas un grand intérêt dans une étude des tensio - actifs. Les trois autres types qui, tous, comportent au moins une phase liquide, sont sensibles à l'influence des agents tensio - actifs [1].

Un détergent est une substance tensio - active qui a la caractéristique d'agir sur une interface, eau - air à faible concentration. Elle possède aussi un pouvoir marqué de diminuer la tensio - superficielle de l'eau [2].

Les agents de surface, encore appelés surfactants ou agents tensio - actifs, sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière. Ce sont des molécules formées de deux parties d'affinités opposées; une partie est hydrophile ou polaire (B), l'autre partie est hydrophobe; lipophile ou apolaire (A). La partie lipophile est une chaîne grasse, ramifiée ou non, rattachée ou non à un noyau benzénique. La partie hydrophile est soit constituée d'un groupement carboxylate, un groupement sulfonate ou sulfaté, un groupement ammonium soit une chaîne poly-éthoxylée, cette seconde partie est soit rattachée directement à la partie lipophile, soit indirectement par l'intermédiaire des fonctions : éther, ester, amide ou sulfon-amide.

On distingue trois modalités possibles d'emplacements :

1 - emplacement terminal : cas par exemple du savon $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{COONa}$

2 - emplacement externe : le groupe hydrophile est lié au groupe hydrophobe par un groupe de liaison aliphatique ou aromatique : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Na}$

3 - emplacement interne : le groupe hydrophile sépare la chaîne hydrophobe en deux fragments courts par exemple : $R_1-C-CHOSO_3Na$
 R_2

La molécule du composé comporte au moins un groupement susceptible d'assurer une affinité pour les surfaces nettement polaires, entraînant le plus souvent la solubilisation dans l'eau, et un radical ayant peu d'affinité pour l'eau [3].

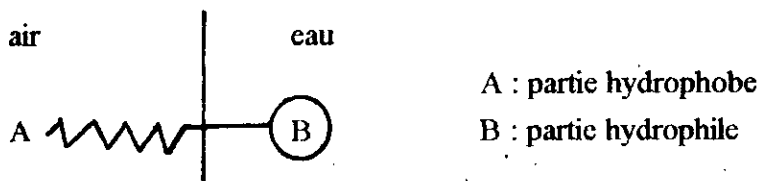


Figure 1

A - CLASSIFICATION DES TENSIO - ACTIFS

Il est possible de classer les agents tensio - actifs suivant leur emploi, leurs propriétés physiques (solubilité dans l'eau ou les solvants), ou leur structure chimique. Ces détergents ou agents tensio-actifs se divisent en plusieurs classes, dont les principales sont indiquées dans le tableau I.

Le classement le plus rationnel, à l'heure actuel, est celui fondé sur le caractère ionique des agents de surface [3].

Tableau I

| | | | |
|-------------------|--|---|---------------|
| Anionique | <ul style="list-style-type: none"> - acides carboxylates - esters sulfuriques d'acides - acides alcanes - sulfoniques - acides sulfoniques - aromatiques alcoyles - anioniques divers | } | sel de sodium |
| Cationique | <ul style="list-style-type: none"> - sels d'amine - sels d'ammonium quaternaire sels de base non azotés | | |
| Anionique | (liés par fonction éther, ester, amide, etc.....) | | |

Tableau I (suite)

| | |
|---|--|
| Ampholytes | <ul style="list-style-type: none"> - amino carboxylés - esters amino - sulfuriques - alcanes sulfoniques aminés - acides sulfoniques aromatiques aminés - autres combinaisons |
| Agents émulsifiants insoluble dans l'eau | groupe hydrophile (ionique, non ionique) |
| Systèmes non aqueux | <ul style="list-style-type: none"> - acides, sels, esters, composés hydroxylés - composés halogénés, groupes divers et mixte. |

Les formules générales des principaux entre eux sont donnés dans le tableau II.

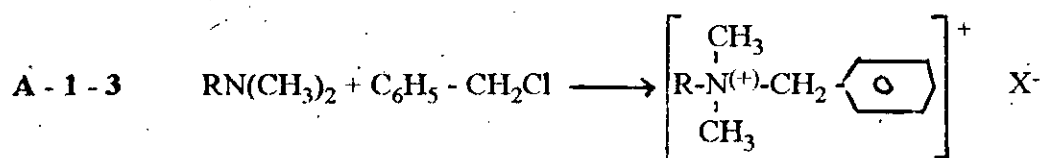
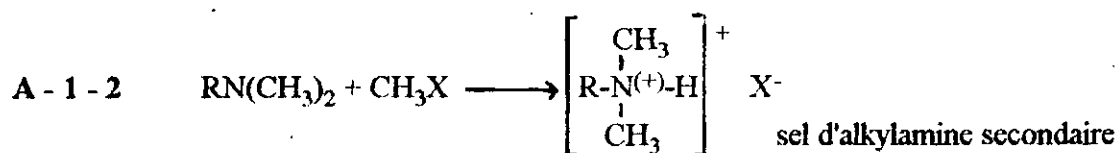
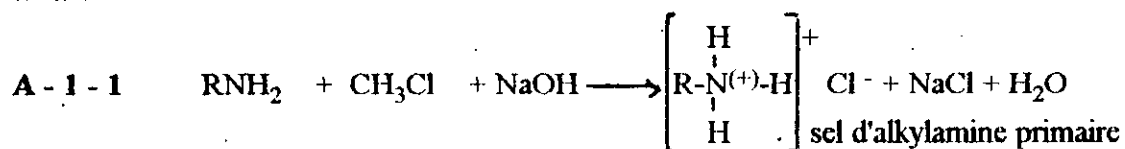
Tableau II [3]

| | | |
|--------------------|---|---|
| Anionique | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{13}-\text{SO}_3\text{Na}$ $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2-\text{CH}}\right)_2-\left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2-\text{CH}}\right)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ | <p>palmitate de sodium (savon)</p> <p>myristylsulfate de sodium</p> <p>myristylsulfonate de sodium</p> <p>Dodecyl benzène sulfonate de sodium (alcoyle arylsulfonate)</p> |
| non ionique | $\left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3-\text{CH}}\right)_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}))_n-\text{H}$ | <p>"nonyl" phénol poly éthoxylé</p> <p>alcool poly éthoxylés</p> |
| Cationique | $\left[\begin{array}{c} \text{R}'''' \\ \\ \text{R} - \text{N} - \text{R}'' \\ \\ \text{R}' \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ | sel quaternaire |

A - 1 - Les agents de surface cationique

Ce sont des agents de surface possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse, pour fournir des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface.

Les différents agents de surface cationiques peuvent être classés en plusieurs groupes, les plus importants sont obtenus en alkylant une amine primaire, secondaire ou tertiaire.



Les agents de surfaces cationiques n'agissent qu'en milieu acide, sont très irritants et présentent des incompatibilité [4].

A - 2 - Les agents de surface anioniques

Ce sont des agents de surface possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse, pour fournir des ions organiques chargés négativement et responsables de l'activité de surface [4].

Les principaux agents de surface anioniques peuvent être classés en plusieurs groupes.

A - 2 - 1 - Les sels d'acides gras

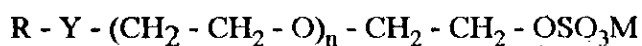
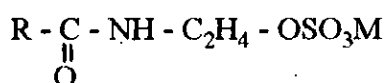
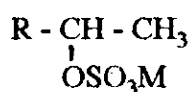
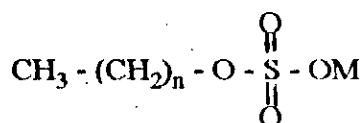
RCOOM ; RCOO^- provient de l'acide gras et M^+ est un cation minéral (alcalin ou métallique) ou organique

A - 2 - 2 - Les agents de surface anioniques à groupements sulfatés

Dans ces sels, la chaîne alkyle peut être :

- simple, hydrocarbonée
- porteuse d'autres fonctions (ester, amide, éther)

Exemple



où Y = - O -, -CO₂-, -NH -, -CONH-, -ArO-, ...

A - 2 - 3 - Les agents de surface à groupement sulfonate

Il faut distinguer d'une part les dérivés sulfonés dont le groupement sulfonaté est greffé sur une chaîne hydrocarbonée simple et, d'autre part, les dérivés sulfonés dont le groupement sulfonate est greffé sur une chaîne hydrocarbonée possédant une ou plusieurs fonctions [5].

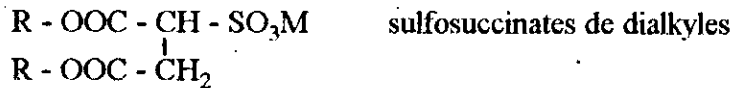
C'est le cas par exemple :

R - SO₃M alkylsulfonates

R - Ar - SO₃M alkyl arylsulfonates

Ar - R - SO₃M aralkyl sulfonates

Ar = benzène, toluène, naphthalène, xylène ou même phénol



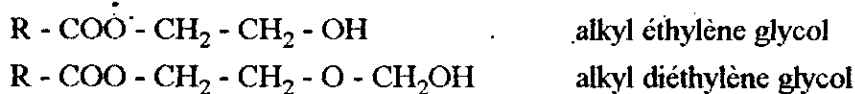
A - 3 - Les agents de surface non - ionique

Ce sont des agents de surface ne donnant pas naissance à des ions en solution aqueuse. La solubilité dans l'eau des agents de surface non - ionique est due à la présence dans leurs molécules de groupements fonctionnels ayant une forte affinité pour l'eau [4].

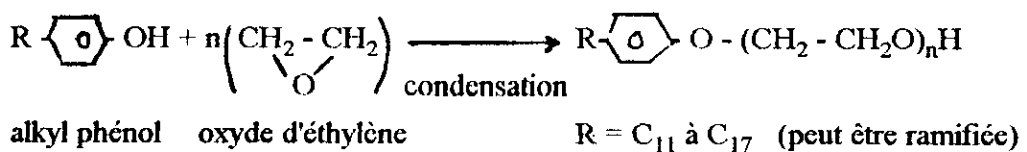
Ils sont principalement constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires, sont aussi pratiquement insensibles aux conditions de PH, sont compatibles avec les agents de surface anioniques, cationiques et ampholytes.

Ils sont classés généralement suivant la nature de la liaison qui unit la partie hydrophile à la partie lipophile : liaison ester, éther oxyde, ou amide [5].

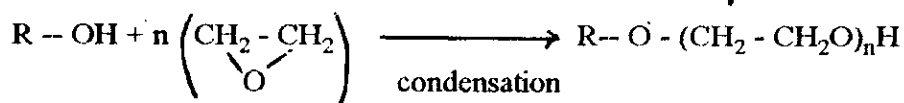
A - 3 - 1 - Les agents de surface non - ionique à liaison ester



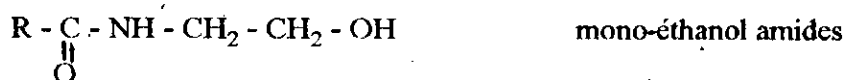
A - 3 - 2 - Les agents de surface non - ionique à liaison éther

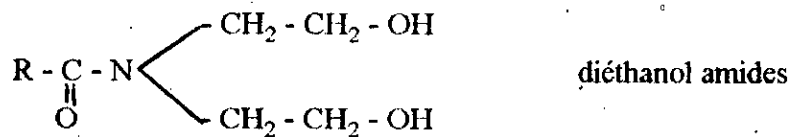


ou



A - 3 - 3 - Les agents de surface non-ioniques à liaison amide





A - 4 - Les agents de surface ampholytes ou amphotères

Ce sont des agents de surface possédant deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère d'agent de surface anionique ou cationique. Ce comportement ionique est analogue à celui des composés amphotères au sens le plus général [4].

Ils sont compatibles en toutes proportions avec les autres tensio - actifs.

Ils sont d'excellents détergents fournissant une mousse abondante et stable. Ils sont généralement peu irritants pour la peau et les yeux.

Ces agents de surface sont stables à froid en milieu alcalino ou acide concentré [5].

Les agents de surface sont des composés chimiques qui, dissous ou dispersés dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à une interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico - chimiques ou chimiques d'intérêt pratique.

II - PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES DES TENSIO - ACTIFS EN SOLUTION

Les agents de surface sont des substances amphiphiles. En effet, leur molécule est formée d'une partie apolaire, une longue chaîne hydrocarbonée, qui n'a pas d'affinité pour l'eau et d'une partie polaire hydrophile, ionisée ou non qui a beaucoup d'affinité pour l'eau.

L'affinité ne dépend pas que des interactions attractives entre molécules mais concerne la tendance vers l'énergie minimale du système constitué par les molécules amphiphiles dans l'eau. Du fait que la molécule de l'agent de surface est amphiphile, elle entraîne une modification de certaines propriétés physico - chimiques des solutions aqueuses [5]

Les principaux phénomènes conditionnés par la présence de tensio - actifs dans une solution sont les suivants.

II - 1 - La Mouillabilité

Que se passe - t - il, si l'on dépose une goutte du liquide sur une surface solide Elle peut "s'étaler" en formant un film mince, on dit alors que le liquide "mouille" le solide. Elle peut aussi rester sous forme de goutte posée sur la surface. Le liquide ne "mouille" pas le solide. Dans ce cas, l'angle formée par la surface solide et la tangente à la surface liquide au point de raccordement (figure 2) (pris par convention à l'intérieur du liquide) appelé angle de contact, varie suivant la nature du solide et du liquide [5].

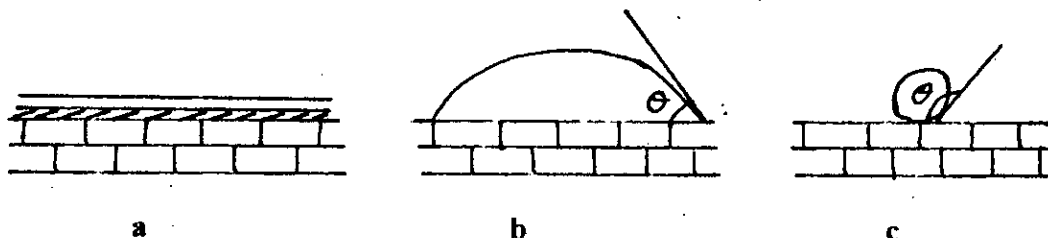


Figure 2 : mouillage d'un solide par un liquide

- a) $\theta = 0^\circ$ solide parfaitement mouillable
- b) $0 < \theta < 90^\circ$ solide plus ou moins mouillable
- c) $90^\circ < \theta < 180^\circ$ solide plus ou moins non mouillable

II - 2 - Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant d'une solution est défini comme son degré d'aptitude à la mouillance ou tendance qu'elle possède à s'étaler sur une surface. Une diminution de l'angle de raccordement entre la solution et la surface solide se traduit par une augmentation de la mouillance [5].

La méthode allemande normalisée DIN 52 901 permet d'examiner le pouvoir mouillant en utilisant un tissu de coton normalisé en forme de disque rond de 10 cm² fixé à un fil de perlon et plongé verticalement dans le bain (figure 3).

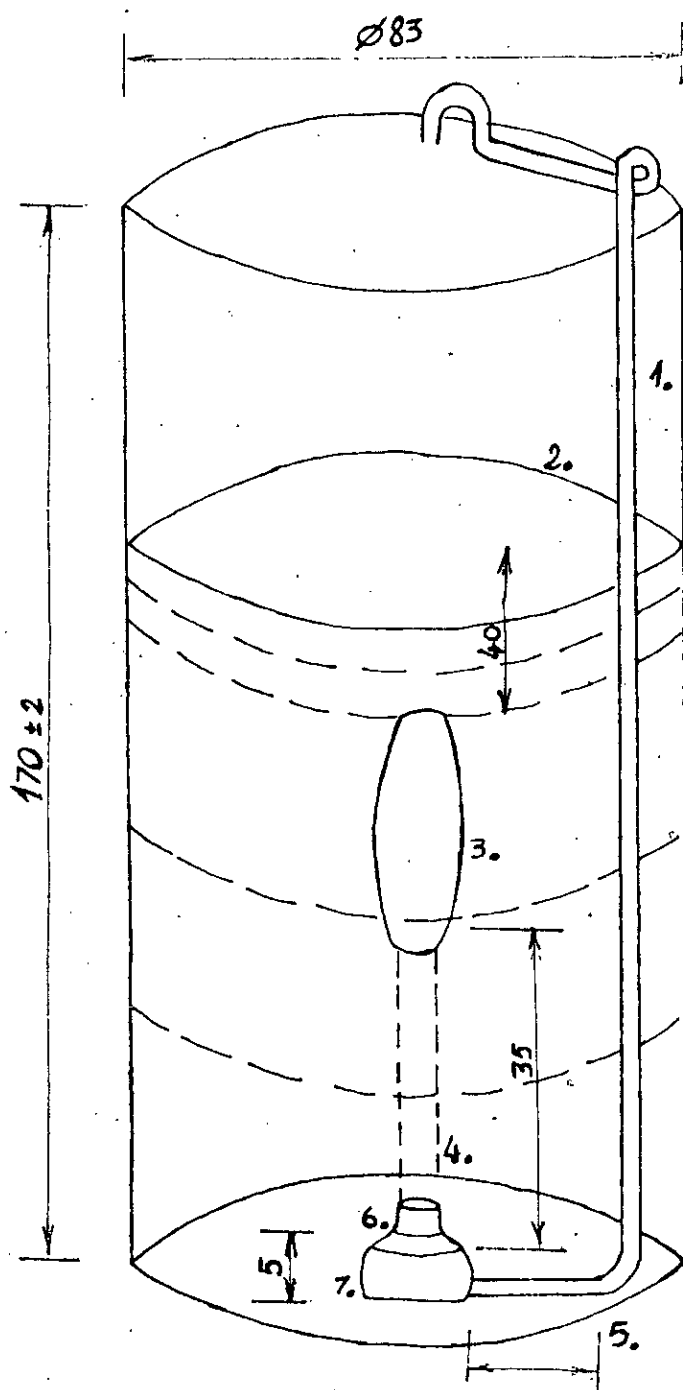
On mesure le temps entre le moment de l'immersion du disque et sa chute au fond. Après dix mesures on prend la moyenne, les temps moyens pour des concentrations différentes de mouillage sont représentés sur du papier log - log. De ce fait, le pouvoir mouillant est défini par les concentrations extrapolées en gramme par litre qui correspond à une durée de mouillage de 100 secondes à 20°C. Plus cette concentration est faible meilleur est le pouvoir mouillant [2].

II - 3 - Le Pouvoir Moussant

La mousse est définie comme un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formées par la juxtaposition des bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide [17].

- Le pouvoir moussant, qui est le degré d'aptitude à former une mousse, est une caractéristique des solutions possédant une surface organisée.

- Dans les combinaisons ioniques à groupe hydrophile terminal l'optimum de la formation de mousse est en général auprès des combinaisons avec 12 - 14 atomes de carbone, et pour les combinaisons à groupe hydrophile interne avec 14 - 16 atomes de carbone dans le reste hydrophobe [5].



EXAMEN
DU
Pouvoir Mouillant
D'après DIN 53901
Fig. (3)

1. Fil non corrodable
2. Hauteur de liquide pour 500 ml de contenu
3. Disque mouillé $\phi 35$ mm.
4. Fil de perlon
5. Marque de mesure
6. Bouchon de caoutchouc
7. Bague avec perforation conique de 4 mm

Mesure du pouvoir moussant : Norme iso 696 - 1968

Norme AFNOR t73 - 404 (voir annexe 5)

II - 4 - Pouvoir dispersant

Le terme pouvoir dispersant est couramment utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains produits de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. C'est le degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion.

Dispersion : une dispersion désigne en effet le mélange de deux phases non miscibles l'une étant répartie en fine particules au sein de l'autre [5].

II - 5 - Pouvoir émulsionnant

Emulsion : les émulsions sont des systèmes hétérogène à deux ou plusieurs phases liquides, constitué par un liquide continu et au moins un deuxième liquide non miscible, intimement dispersé dans le premier, sous forme de fines gouttelettes.

Les émulsions se présentent sous des aspects variés selon la dimension des particules dispersées dans la phase continue [6].

Le pouvoir émulsionnant : est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion [5]

II - 6 - Le pouvoir détergent

Il s'agit du degré d'aptitude d'un agent de surface à promouvoir la détergence, processus selon lequel des salissures (ou souillures) sont enlevées et mises en solution ou en dispersion. Au sens ordinaire, la détergence a pour effet le nettoyage ou lavage des surfaces solides.

* Le pouvoir détergent d'un agent de surface ne peut être défini en valeur absolue car il dépend de nombreux facteurs.

- nature du support solide;
- nature de la salissure;

- conditions de lavage : température, durée, agitation, PH
- présence d'additifs.

* Considéré du point de vue physico - chimique, le phénomène de lavage (ou détergence) est très complexe et comprend au moins trois phases principales.

- mouillage de la salissure et de son support;
- rupture de la liaison salissure - support;
- dispersion de salissure et maintien en suspension
- rinçage : les particules de saleté piégées dans le bain sont éliminées par rinçage abondant.

Notons cependant qu'on distingue deux domaines concernant la détergence. L'hygiène corporelle d'une part et la détergence industrielle et ménagère d'autre part.

III - LES ALCOOLS GRAS

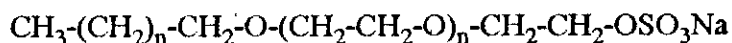
Pour la première fois dans l'histoire de l'industrie, les alcools gras furent les premiers à être utilisés comme matière de base dans la fabrication des tensio - actifs (détergents). Ce sont ces produits de longueur de chaîne pouvant aller de C_8 à C_{22} ayant un groupement OH primaire de formule RCH_2OH . Parmi les alcools gras, il y a ceux dérivés des corps gras naturels tels que, les graisses, les huiles, les cires animales et végétales et d'autres, pour les plus grandes parties l'origine synthétique.

Les alcools gras naturels ou entièrement synthétiques sont utilisés pour la synthèse des catégories de détergents suivants [6] :

a - Alcools sulfatés $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-OSO_3Na$

b - Alcools ethoxylés $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2OH$

c - Alcools éther sulfatés



Les tableau III et IV suivants donnent les spécifications des alcools gras.

| Nom | Nombre d'atomes de carbone | Nombre d'iode | Point de solidification | Intervalle de température d'ébullition à 760 mm Hg | Nombre d'hydroxy |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------------|---|---------------------|
| Alcool laurique linéaire | C ₁₀ - C ₁₈ | < 0,5 | 17 - 21 | 220 - 320 | 275 - 75 |
| Alcool laurique | C ₁₂ - C ₁₆ | < 0,5 | 18 - 22 | 240 - 320 | 280 - 5 |
| Alcool laurique 80% C ₁₂ | C ₁₂ - C ₁₄ | < 0,5 | 17 - 23 | 255 - 85 | 283 - 93 |
| Alcool myristique 35% C ₁₄ | C ₁₄ | < 0,5 | 36 - 38 | 280 - 95 | 255 - 62 |
| Alcool stéarique 35% C ₁₈ | C ₁₈ | < 0,5 | 55 - 59 | 340 - 55 | 203 - 10 |
| Alcool gras, oleyl, cetyl | C ₁₄ - C ₁₈ | < 0,5 | 48 - 52 | 320 - 50 | 210 - 20 |
| Alcool mixte saturés - insaturés | C ₁₈ | 45 - 120 | 04 - 35 | 310 - 65 | 200 - 20 |

Tableau III
Propriétés des alcools gras commercialisés à partir des graisses et huiles [8]

* plus le mélange est insaturé plus le point de solidification est bas et plus l'indice d'iode est grand

| Nom | Formule | Poids M (g) | Point de fusion | Interval d'ébullition (°C) | Nombre d'hydroxyle |
|-------------------------------------|------------------|-------------|--------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Décanol | $C_{10}H_{21}OH$ | 158 | 07 | 231 (760mmHg) | 355 |
| Undécanol | $C_{11}H_{23}OH$ | 172 | 14 | 131 (15mmHg) | 321 |
| Dodécanol (alcool laurique) | $C_{12}H_{25}OH$ | 186 | 24 | 132-7 (10 mmHg) | 301 |
| Tridécanol | $C_{13}H_{27}OH$ | 200 | 30 | 155 (13 mmHg) | 280 |
| Tétradécanol (alcool myristique) | $C_{14}H_{29}OH$ | 214 | 38 | 159-61 (10 mmHg) | 260 |
| Pentadécanol | $C_{15}H_{31}OH$ | 228 | 44 | | 246 |
| Hexadécanol (alcool palmitique) | $C_{16}H_{33}OH$ | 242 | 49 | 179-82 (12 mmHg) | 232 |
| Heptadécanol | $C_{17}H_{35}OH$ | 256 | 54 | | 219 |
| Octadécanol (alcool stéarique) | $C_{18}H_{37}OH$ | 270 | 58 | 202 (10 mmHg) | 208 |
| Octadécano (alcool oléique) | $C_{18}H_{35}OH$ | 268 | 15-16 | 177-83 (3 mmHg) | 209 |

Tableau IV

Propriétés physiques de quelques alcools gras [8]

Par alcools gras, il faut comprendre des alcools primaires linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

III - 1 - Alcools gras linéaires saturés [2]

La large plage de chaîne carbonée des alcools gras permet des utilisations variées, tant sous forme pure ou comme adjuvants de lubrification pour les huiles d'estampage, régulateurs du point de fusion pour des cires ou stabilisateurs de mousse.

| Transformation | Domaine d'utilisation |
|-----------------------|---|
| Ethoxylates | - Matières de base pour détergents émulgateurs, agents mouillants |
| Sulfates | - Matières de base pour détergents agents moussants, agents mouillants et dispersion |
| Ether sulfates | - Matières de base pour détergents produits de rinçage (nettoyage) |
| Sulfosuccinates | - Matières de base pour détergents. Agents mouillants rapides, agents moussants |
| Esters | - Agents lubrifiants - Agents surgraissants - Additifs de lubrification |

III - 2 - Alcools gras linéaires non - saturés [2]

Ils sont fabriqués par hydrogénation sous haute pression d'acide gras non - saturés, ou leurs esters à base de graisses végétales et animales. En raison de la double liaison, ils ont une remarquable polarité et une bonne affinité vis à vis des solvants. De plus, la double liaison forme un groupement réactif donnant lieu à un grand nombre de possibilités de réactions.

III - 3 - Alcools gras éthoxylés

Le groupement oxyde d'éthylène dans l'éther sulfate, modifie de façon significative les propriétés de la molécule, puisque deux molécules d'oxyde d'éthylène, donnent un éther sulfate ayant des caractéristiques très proche de celle du sulfate d'alcool gras, avec toute fois une effet détergent accru, du fait de l'augmentation de la longueur de la chaîne. Plus de trois groupes d'oxydes d'éthylène diluent la molécule, et de ce fait, son efficacité.

Ils peuvent être utilisés soit sous forme pure, soit transformés.

Forme pure :

- Agents surgraissants;
- Plastifiants;
- Agents de lubrification.

Transformation en :

- Alkyl polyglycol éthers;
- Sulfates;
- Ether sulfates;
- Phosphates;
- Sulfo-succinates;
- Ethers;
- Amines;
- Halogénures

IV - PROCÉDES D'OBTENTION DES ALCOOLS GRAS

Les alcools gras saturés représentent de loin, la partie la plus importante de ce groupe de produits. Il y a actuellement plusieurs procédés industriels pour fabriquer les alcools gras qui se différencient par les produits de départ, ainsi que par le principe de la réaction, d'où l'appellation d'alcools gras naturels et d'alcools gras synthétiques.

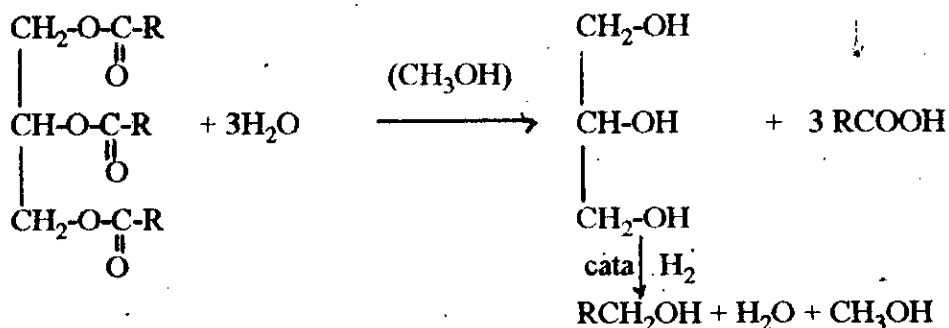
IV - 1 - Les alcools gras naturels

IV - 1 - 1 - Hydrogénation catalytique à haute pression de corps gras naturels

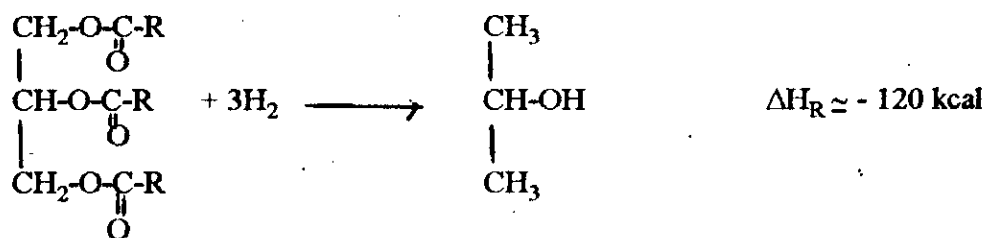
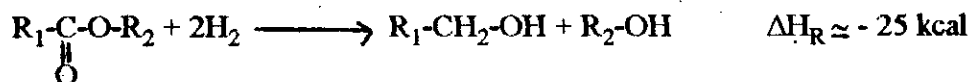
Ce procédé fut mis au point industriellement par le professeur SCHRAUT dans l'ancienne " DEUTSHE, HYDRIWERKEAG" vers 1930 [7].

Les acides gras provenant de la saponification catalytique (le plus souvent avec ZnO), ou de la méthanolyse des glycérides d'acide gras. Cette hydrogénation s'effectue environ à une pression de 200 bars et à une température de 250 à 350 °C.

Le mécanisme de la réaction est le suivant :



Les travaux entrepris par HAIDEGGER et LHADESSY [2] donnent certains détails dans le processus d'hydrogénation des acides gras du point de vue thermodynamique.



IV - 2 - Les alcools gras synthétiques [3]

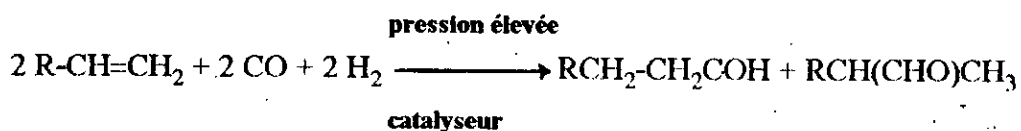
Les alcools naturels, ont généralement des compositions variables de plus leur coût élevé et les difficultés de purification, ont par conséquence, encouragés le développement des méthodes synthétiques pour les alcools spéciaux.

IV - 2 - 1 - Condensation d'Aldol

Les aldéhydes ou les cétones présentant un hydrogène sur le carbone adjacent au groupement carboxyle, peuvent être condensés en β -hydroxyle aldéhyde ou cétones respectivement, une déshydratation, suivie d'une hydrogénation catalytique, permet de former l'alcool. Par exemple, l'acétone est condensé en β -hydroxy-cétone, lequel est déshydraté en oxyde mésityl puis est hydrogéné en méthyl-isobutyl carbinol. La société UNION - Carbide Corporation a installé une usine dont la capacité est de 2 millions tonnes/an et produit des alcools secondaires à 12, 14, et 17 carbones.

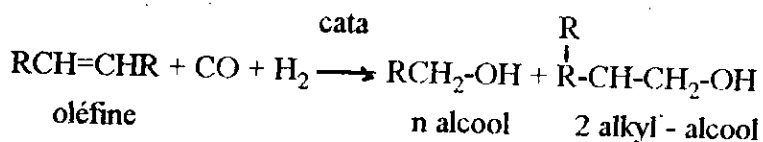
IV - 2 - 2 - Procédé oxo - réaction (hydroformylation)

En général, les oléfines réagissent avec du monoxyde de carbone et l'hydrogène en présence d'un catalyseur et sous haute pression.



Le mélange d'aldéhyde produit est réduit par l'hydrogène aux alcools correspondants.

IV - 2 - 2 - 1 - Procédé à un seul stade

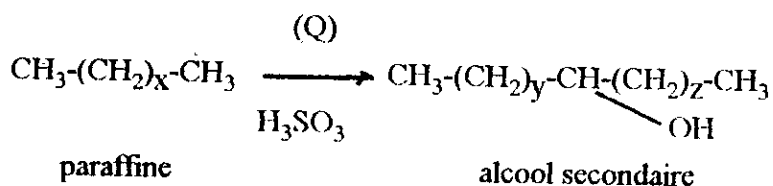


IV - 2 - 2 - 2 - Procédé à deux stades

La plupart des installations oxo dans le monde produisent des aldéhydes intermédiaires qui sont par la suite isolés, purifiés et hydrogénés. Le catalyseur utilisé est l'hydro-carbonyl de cobalt qui n'est pas modifié par autre coordinaat comme dans le procédé à une seule étape.

IV - 2 - 3 - Oxydation des paraffines

En phase liquide, l'oxydation des paraffines a été étudiée par un chimiste allemand en 1928 et fut améliorée par un chimiste russe vers la fin de 1950.



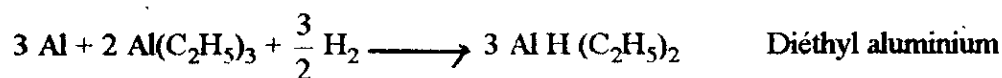
UNION Carbide Corporation a planté une usine dont la capacité est ^{de} 29 10⁴ t/an (54 10⁶ lb), pour la production des alcools secondaires linéaires allant de C₁₁ à C₁₅.

IV - 2 - 4 - Procédé Ziegler

On produit des alcools normaux, à chaîne droite par l'addition de l'éthylène au triéthyl aluminium. Dans les différents étapes le trialkyl aluminium est formé, lequel est converti en " Aluminium alkoxide" oxyde d'alkyl aluminium correspondant par l'oxydation à l'air. Après une hydrolyse, on obtient un mélange d'alcools primaires linéaires.

IV - 2 - 4 - 1 - Fabrication du trialkyl - aluminium

En hydrogénant la poudre d'aluminium à 110 - 140°C et sous pression 50 - 200 bars, on obtient le diéthyl aluminium.



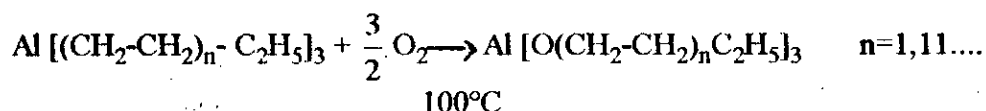
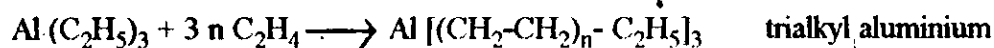
IV - 2 - 4 - 2 - Réaction du diéthyl aluminium avec l'éthylène

Il s'agit de la réaction suivante :



IV - 2 - 4 - 3 - Réaction d'insertion

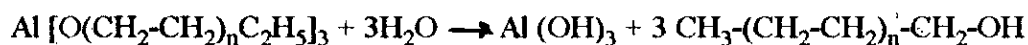
Celle - ci se déroule dans un réacteur tubulaire à 120°C environ et sous pression d'éthylène de 100 à 140 bars.



Au cours de cette étape d'autres produits peuvent se former tels que : les esters, éthers, des acides et des aldéhydes.

IV - 2 - 4 - 4 - Saponification

Il s'agit de la réaction suivante :



IV - 3 - Propriétés des alcools gras

IV - 3 - 1 - point de trouble des solutions aqueuses des dérivés de l'oxyde d'éthylène [8]

Les solutions aqueuses des agents de surface non - ioniques, obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène sur des molécules à hydrogènes mobiles, deviennent hétérogènes, lorsqu'on élève leur température, par suite de la formation de deux phases liquides. Cette apparition de deux phases est liée à la diminution de solubilité de l'agent

de surface, l'énergie des liaisons hydrogène n'étant pas suffisante pour retenir à chaud les molécules de l'agent de surface.

Cette particularité se manifeste par l'apparition d'un trouble, à une température d'autant plus élevée que le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène fixées sur le produit est plus grand. Par refroidissement, le mélange des deux phases redevient homogène, la température correspondante et qui est en fait un point de clarification est celle qui est mesurée pour déterminer la valeur du point de trouble de la solution.

- La connaissance de ce point trouble a une importance capitale car les diverses propriétés tensio-actives des solutions d'agents de surface non - ioniques varient très rapidement au voisinage de cette température.

- La température de trouble au point de trouble est influencée par la concentration de la solution en agent de surface, par le pH, par la présence de sels.

Ce phénomène ne se produit plus dans une solution ne contenant pas d'électrolytes, un produit tensio-actif très pur, en solution dans l'eau parfaitement déminéralisée, n'a plus de point de trouble.

| Longueur de la chaîne Degré d'éthoxylation | C ₁₂ | C ₁₄ | C ₁₆ | C ₁₈ |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0 | 16 | 30 | 45 | 56 |
| 1 | 11 | 25 | 36 | 46 |
| 2 | 0 | 0 | 24 | 40 |
| 3 | 0 | 0 | 19 | 32 |
| 4 | 0 | 0 | 1 | 18 |

Tableau VI : Point trouble d'après KRAFT des alkyl ethers sulfates

IV - 3 - 2 - Indice de trouble [15]

L'indice de trouble est défini, comme étant le nombre de millilitres d'eau distillée qui peut être ajouté sans trouble, à 30°C, dans une solution contenant un gramme de l'agent de surface étudié dans dix millilitres d'un solvant soluble dans l'eau. Le solvant retenu pour la normalisation de cette méthode est le n-propanol qui a l'avantage d'être courant et non toxique [16].

Norme internationale Iso - 4320, 1977

Norme française NF 410, 1977

Norme allemande DIN 53, 989.

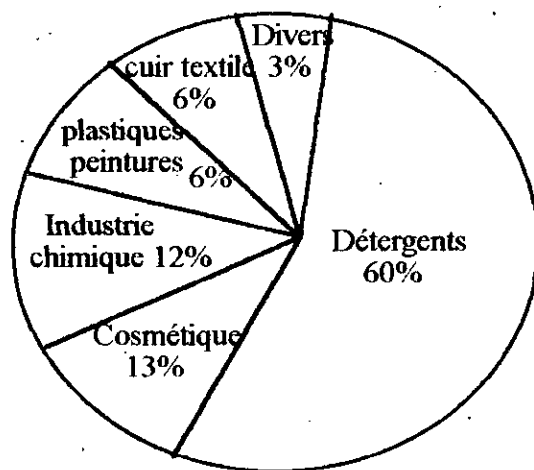
IV - 3 - 3 - Importance de la longueur de la chaîne alkyle dans les alcools gras

Les propriétés physico - chimiques des agents de surface dépendent de la longueur de la chaîne. Les sulfates d'alcools gras ou éther sulfatés issue d'un alcool gras en C_8/C_{10} sont des agents mouillants. En allongeant la chaîne jusqu'à C_{12}/C_{14} nous obtenons un produit fortement moussant. En allant plus loin jusqu'à C_{16}/C_{18} , la mousse est moins prononcée mais l'effet détergent est plus renforcé [9].

IV - 4 - Domaine d'utilisation

Les tensio - actifs synthétisés à partir des alcools gras sont utilisés dans divers domaines : cosmétiques, industrie du cuir, du textile et du plastique.

Parfois, ils sont utilisés tels que dans les cosmétiques, et en pharmacie comme facteurs de consistance, ou la fabrication d'esters dans les utilisations pétrochimiques. La figure 4 représente un histogramme traduisant la répartition des diverses applications industrielles des alcools gras [9].



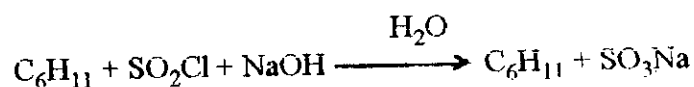
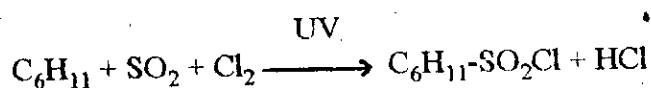
**Figure 4 : Répartition des diverses applications industrielles
des alcools gras dans les pays développés [9]**

V - LA SULFONATION

La sulfonation est l'introduction directe, dans une molécule du groupe sulfonique SO_2OH par substitution d'un atome d'hydrogène. Elle permet d'obtenir d'importants produits intermédiaires (dérivés sulfonés) conduisant à toute une série de composés de chimie fine.

Il existe d'autres méthodes de fonctionalisation pour aboutir à un agent tensio-actif, par exemple, la chlorosulfonation c'est - à - dire l'action d'un mélange de dioxyde de soufre et de chlore, la réaction étant catalysée par la lumière ultra violette [1].

Exemple : chloro - sulfonation du cyclohexane



Une classification selon les groupements hydrophiles et hydrophobes pour les différents types de tensio - actifs a été étudié, un exemple d'application de cette classification simplifiée est donnée en annexe 2.

V - 1 - Agents et procédés de sulfonation [4]

Il y a deux réactions générales importantes pour former les esters sulfuriques.

La première est la réaction d'un alcool avec l'acide sulfurique ou son équivalent

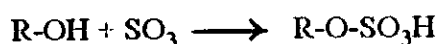


C'est une réaction réversible, comme la plupart des autres estérifications et l'élimination de l'eau du mélange réactionnel favorise l'estérification.

- A la place de l'acide sulfurique, on utilise souvent un grand nombre de composés ou de mélange sulfatants, par exemple : l'oléum, la chlorhydrine sulfurique, les

complexes de l'anhydride sulfurique avec la pyridine ou les éthers oxydes. La plupart de ceci sont utilisés pour supprimer la réaction inverse d'hydrolyse.

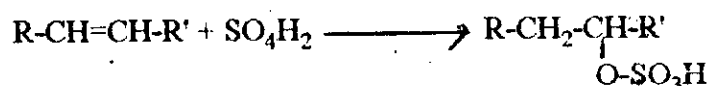
Les réactions stoechiométriques avec l'anhydride sulfurique et la chlorydrine, par exemple, sont :



Dans le premier cas, il y a addition pour former directement le produit final. Dans le second cas, il y a formation de l'acide chlorhydrique.

En utilisant l'acide sulfurique lui-même comme agent sulfatant, il en faut habituellement un grand excès par rapport à la quantité stoechiométrique. Cet excès sert à absorber l'eau libérée par la réaction.

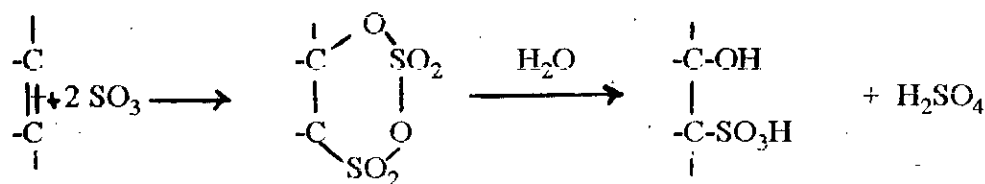
La deuxième réaction générale pour former des esters sulfuriques, est l'addition directe de l'acide sulfurique sur une liaison éthylénique.



Le produit obtenu est l'ester sulfurique d'un alcool secondaire ou tertiaire.

Lors de la sulfatation de l'alcool par l'acide sulfurique, la liaison éthylénique et le groupe hydroxyle terminal réagissent. Les vitesses réactionnelles étant environ du même ordre de grandeur dans un assez large intervalle de température, on obtient, en conséquence, un mélange de produits sulfatés, l'ester sulfurique à fonction terminale dont la double liaison est intacte. Ce dernier est un agent tensio-actif beaucoup plus efficace et plus apprécié que son isomère.

Dans le cas où l'alcool gras présente des insaturations, l'oléum ou l'anhydride sulfurique peut agir directement pour sulfoner l'un des atomes de carbone éthyléniques. Cette réaction se fait très probablement en passant par la formation d'un composé intermédiaire du type carbylsulfate [4].



Le processus de sulfonation est pratiquement le même, que ce soit en procédé continu ou discontinu.

La sulfonation se déroule selon les phases suivantes :

- * sulfonation
- * lavage et séparation de l'excès d'agent de sulfonation
- * neutralisation et mise à la concentration désirée du produit fini.

A l'échelle industrielle, les installations de sulfonation comprennent la cuve de réaction, la cuve de lavage et décantation, une ou plusieurs cuves de neutralisation. En outre avec les solvants organiques, il est nécessaire de prévoir une installation de séparation et de récupération [1].

VI - SULFATATION DES ALCOOLS GRAS

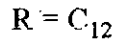
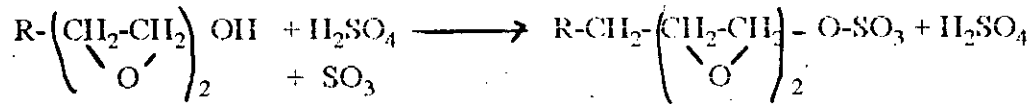
La sulfatation se fait de préférence à l'aide d'acide sulfurique de diverses concentrations. La température est en général de 25 à 35°C pour un acide sulfurique à 98 - 100% celle - ci est beaucoup plus élevée pour les alcools qu'il faut fondre avant estérification. La durée de réaction dépend de l'installation et surtout de son équipement de refroidissement. Néanmoins, l'ajout de certains solvants organiques par exemple, le chloroforme, tétrachlorure de carbone, homogénéise et fluidifie le mélange réactionnel, ce qui se traduit par des temps de réactions plus courts et des températures réactionnelles plus basses [1].

VI - 1 - Sulfates d'alcools gras

La réaction des alcools gras avec l'oléum ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) forme des esters d'acides, d'acide alkyl sulfonique dont les sels sont des sulfates d'alcools gras désignés parfois sous le nom ancien des sulfonates d'alcool gras.

Les propriétés des sulfates d'alcool gras dépendent de la composition du mélange d'alcool initial, du degré de transformation et de sulfatation.

Pour les cas d'alcools gras ethoxylés, la réaction de sulfonation est la suivante :

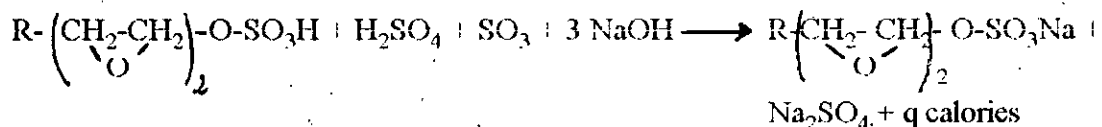
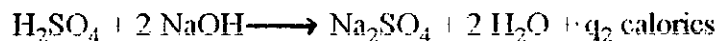
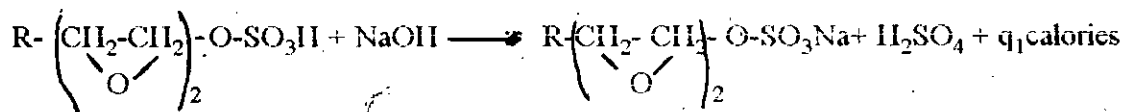


Les alcools primaires réagissant suivant le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ (substitution nucléophile d'ordre 2) [17].

La sulfonation est conditionnée par trois facteurs:

- concentration en oléum ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$);
- rapport molaire Acide/Alcool
- température de la réaction

Une fois le lauryl éther sulfate (L.E.S) obtenu, on procède à la neutralisation.



VI - 2 - Description du processus

Les réacteurs sont des cuves équipées de dispositifs de refroidissement intérieurs et extérieurs, d'autres comportent un circuit de mélange réactionnel passant par un échangeur de chaleur. Les cuves de lavage et de décantation sont parfois munies d'agitateurs et comportent des systèmes de refroidissement. Les cuves de neutralisation doivent être munies d'un dispositif de réfrigération et d'un mécanisme d'agitation assez

important, vu que la viscosité augmente en général très fortement. Tout l'appareillage doit être en matériaux résistants à la corrosion : Acier fin, etc...[6].

VI - 3 - Purification

Si les alcools utilisés pour la sulfonation sont exempts d'impuretés insulfatables, celles-ci resteront intacts pendant toute la réaction et se retrouveront dans le produit final neutralisé. Il peut y avoir également de la matière organique insoluble, présente sous forme d'alcool gras non sulfaté ou d'oléfines jusqu'à une teneur de 5% par rapport au sulfate actif. Ces impuretés ne produisent généralement pas d'effet nuisible, mais dans certains cas elles ont une action inverse. Il est bon cependant, dans beaucoup de cas, de les éliminer.

De plus, le produit fini contient normalement des sels minéraux provenant de la neutralisation de l'agent sulfatant en excès.

La séparation de la substance non sulfaté (terme comprenant la matière insulfatable) s'effectue généralement en traitant la solution aqueuse du produit neutre par un solvant chloré volatil comme le tétrachlorure de carbone ou par un hydrocarbure aliphatique inférieur léger comme l'éther de pétrole ou la gazoline. Ces substances dissolvent les impuretés sans solubiliser les alcoylsulfates. L'extraction se trouve parfois compliquée par la formation d'émulsions du solvant extracteur dans la solution aqueuse du détergent. Pour briser ces émulsions, on peut ajouter au système un solvant oxygéné miscible à l'eau, comme les alcools inférieurs, l'acétone ou le dioxane [4].

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier la sulfonation d'une charge composée d'alcool gras éthoxylés. Ce produit importé d'Allemagne Fédérale (HENKEL). Nous a été fourni gracieusement par l'Entreprise Nationale des détergents (ENAD : Unité de Sour El Ghozlane).

L'étude de la fonctionnalisation des alcools gras éthoxylés est un sujet de recherche qui nous a été soumis par l'ENAD dans le cadre de la convention qui lie cette entreprise avec l'Ecole Nationale Polytechnique.

Le travail entrepris dans le cadre de ce projet de fin d'études s'est limité à la sulfonation de ces alcools gras éthoxylés par l'oléum à 30%.

I - ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA CHARGE [1]

I - 1 - Analyse par les essais normalisés

Le tableau (1) ci dessous rassemble les principales caractéristiques physico - chimiques de l'échantillon, la méthode de mesure étant à chaque fois indiquée celle - ci nous permet de comparer les valeurs expérimentales avec celles indiquées sur la fiche technique (données en annexe 1).

La plupart de ces analyses font appel aux méthodes d'essais normalisés ainsi qu'aux méthodes fines d'analyse à savoir :

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et la spectrométrie infra - rouge.

| PROPRIETES | METHODES DE MESURE | VALEURS |
|---------------------------------------|---------------------|------------------------|
| Aspect | | transparent (visqueux) |
| Densité | AFNOR NF. T60 - 101 | 0,9071 mesurée à 16°C |
| Viscosité, CST | AFNOR NF.T 60 - 100 | 28 mesurée à 25°C |
| Point d'éclair (°C) | NF M07 - 019. | 265 |
| <u>Distillation</u> | | |
| Point initial (°C) | | 260 |
| Point 50% (°C) | | 320 |
| Point final (°C) | | 360 |
| Indice de réfraction nD ₂₀ | | 1,45 |
| pH | | 6. |
| Point de congélation (°C) | NF T60 - 105 | 12 |

Tableau 1 : Principales Caractéristiques de la Charge [1]

**I - 2 - Analyse par chromatographie en phase gazeuse
couplée à la spectrométrie de masse [1]**

L'analyse qualitative et quantitative a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP5890 série II équipé d'un détecteur de masse HP5971A.

Les conditions opératoires assurant la séparation du mélange sont rassemblées dans le tableau (2) ci - dessous.

| | |
|--------------------------------|---|
| <u>Colonne</u> | BP1 (Diméthyl Siloxane) (ou 101) 25 mm x 0,22 mm x 0,25 µm |
| <u>Four</u> | 150 - 300 °C à raison de 5°C/min |
| <u>Injecteur</u> | 250°C diviseur de débit 1:100-0,1 µl |
| <u>Détecteur</u> | détecteur de masse HP5971 AMSD |
| <u>Mode de balayage</u> | ionique total |

Tableau 2 : Conditions Opératoires [1]

L'application de la spectrométrie de masse aux molécules organiques implique leur bombardement par un faisceau d'électrons de moyenne énergie, sous vide poussé et l'analyse des particules et fragments chargés ainsi formés.

Les ions positifs produits par le bombardement électronique de la molécule étudiée sont accélérés par des plateaux chargés négativement et sont envoyés dans un tube d'analyse où ils sont triés selon le rapport de leur masse à leur charge (m/e) et chaque pic du chromatogramme figure (1) est dû à la fragmentation de la molécule.

(TIC : chromatogramme ionique total).

Le tableau (3) ci - dessous donne la composition centésimale massique du mélange analysé.

| Tr (min) | Composé | % mass | Formule |
|----------|-----------------------------------|--------|-------------------|
| 4,2 | 1-décanol,2-méthyl | 38,9 | $C_{13}H_{28}O$ |
| 6,7 | 1-tridécanol,2-méthyl | 10,1 | $C_{14}H_{30}O$ |
| 7,4 | 1-dodécanol éthoxy | 19,7 | $C_{14}H_{30}O_2$ |
| 10,7 | Ethanol,2-(dodécyloxy) | 5,4 | $C_{14}H_{34}O_2$ |
| 12,0 | Ethanol,2-(tétradécyloxy) | 13,2 | $C_{16}H_{34}O_2$ |
| 15,5 | Ethanol,2-(hexadécyloxy) | 2,7 | $C_{18}H_{38}O_2$ |
| 16,5 | Acide 2- hydroxydécanoïque | 6,5 | $C_{10}H_{20}O_3$ |
| 19,9 | Non identifié | 1,1 | |
| 20,9 | Acide 2- hydroxy tétra décanoïque | 2,4 | $C_{14}H_{28}O_3$ |

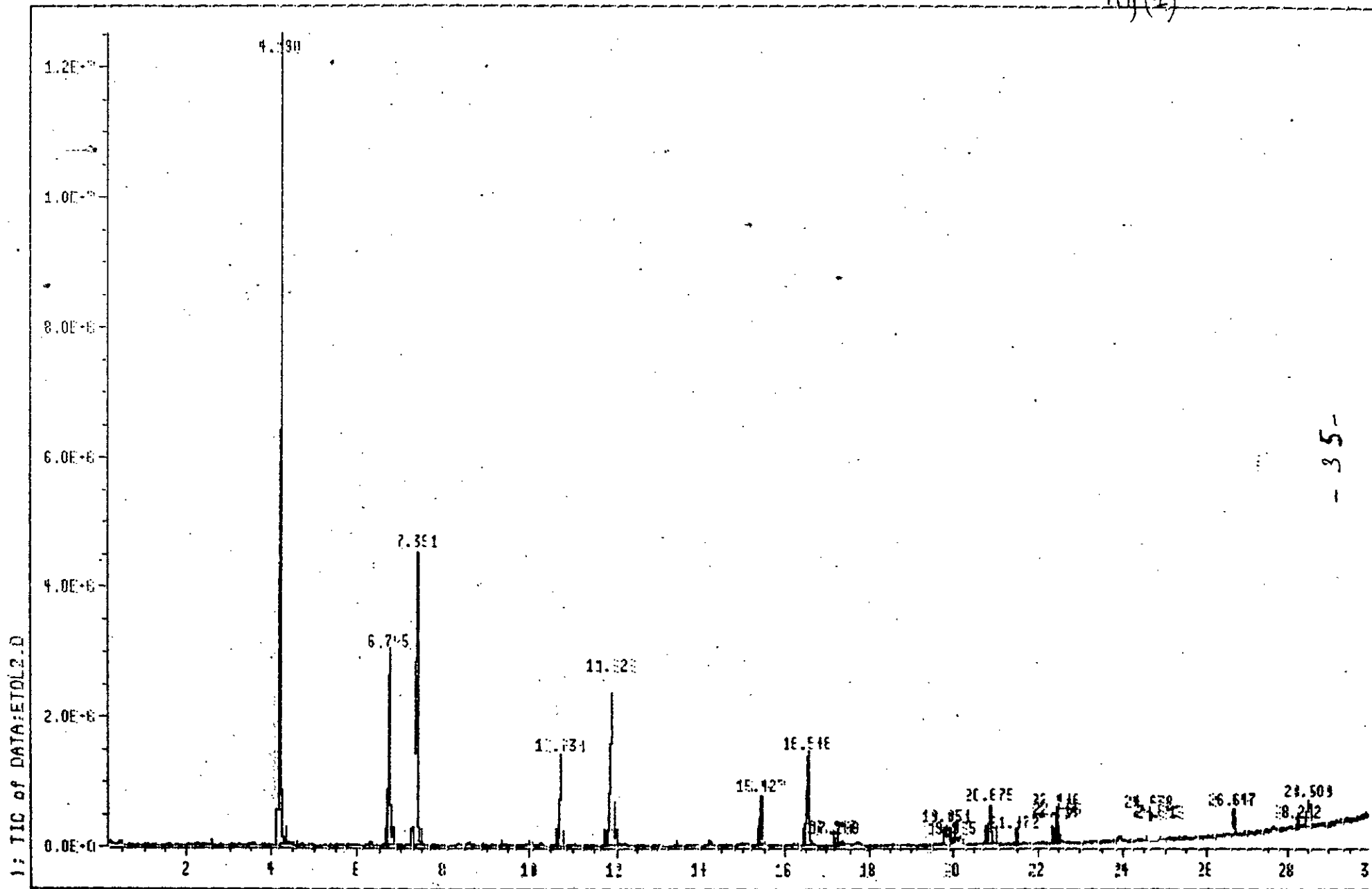
**Tableau 3 : Composition centésimale massique
de la coupe d'alcools gras éthoxylés [1]**

L'identification des pics a été effectuée par comparaison des spectres de masse des solutés avec les spectres de référence de la banque de données. Cette identification est faite par un logiciel de recherche en bibliothèque dont est muni la station de travail.

Il y a lieu de noter ici la différence de distribution en atomes de carbone de l'échantillon avec celle qui est donnée par la fiche technique. L'échantillon qui nous a été remis a la composition globale suivante :

| | |
|----------|-------|
| C_{10} | 6,5% |
| C_{13} | 38,9% |
| C_{14} | 37,6% |
| C_{16} | 13,2% |
| C_{18} | 2,7% |

Fig(1)



*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: T. AHMED ZAID

12 Apr 92 9:34 am

Sample Info : ALCOOLS GRAS ETHOXYLES/ HENKEL/R.F.A.

Misc Info: BP1/25m/150-300/5deg/MIN/SPLIT 1:100/ AVRIL 1992

Integration File Name : DATA:ETOL2.I

Bottle Number : 0

| Ret Time | Type | Total Ion Area | Height | Area % | Ratio % |
|----------|------|----------------|--------------|--------|---------|
| 4.190 | BV | 350554019.14 | 12152697.633 | 39.991 | 100.00 |
| 6.745 | BV | 91045179.199 | 2999153.0373 | 10.099 | 25.97 |
| 7.391 | BV | 179069236.49 | 4530644.0996 | 19.750 | 50.90 |
| 10.734 | VV | 49092322.242 | 1399694.5649 | 5.445 | 14.00 |
| 11.929 | BV | 119966995.43 | 2807501.6095 | 13.194 | 33.91 |
| 15.427 | PV | 24198931.167 | 767995.31366 | 2.694 | 6.90 |
| 16.549 | BV | 58367143.442 | 1429770.9752 | 6.474 | 16.65 |
| 19.951 | VV | 9130387.9769 | 295377.39119 | 1.013 | 2.60 |
| 20.875 | VV | 21932442.990 | 589577.23523 | 2.433 | 6.25 |
| 22.446 | VV | 345635.29470 | 39913.707191 | 0.039 | 0.10 |

END OF REPORT for file: DATA:ETOL2.I 12:00 pm 16 Apr 92

I - 3 - Analyse par la spectrophotométrie Infra - rouge [1]

Les bandes observées sur le spectre infra - rouge (figure 2) sont dues à l'absorption de radiations infra - rouge par les différentes molécules composant le mélange.

Ces bandes d'absorption traduisent des transitions entre niveaux énergétiques correspondant aux diverses vibrations de valence (ou élongation) des molécules. Ainsi la bande d'absorption à 3400 cm^{-1} correspond à la vibration de liaison OH, celle de 2921 cm^{-1} est due à la liaison C-H aliphatique. Celle de 1467 cm^{-1} à la liaison d'angle de déformation CH, celle de 1122 cm^{-1} due à la liaison C-O.

I - 4 - Autres produits utilisés

| | |
|--------------------------|---------------------------------|
| Oléum à 30% : | densité : 1,94 |
| Hydroxyde de sodium | solution aqueuse à 30% de NaOH |
| tétrachlorure de carbone | densité : 1,55 ; pureté : 99% |
| Acétone | densité : 0,79 ; pureté : 99,5% |

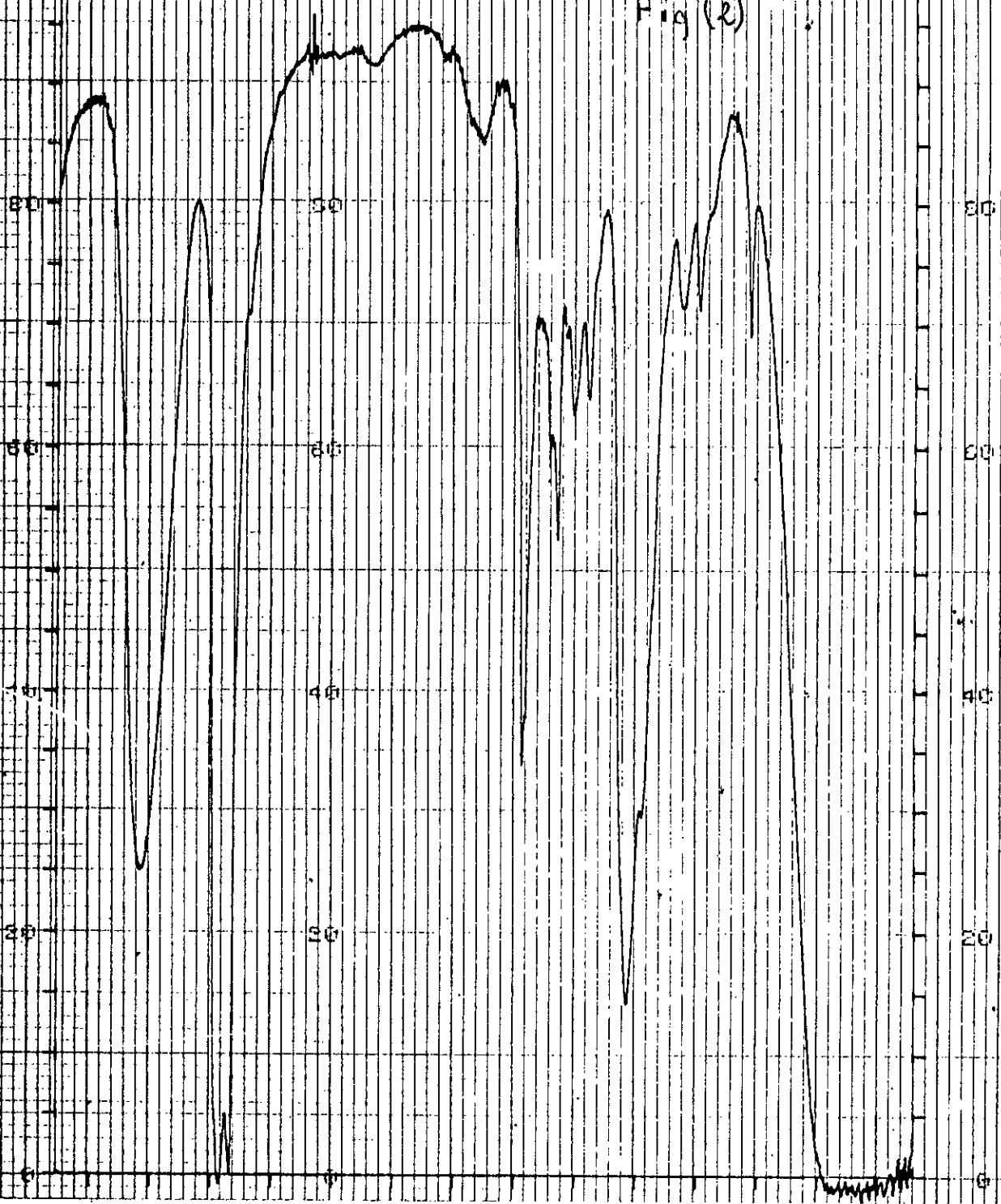
II - ESSAIS DE SULFONATION DE LA CHARGE

II - 1 - Matériels

La sulfonation a été conduite dans un réacteur en verre de 500 ml, muni d'un agitateur en téflon et d'une sonde de mesure de la température (thermocouple Fer constantin et d'un thermomètre) (figure 3).

100 100 100

Fig (2)



3800 3000 1900 1100 300

| | | |
|-------------------------------|--------|-------|
| PERRIN-FELMER 985 | | |
| DATE 02.04.92 | | |
| SAMPLE Alcools gras éthoxylés | | |
| OPERATOR T. Ahmed Zaïd | | |
| REPLOTTED SPECTRUM | | |
| SCAN MODE | | 1 |
| NOISE FILTER | | 1 |
| RESOLUTION | | 7.0 |
| ORDINATE MODE | | MT |
| RANGE | 4000.0 | 100.0 |
| WISC. SCALE | | 0.25 |
| PEAK THRESHOLD | | 2.00 |
| CM-1 | | ST |
| 3441.0 | | 24.91 |
| 2931.0 | | 0.99 |
| 2858.0 | | 0.89 |
| 2537.0 | | 96.00 |
| 1968.0 | | 91.52 |
| 1608.0 | | 84.97 |
| 1467.0 | | 68.08 |
| 1378.0 | | 68.48 |
| 1352.0 | | 52.55 |
| 1294.0 | | 82.74 |
| 1219.0 | | 63.08 |
| 1162.0 | | 14.25 |
| 948.0 | | 71.00 |
| 899.0 | | 71.23 |
| 822.0 | | 60.00 |
| 643.0 | | 0.00 |
| 517.0 | | 1.13 |
| 197.0 | | 0.00 |

II - 2 - Paramètres opératoires

Nous avons travaillé à quatre températures différentes qui sont 5°C, 10°C, 25°C et 45°C. Pour chaque température, nous avons fait varier le rapport molaire acide alcools gras dans la plage 1-2,5.

Le tableau 4 ci - dessous regroupe tous les essais effectués en variant les paramètres opératoires considérés.

| ESSAI | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T°C | | 5 | | | 10 | | | 25 | | | 45 | |
| *RM | 1,08 | 1,54 | 2,26 | 1,08 | 1,54 | 2,26 | 1,08 | 1,54 | 2,26 | 1,08 | 1,54 | 2,26 |

Tableau 4

$$*RM = \frac{\text{Acide}}{\text{Alcool gras}}$$

II - 3 - Protocole opératoire

La charge préalablement portée à la température de l'essai est introduite dans le réacteur. Oléum est ajouté goutte à goutte (1 goutte toutes les 10 - 15 secondes) de façon à éviter tout emballement de la température.

Quelques essais à blanc nous ont montré que la réaction de l'oléum avec la coupe d'alcools gras éthoxylés est une réaction très violente.

Les produits de la réaction sont très fortement colorés que la température est élevée. Il vaut mieux ajouter l'acide à l'alcool que l'inverse. Les produits étant colorés (noirs) dans ce dernier, la viscosité du produit augmente au fur et à mesure que la réaction avance.

Afin de contourner tous ces inconvénients (forte exothermicité, couleur, viscosité,...), nous avons tout au long de nos essais dilué l'alcool dans du tétra - chlorure de carbone dans les proportions suivantes (60% en vol, et 40% en vol d'alcool).

ce rapport semble donner des résultats satisfaisants (meilleure fluidité du mélange réactionnel, meilleure agitation donc meilleure répartition de l'agent sulfonant au sein du mélange réactionnel).

Première Etape

L'alcool gras éthoxylé dilué, dans le tétra - chlorure de carbone, est introduit dans le ballon et est porté à la température voulue.

L'agent sulfonant ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) est ajouté goutte à goutte et nous réglons le débit de façon à maintenir à peu près constante, la température dans le ballon.

Nous laissons agiter encore trente minutes après que l'oléum soit totalement ajouté.

Deuxième Etape

Une fois le temps écoulé, le mélange est encore traité avec 20 cm^3 de CCl_4 pour obtenir une plus grande dilution puis on procède à la neutralisation par une solution d'hydroxyde de sodium à 30% jusqu'au virage de la phénolphthaleine, initialement introduite dans le réacteur.

Au fur et à mesure de l'addition de la soude, le milieu réactionnel s'éclaircit de plus en plus et le virage au rose est facilement perceptible.

Après cette étape de neutralisation, on laisse encore agiter environ trois quart d'heure. Il est à noter que cette réaction de neutralisation est plus exothermique que la réaction de l'oléum avec l'alcool gras (première étape).

Troisième Etape

Le produit obtenu est traité par 15 cm^3 d'acétone pour briser l'émulsion. La matière active se dépose au fond du récipient. La matière insulfatée et les sels formés dans l'étape de neutralisation sont solubles dans CCl_4 et passent dans la phase supérieure.

Montage utilisé

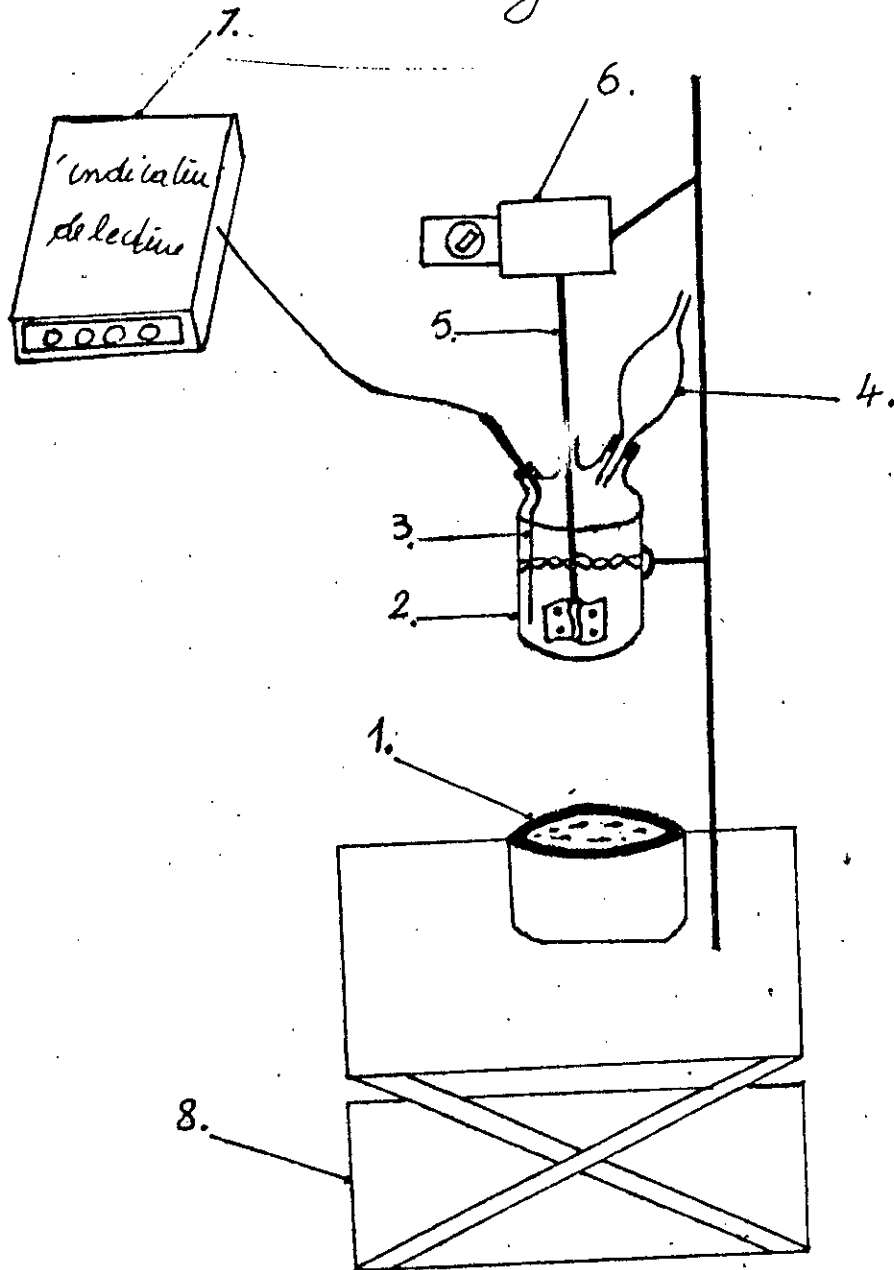


Fig. (3).

- | | | |
|------------------------|---|--|
| 1. Bain d'eau froide. | - | 5. Agitateur en Teflon ^{magnétique recouvert} . |
| 2. Reacteur de 500 ml. | - | 6. moteur. |
| 3. Sonde. | - | 7. Boite de lecture. |
| 4. Ampoule à Brome | - | 8. Support elevateur. |

Quatrième Etape

On procède à la distillation à pression atmosphérique de la phase supérieure pour récupérer le solvant CCl_4 .

A ce propos, pour optimiser la quantité du solvant, on a choisit le rapport molaire 2,26 pour lequel, la couleur et la viscosité qui sont des facteurs importants; sont très remarquable.

Nous avons remarqué qu'une amélioration nette est observée pour le pourcentage en volume de CCl_4 allant de 10 à 40%, mais elle est meilleure entre 50 à 80%, de ce fait on a opté pour un pourcentage de 60% dont la quantité utilisée peut jouer son rôle comme solvant durant toute la phase de sulfonation et aussi durant toute la phase de la neutralisation.

La dilution de l'alcool gras par le tétra chlorure de carbone facilite également l'élimination des calories lors de l'étape de la neutralisation.

II - CARACTERISATION DU PRODUIT OBTENU

II - 1 - Détermination de la teneur en matière active anionique

Celle - ci fait l'objet de la norme d'entreprise NFT 73 - 258/72, qui décrit une méthode de détermination de la matière active anionique dans les détergents. Pour chacun des essais, on prépare une solution de concentration de 5g/l de laquelle on prélève le volume aliquote nécessaire pour l'analyse comme le spécifie la norme (voir annexe 5).

Signalons que le titrage est effectué à l'aide d'une solution de 0,003M de C.B.C au lieu d'une solution de 0,004M de chlorure de benzethonium.

(C.B.C : Céthyl diméthyl benzyl ammonium chlorure, $\text{MM} = 395,5$)

Le tableau (5) regroupe les résultats obtenus.

| RM \ T °C | 1,08 | 1,54 | 2,26 |
|-----------|-------|-------|-------|
| 5 | 50,07 | 27,96 | 15,4 |
| 10 | 31,58 | 20,8 | 13,48 |
| 25 | 39,2 | 24,65 | 17 |
| 45 | 53,9 | 43,14 | 27,7 |

Tableau 5 : rendement en matière active anionique pour les différentes températures et rapports molaires

III - 1 - 2 - Interprétation des courbes de la figure (4)

Nous remarquons que le rendement obtenu à 5°C, est meilleur, que celui obtenu à 10°C. En effet les réactions de sulfonation étant exothermique, sont favorisés (thermodynamiquement) à basse température. A partir de 10°C, le rendement augmente au fur et à mesure que la température augmente.

La charge utilisée étant un mélange relativement complexe de produit. Le nombre de réaction compétitive possible est grand.

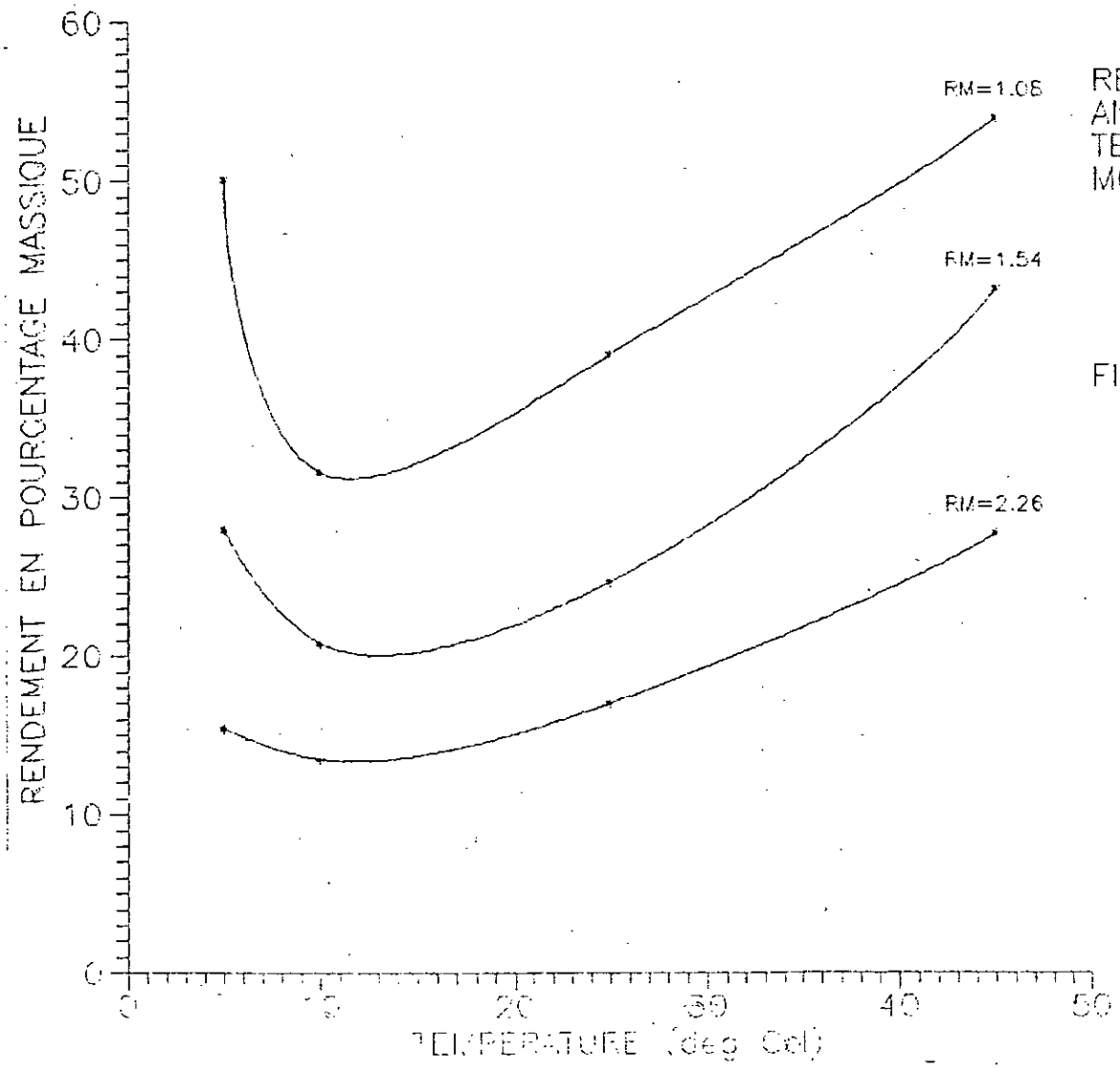
Globalement, nous obtenons de plus en plus de composés tensio - actifs (matière active anionique) avec l'augmentation de la température. Ce phénomène est également observé lorsque l'agent sulfonant utilisé est l'acide sulfurique [1].

Dans ce dernier cas, une baisse du rendement en matière active est observée au delà d'une température voisine de 45°C.

Dans notre cas, nous n'avons pas envisagé de faire des essais de sulfonation au delà de cette température, quelques essais à blanc ayant montré que les produits obtenus sont carrément noirs.

Quant au rapport molaire, il apparaît nettement que le rapport 1,08 permet d'obtenir un rendement meilleur à toutes les températures. Ce rapport a été calculé, en tenant compte de SO₃ libre présent à raison de 30% massique dans l'oléum.

Il n'est pas aisé d'interpréter l'augmentation de rendement en matière active à moins de faire des analyses fines sur le produit obtenu.



RENDEMENT EN MATIERE ACTIVE ANIONIQUE POUR LES DIFFERENTES TEMPERATURES ET RAPPORTS MOLAIRES .

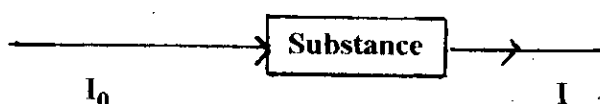
FIGURE N: 4

II - 2 - Détermination de la couleur KLETT des détergents

Méthode de mesure utilisée : SMS 1530 - 80 (annexe 6)

Cette méthode décrit la procédure de détermination de la couleur Klett sur les détergents.

Elle correspond à l'indication donnée par l'échelle de mesure de l'appareil utilisé (PHOTOELECTRIC COLORIMETER ; Model F.01) qui en fait le pourcentage de transmission de la matière active qui représente le rapport entre l'intensité de la lumière incidente (I_0) et l'intensité de la lumière émergente (I).



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (6)

| Température °C | Rendement | % de transmission "solution à 5% (m/m) de matière active" |
|----------------|-----------|---|
| 10 | 1,08 | 48 |
| | 1,54 | 43 |
| | 2,26 | 34 |
| 25 | 1,08 | 31,6 |
| | 1,54 | 26,4 |
| | 2,26 | 20,4 |
| 45 | 1,08 | 8 |
| | 1,54 | 5,5 |
| | 2,26 | 3 |

Tableau 6 : % de transmission pour les produits synthétisés à différentes températures et rapports molaires

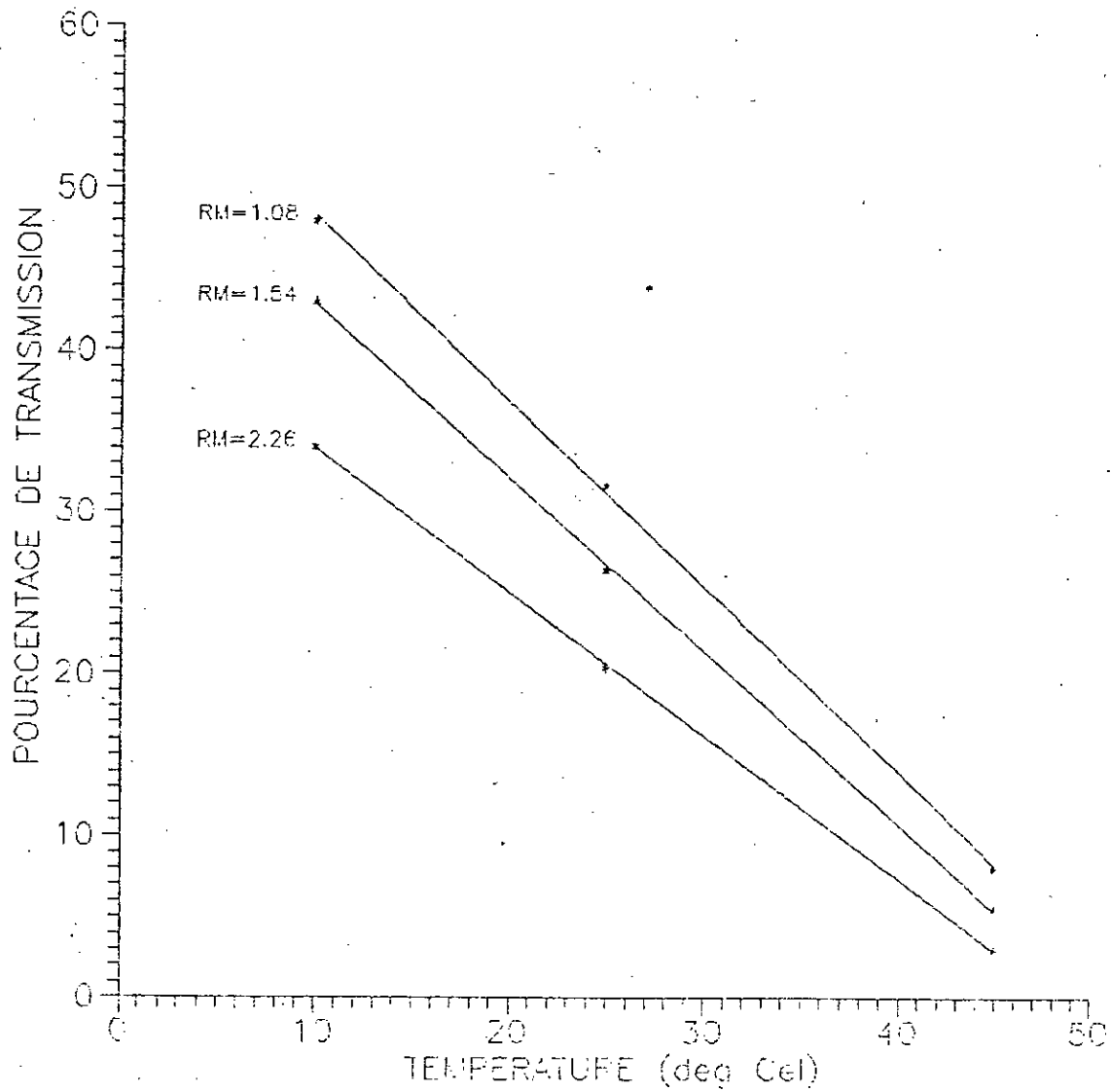
Le produit synthétisé sans dilution préalable avec CCl_4 présente un pourcentage de transmission de 0,5 qui correspond à une coloration très importante (noir - foncé).

II - 2 - 1 - Interprétation du graphe de la figure 5

Lors de la représentation des résultats du tableau (6), nous obtenons des droites décroissantes, pour des valeurs de températures croissantes, ceci explique l'influence du solvant (CCl_4), la température de la réaction et le rapport molaire sur la couleur du mélange de produit synthétisé.

Nous remarquons que la couleur Klett est de plus en plus importante lorsqu'on passe du rapport molaire (Acide/Alcool) 1,08 à 2,26 et qu'elle augmente rapidement avec l'augmentation de la température de réaction.

Cette couleur Klett, en fait mesure la qualité du produit de sorte que les produits se trouvant sur le marché, sont acceptés du point de vue esthétique.



VARIATION DU POURCENTAGE DE TRANSMISSION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTES VALEURS DU RAPPORT MOLAIRE .

FIGURE N: 5

III - 3 - Mesure du pouvoir mouillant (voir annexe 3)

III - 3 - 1 - Mode opératoire

Pour différentes concentrations préparées à partir d'une solution mère de 5g/l de quatre échantillons choisis arbitrairement (pour $R=1,08$ et $T=5^{\circ}\text{C}$; 10°C ; 25°C . et 45°C). On mesure le temps pour lequel un disque de tissu de 35 mm de diamètre chute du fond du cristalliseur (figure 3).

Le tableau 7 regroupe les résultats obtenus.

ESSAI 1 $T = 5^{\circ}\text{C}$, $RM = 1,08$

| | | | | | |
|------------------------|------|------|-----------|-----------|-----------|
| C (g/l) | 0,1 | 0,05 | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} |
| t_{mov} (sec) | 43,3 | 52,1 | 77 | 110,1 | 153,2 |

ESSAI 4 $T = 10^{\circ}\text{C}$, $RM = 1,08$

| | | | | | | | |
|------------------------|----|-----|------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C (g/l) | 1 | 0,1 | 0,05 | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} |
| t_{mov} (sec) | 26 | 41 | 47 | 60 | 86 | 115 | 140 |

ESSAI 7 $T = 25^{\circ}\text{C}$, $RM = 1,08$

| | | | | | | | |
|------------------------|----|-----|------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C (g/l) | 1 | 0,1 | 0,05 | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} |
| t_{mov} (sec) | 30 | 51 | 57 | 82 | 105 | 152 | 179 |

ESSAI 10 $T = 45^{\circ}\text{C}$, $RM = 1,08$

| | | | | | | |
|------------------------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C (g/l) | 0,05 | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
| t_{mov} (sec) | 23,5 | 33,4 | 48,5 | 67 | 87,8 | 127 |

Tableau 7 : résultats obtenus par mesure du pouvoir moussant

III - 3 - 2 - Interprétation des graphes des figures (6),(7) (8) et (9)

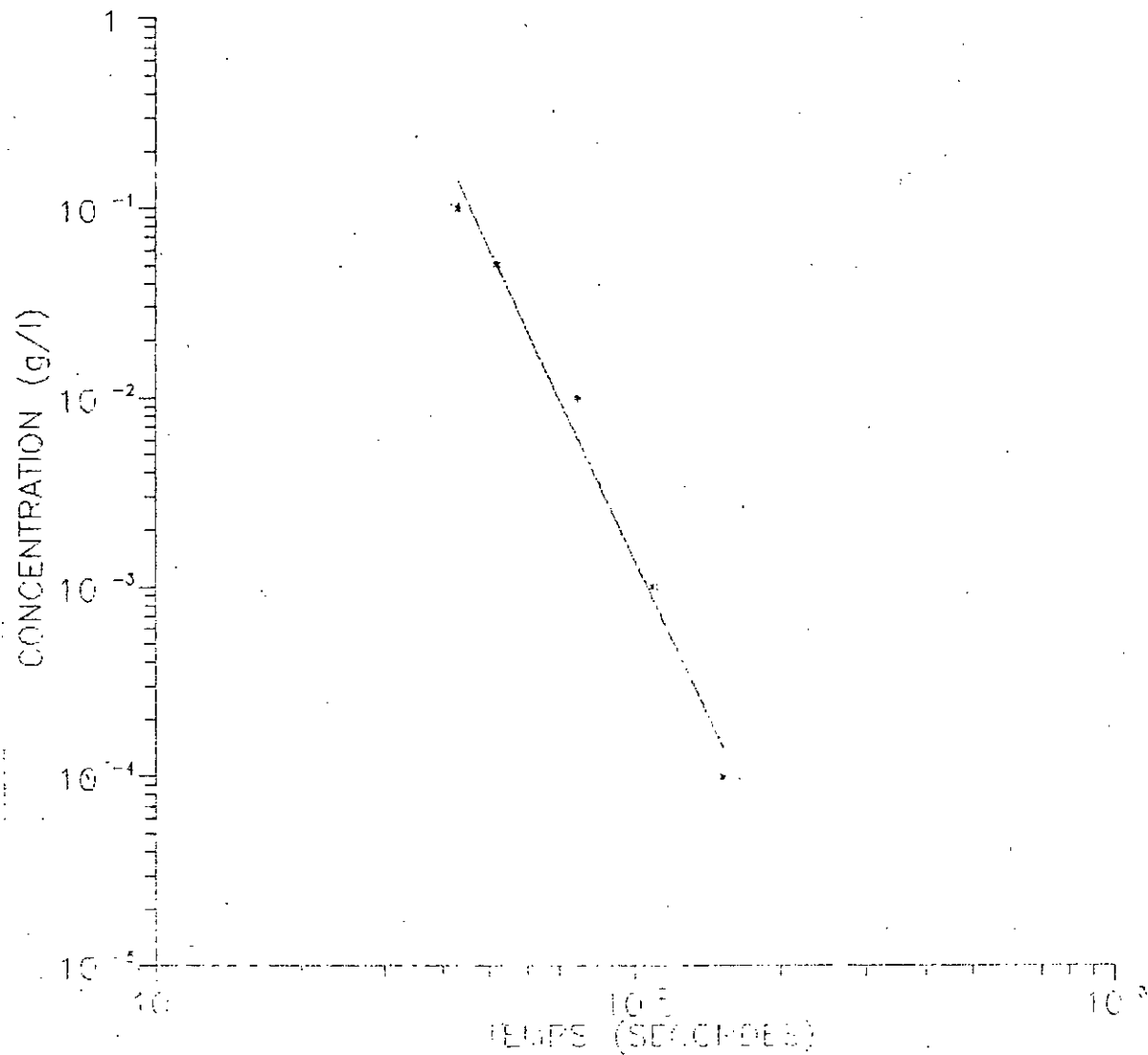
En représentant les valeurs de la concentration en fonction du temps (temps de chute du disque de tissu) correspondants aux essais 1, 4, 7 et 10 pour un rapport molaire $RM = 1,08$, nous obtenons des droites. Celle - ci traduisent l'influence de la concentration sur le temps de chute du disque. Nous remarquons que plus la solution est diluée, donc la concentration est faible, plus le temps de chute est grand.

Les valeurs des concentrations interpolées pour un temps de 100 secondes et qui correspondent à la mouillance de l'agent tensio - actif sont reportées dans le tableau (8).

| Essai | 1 | 4 | 7 | 10 |
|---------|----------------------|-------------------|-----------|---------------------|
| C (g/l) | $1,07 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | 10^{-3} | $5,5 \cdot 10^{-6}$ |

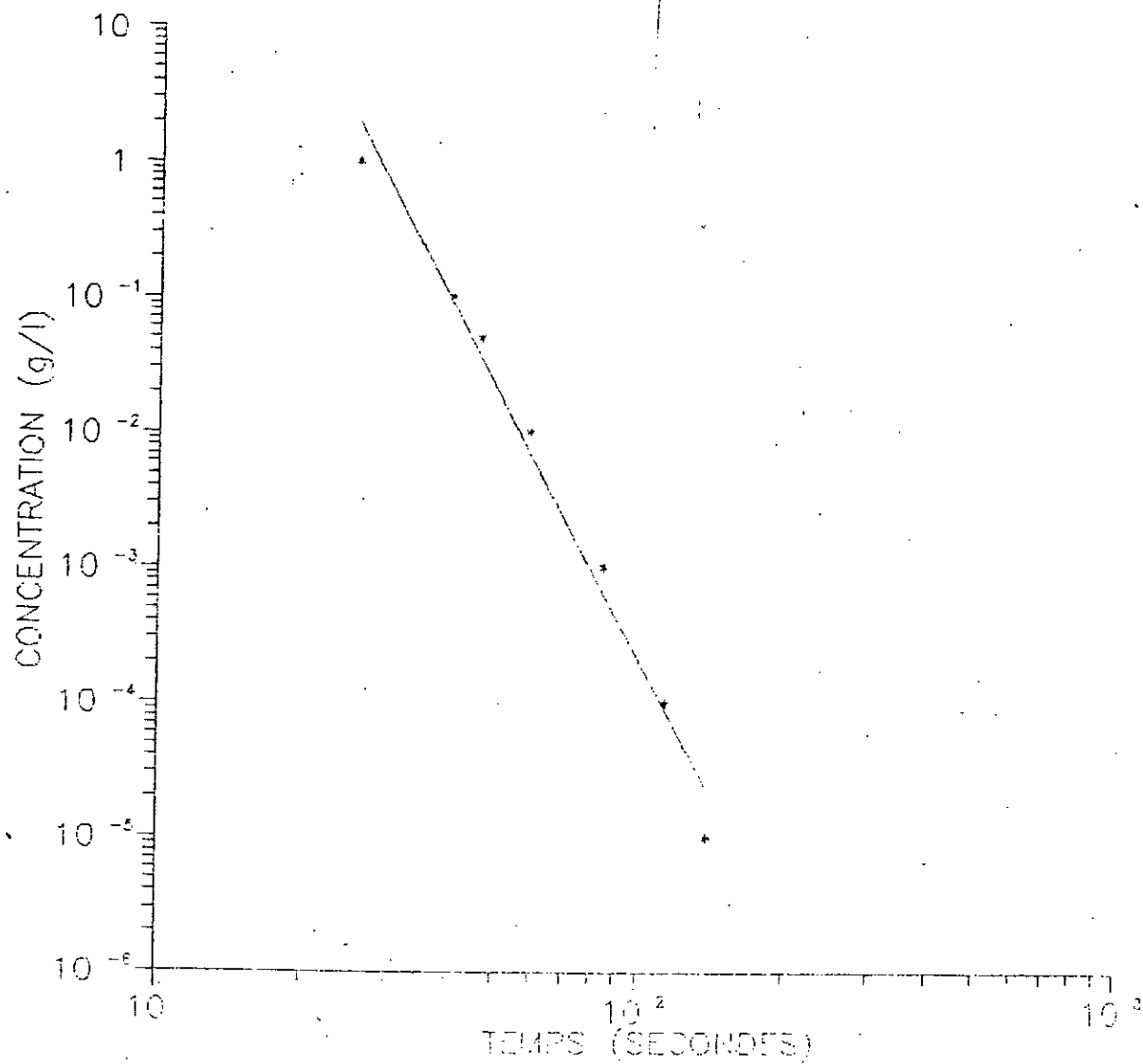
Tableau 8

D'après les valeurs de concentration, nous remarquons que le mélange de produit synthétisé à 45°C et pour $RM = 1,08$, présente le meilleur pouvoir mouillant, ceci est dû probablement à la présence importante des composés carboxylates, ces derniers qui sont de très bon moussants, de très bon mouillants et détergents.



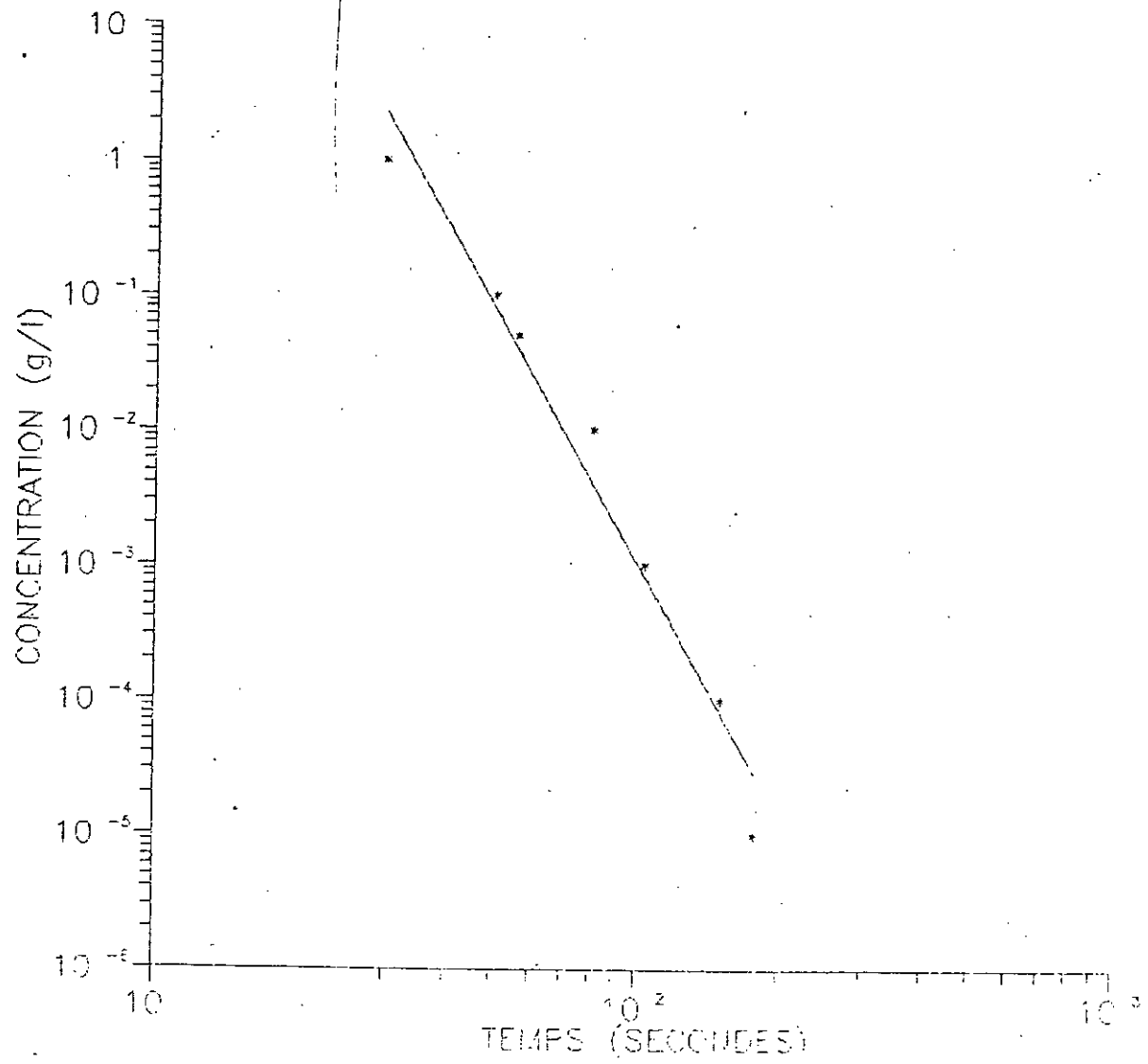
VARIATION DE LA CONCEN-
TRATION EN FONCTION DU
TEMPS DE CHUTE DU
DISQUE DE TISSU
ESSAI:1 T=5 deg C RM=1.08

FIGURE N:6



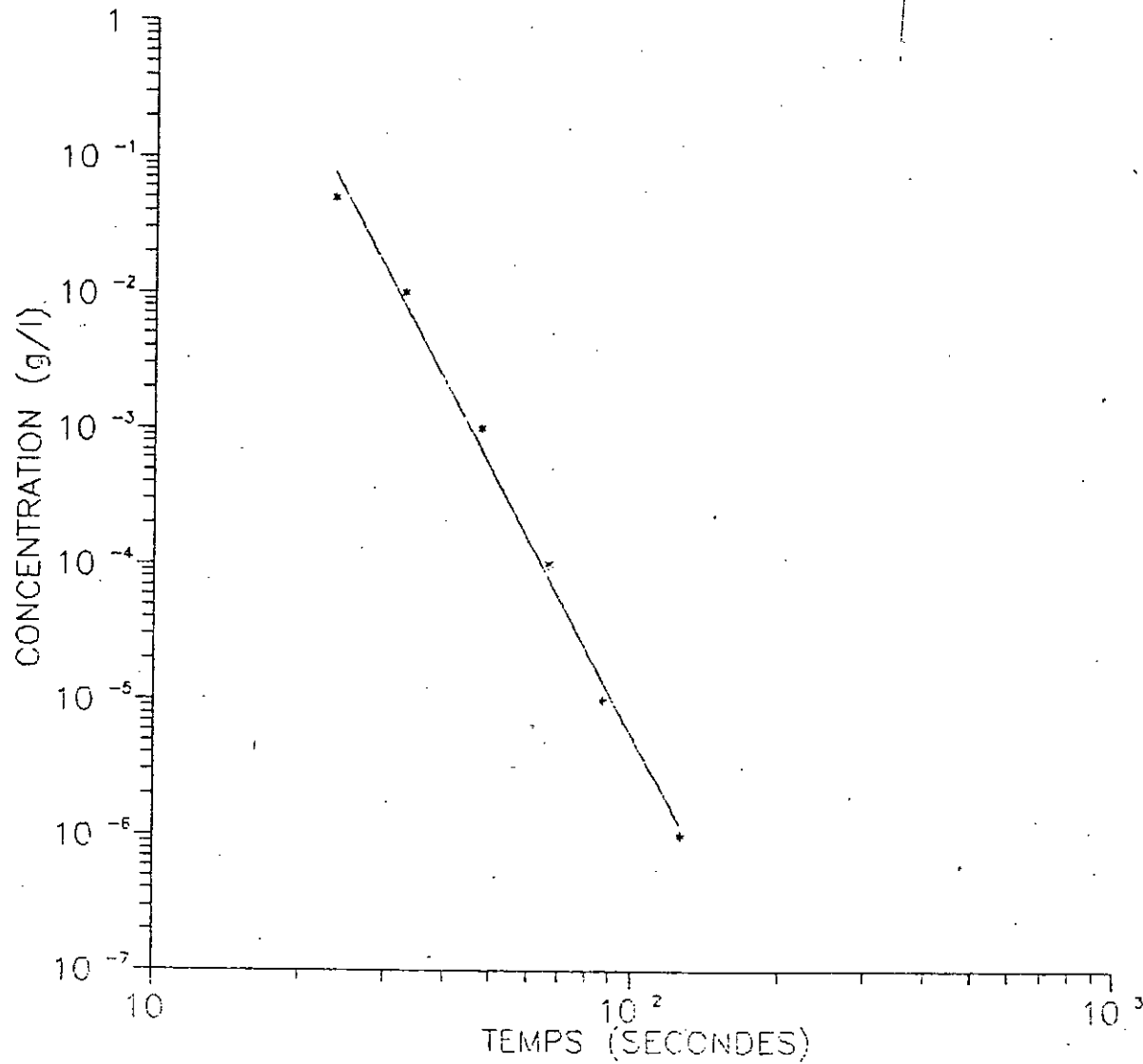
VARIATION DE LA CONCEN-
TRATION EN FONCTION DU
TEMPS DE CHUTE DU
DISQUE DE TISSU
ESSAI:4 T=10 deg C RM=1.08

FIGURE N: 7



VARIATION DE LA CONCEN-
 TRATION EN FONCTION DU
 TEMPS DE CHUTE DU
 DISQUE DE TISSU
 ESSAI 7 T=25 deg C RM=1.08

FIGURE N: 8



VARIATION DE LA CONCEN-
TRATION EN FONCTION DU
TEMPS DE CHUTE DU
DISQUE DE TISSU
ESSAI 10 T=45 deg C RM=1.08

FIGURE N:9

III - 4 - Détermination de la HLB

III - 4 - 1 - Introduction

Le grand nombre de surfactants et leur utilisation à des fins variés a conduit de nombreux auteurs à chercher une classification très rationnelle de ces produits.

A l'heure actuelle la classification qui permet de guider le mieux le choix de l'utilisateur et d'éviter ainsi de nombreux essais préliminaires, est celle qui tient compte de la balance hydrophile - lipophile. Cette notion, est désignée par le sigle HLB et correspond à l'expression anglo - saxonne hydrophile - lipophile balance.

La balance hydrophile - lipophile (HLB) est une caractéristique des surfactifs. Elle est censée représenter l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le surfactif est plus hydrophile.

La détermination de la valeur HLB peut se faire à l'aide de deux types de méthodes.

- la méthode par calcul (elle est basée sur la connaissance exacte de la structure de la molécule de surfactif).

III - 4 - 2 - méthode expérimentale

III - 4 - 2 - 1 - Tension interfaciale

Alexander et coll [5] ont étudié la HLB d'un nombre assez important de surfactifs hydrophiles à partir de la tension interfaciale d'un système toluène - eau dont la solution aqueuse contient 0,1% des surfactifs à tester.

Il a été trouvé une relation linéaire entre la diminution de la tension interfaciale et la HLB des surfactifs : la tension interfaciale est d'autant plus faible que la HLB est élevée.

La HLB des surfactifs peut être directement calculée selon l'équation.

$$HLB = -(\gamma - 45,7)$$

γ : tension - interfaciale mesurée en dyne/cm [5]

III - 4 - 2 - 2 - Tension interfaciale

Les tension - interfaciales entre deux phases liquides non miscibles, a exactement les mêmes origines que la tension - superficielle qui n'est qu'un cas particulier de la tension - interfaciale, pour une interface liquide - air.

III - 4 - 2 - 3 - Méthode de mesure: méthode de l'étrier

Cette méthode simple a fait l'objet d'une normalisation internationale (ISO.R304); elle correspond à la méthode décrite pour la mesure des tensions superficielles.

Suivant le liquide qui mouille préférentiellement, le platine est la phase inférieure ou la phase supérieure, l'arrachement de l'étrier se fera vers le haut ou vers le bas. En cas de doute, les mesures sont effectuées dans les deux sens et la mesure conduisant à la tension la plus élevée est celle qui correspond à la tension - interfaciale

| | | | | |
|--------------------|------|------|-------|------|
| Essai | 1 | 4 | 7 | 10 |
| γ (dyne/cm) | 25,8 | 28,2 | 26,05 | 26,1 |
| HLB | 19,9 | 17,5 | 19,65 | 19,6 |

Tableau 9 : variation de la tension interfaciale et de HLB pour les quatre essais

L'intérêt de cette classification fondée sur la HLB, est qu'il est aisé de connaître d'emblée, les principales propriétés des surfactifs.

En effet, GRIFFIN [5] a montré que les surfactifs anti - moussants ont en général un HLB compris entre 1,5 et 3. Les émulsionnants E/H un HLB entre 3 et 6 ; les moussants un HLB entre 7 et 9 ; les émulsionnants I/E un HLB entre 8 et 18 ; les détergents un HLB entre 13 et 15 et les solubilisants un HLB compris entre 15 et 20.

Selon GRIFFIN [5], les valeurs HLB sont additives lorsque deux surfactifs sont mélangés. ce qui pourra expliquer la variation du HLB pour les quatre échantillons:

Ainsi d'après ces valeurs, nos produits seraient de bons solubilisants. Néanmoins, la matière active n'a pas été purifiée et les tests ont porté en fait sur des mélanges dont la teneur en matière active n'excède pas 50% en moyenne.

III - 5 - Concentration critique micellaire

A une concentration très faible dans l'eau (de l'ordre du gramme, ou décigramme au litre) appelée concentration micellaire critique. Les molécules de détergents s'assemblent pour former des micelles dont la structure est variable suivant les conditions de concentrations et du milieu.

Ce sont ces micelles qui seront responsables des propriétés détergentes du produit. En gros, plus tôt elles se formeront c'est à dire plus la concentration micellaire critique sera basse plus le produit sera détergent.

III - 5 - 1 - Méthode de mesure

Cette méthode présente assez d'avantages pour avoir été choisie comme norme internationale ISO 4311-1978. Elle a l'avantage de :

- conduire à des résultats corrects;
- être applicable aux agents de surface anionique et - ioniques;
- être insensible aux électrolytes; ce qui est important pour les produits techniques qui contiennent des sels;
- nécessiter que des appareils d'usage courant dans tout laboratoire s'occupant d'agents de surface.

La méthode consiste à établir, à l'aide d'un tensiomètre, la courbe de variation de la tension - superficielle en fonction de la concentration en agent de surface, dans un premier temps pour avoir une idée de la forme générale de la courbe et pouvoir encadrer par des mesures plus précises, le point singulier correspondant à la CCM.

Les courbes obtenues peuvent se présenter sous des formes correspondant aux trois courbes (figure 10) [5].

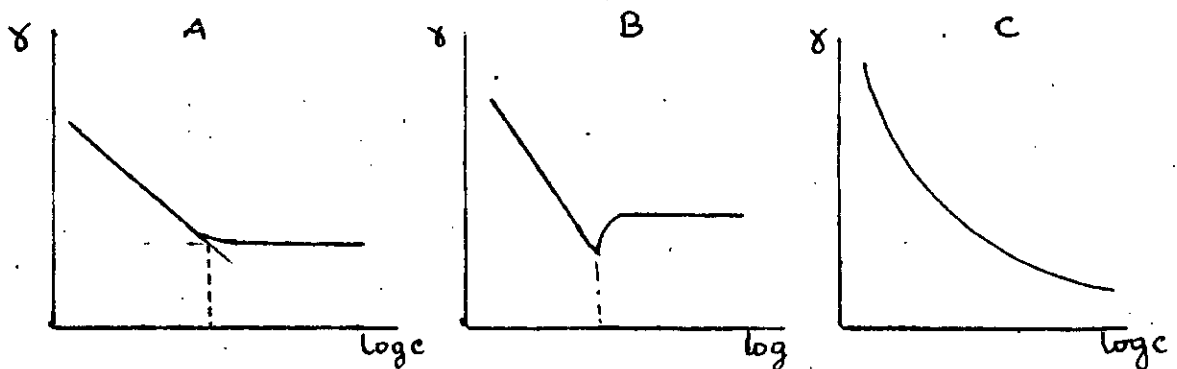


Figure 10 : Détermination de CCM par mesure de la tension-superficielle

La courbe A correspond à des produits dont les tension - superficielles varient en fonction du logarithme de la concentration d'une façon linéaire en dessous et au dessus de la concentration critique, mais avec un changement de pente. La concentration critique pour la formation des micelles correspond au point de rencontre de ces deux droites.

La courbe B correspond à des produits dont la tension superficielle passe par un minimum. Ce minimum est considéré comme se produisant à la concentration critique.

La courbe C correspond à des produits impurs ou des mélanges, pour lesquels une mesure précise de la CCM n'est pas possible [5].

III - 5 - 1 - 2 - Mode opératoire

On prépare une solution concentrée de l'ordre de 10 g/l pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 correspondants aux essais 1, 4, 7 et 10, à partir de cette solution mère, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations et pour chacune d'elle, nous avons déterminé la tension superficielle (γ) à l'aide d'un tensiomètre - mètre "TENSIMAT" Prolabo.

Le tableau 10 regroupe les résultats obtenus.

Echantillon 1 T = 5°C , RM = 1,08

| | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|------|------|----|------|
| γ (dyne/cm) | 54 | 40,08 | 31 | 28 | 29,2 | 23,9 | 24,5 | 24 | 24,7 |
| C (g/l) | 10^{-3} | 10^{-2} | $5 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} | $5 \cdot 10^{-1}$ | 1 | 2 | 3 | 5 |

Echantillon 2 T = 10°C , RM = 1,08

| | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|------|------|------|------|
| γ (dyne/cm) | 63,4 | 47,04 | 29,7 | 27,92 | 25,5 | 26,5 | 24,2 | 23,8 | 24,3 |
| C (g/l) | 10^{-3} | 10^{-2} | $5 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} | $5 \cdot 10^{-1}$ | 1 | 2 | 3 | 5 |

Echantillon 3 T = 25°C , RM = 1,08

| | | | | | | | |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-------|------|-------|----|
| γ (dyne/cm) | 55,5 | 44 | 36,5 | 26,92 | 29,5 | 30,85 | 31 |
| C (g/l) | 10^{-3} | 10^{-2} | 10^{-1} | 1 | 2 | 3 | 5 |

Echantillon 4 T = 45°C , RM = 1,08

| | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|------|------|------|------|
| γ (dyne/cm) | 62,9 | 42,5 | 28,7 | 28,64 | 23,83 | 25,4 | 23,8 | 23,2 | 24,7 |
| C (g/l) | 10^{-3} | 10^{-2} | $5 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} | $5 \cdot 10^{-1}$ | 1 | 2 | 4 | 5 |

Tableau 10 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration

III - 5 - 2 - Interprétation

A l'aide des résultats expérimentaux obtenus par mesure de la tension superficielle, nous avons établi, pour chaque échantillon analysé, la courbe de variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en agent de surface (sur papier semi - logarithmique).

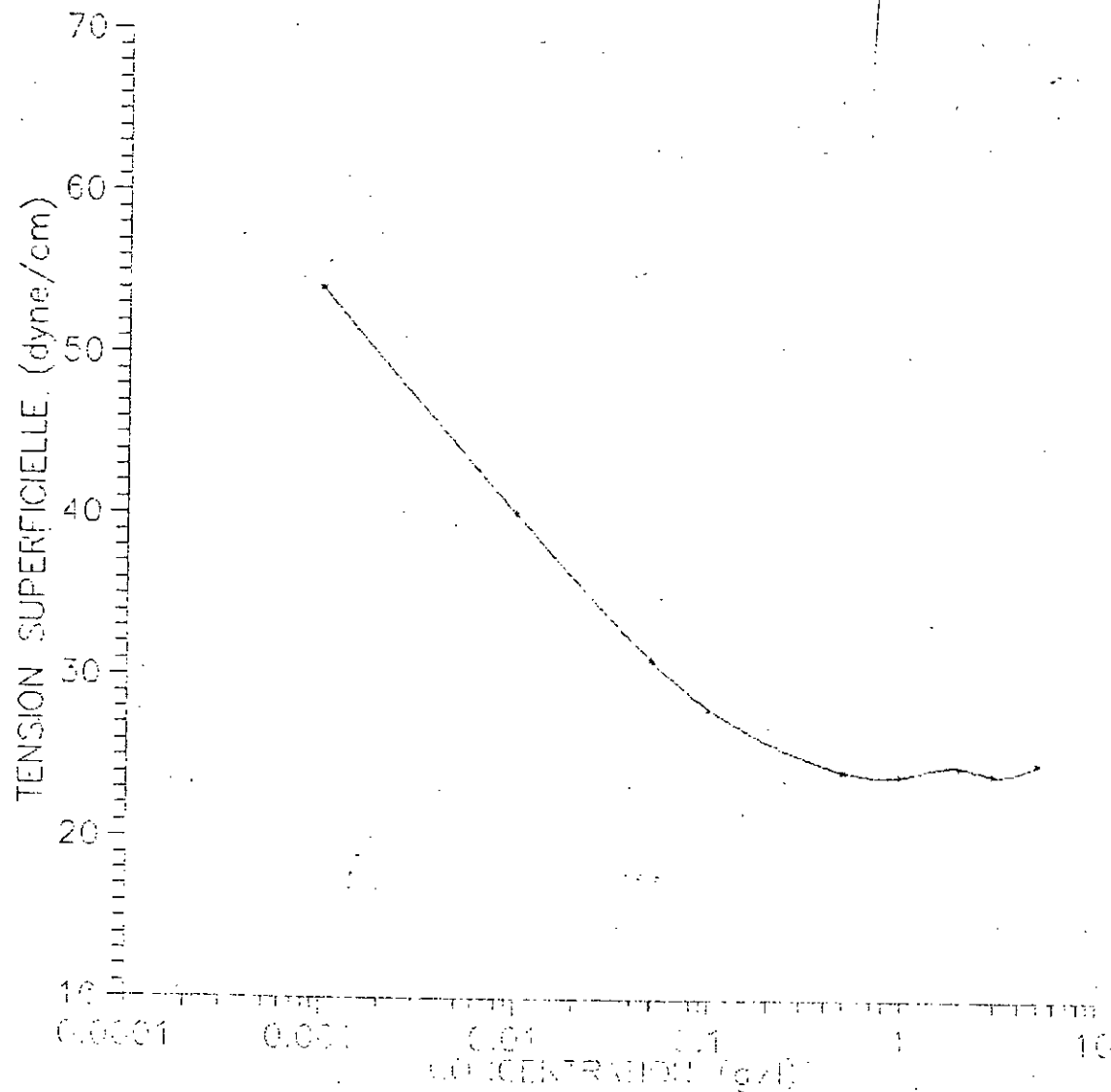
Les courbes correspondantes aux essais 1, 4 et 10 montrent que le logarithme de la concentration varie d'une façon linéaire en dessous et au dessus de la concentration critique avec changement de pente. La concentration critique pour la formation des micelles correspond au point de rencontre de ces deux droites.

Tandis que celle correspondante à l'essai 7, montre que la tension superficielle passe par un minimum, ce dernier est considéré comme un point critique.

A partir de ces courbes, nous avons déterminé les CMC suivantes

| | | | | |
|-----------|------|------|------|------|
| Essai | 1 | 4 | 7 | 10 |
| CMC (g/l) | 0,19 | 0,16 | 0,85 | 0,09 |

Tableau 11 : Valeurs de CMC obtenus

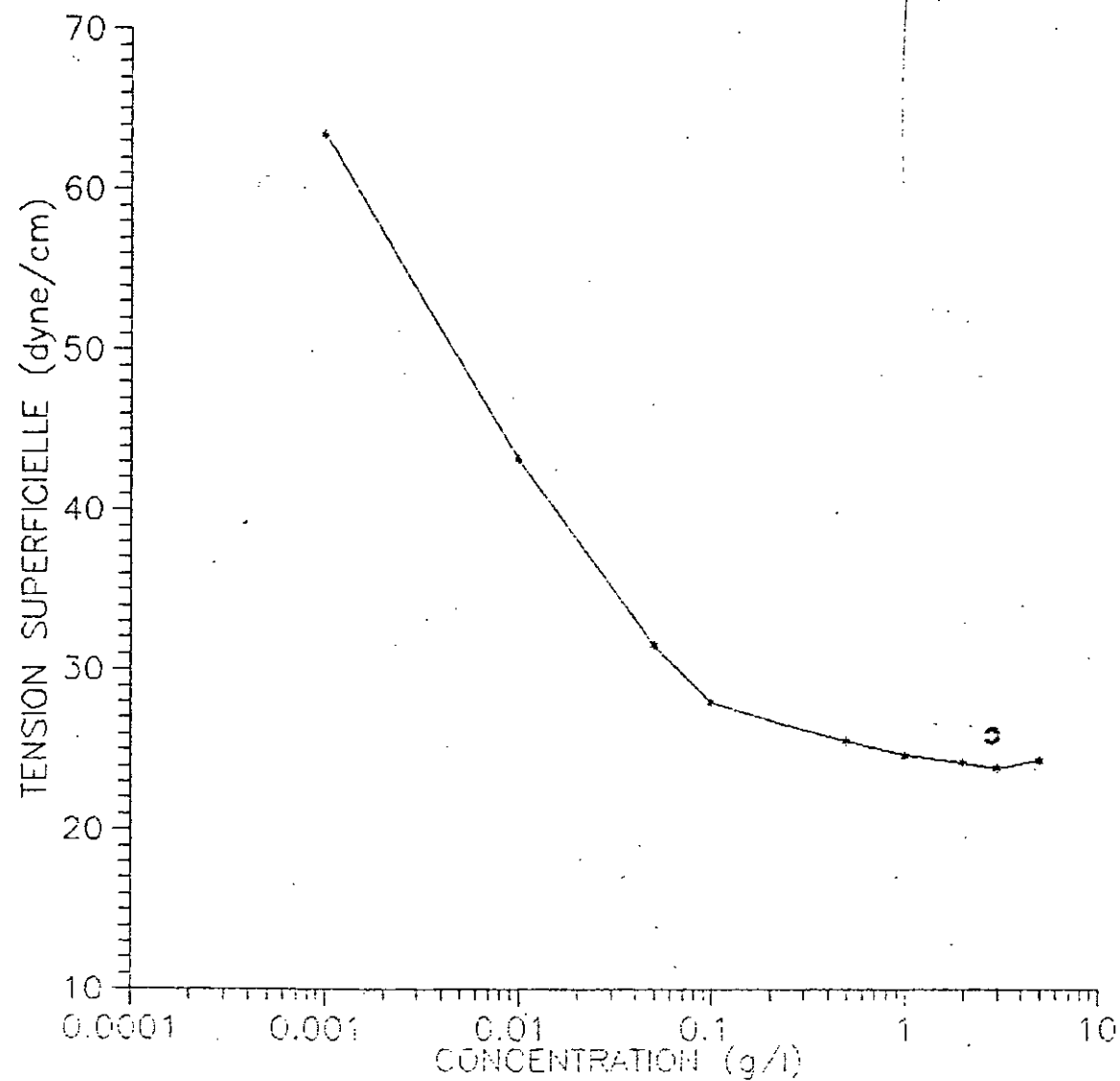


VARIATION DE LA TENSION
SUPERFICIELLE EN FONCTION
DE LA CONCENTRATION
ESSAI 1 T=5 deg C RM=1.08

FIGURE N:11

VARIATION DE LA TENSION
SUPERFICIELLE EN FONCTION
DE LA CONCENTRATION
ESSAI 4 T=10 deg C RM=1.08

FIGURE N: 12



VARIATION DE LA TENSION
SUPERFICIELLE EN FONCTION
DE LA CONCENTRATION
ESSAI 7 T=25 deg C RM=1.08

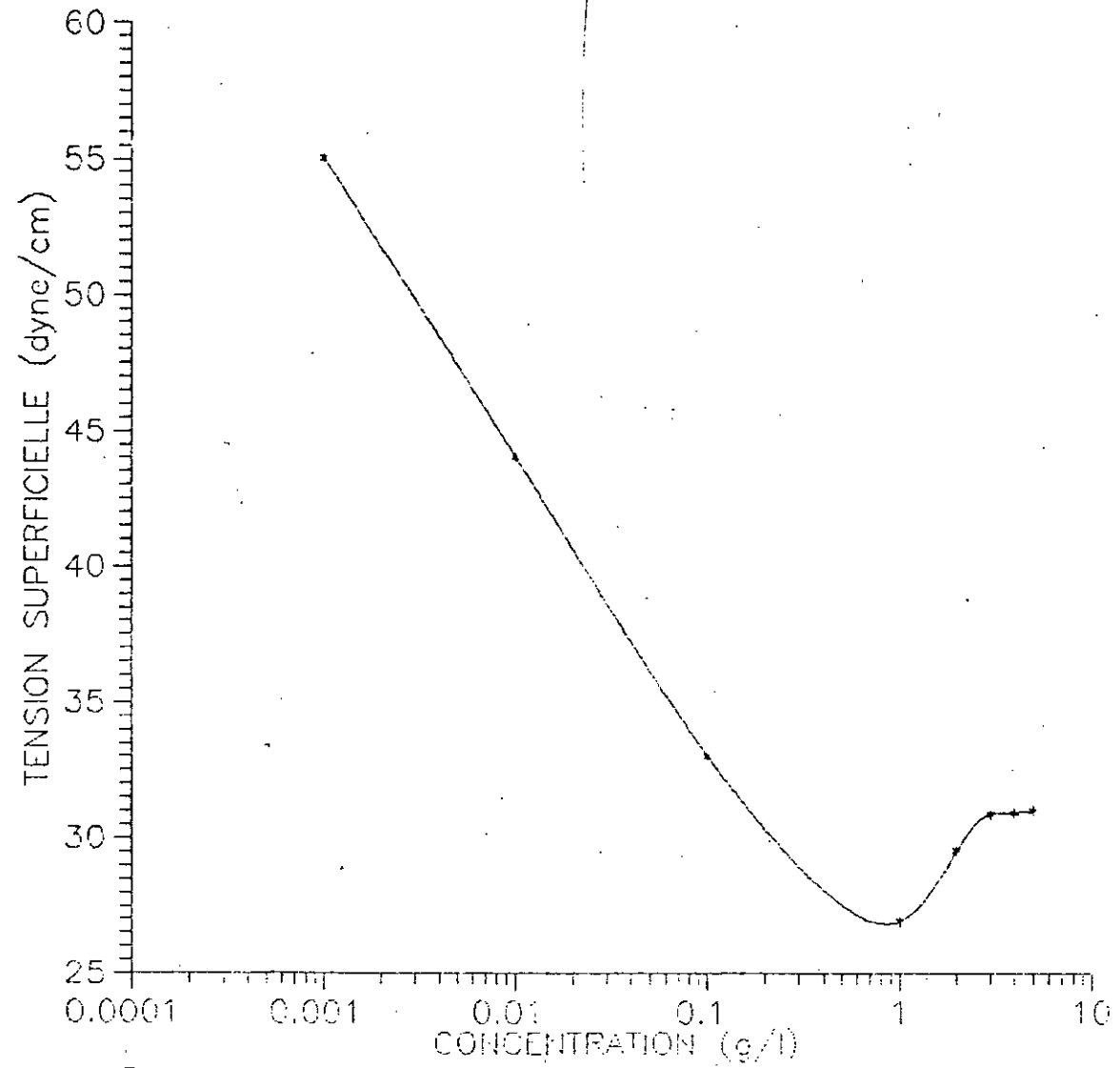
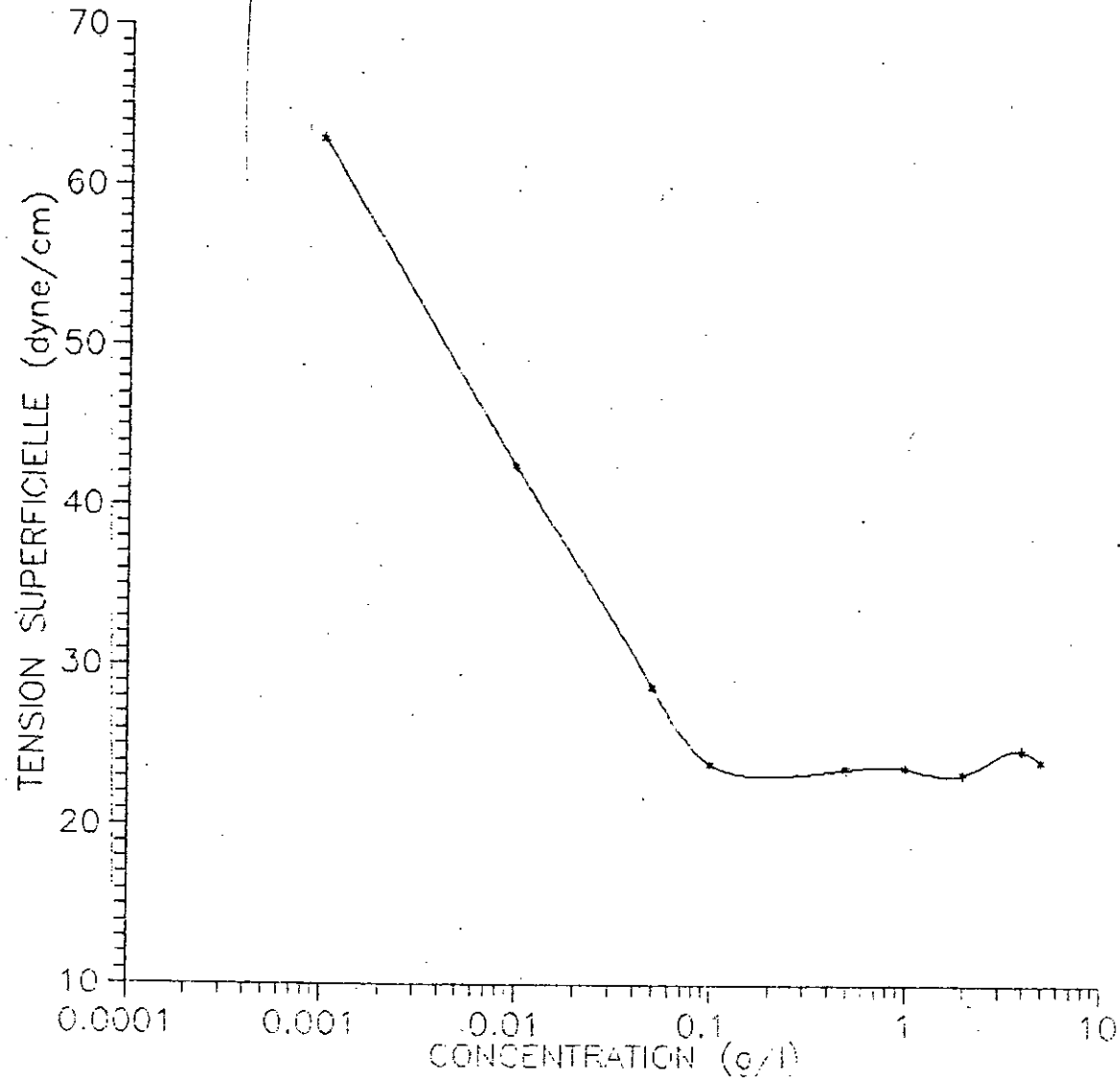


FIGURE N: 13

62

VARIATION DE LA TENSION
SUPERFICIELLE EN FONCTION
DE LA CONCENTRATION
ESSAI 10 T=45 deg C RM=1.08

FIGURE N: 44



III - 6 - Mesure du point de trouble

La détermination de cette température de trouble est de plus le moyen de contrôle le plus rapide et le plus précis permettant en cours de fabrication, d'apprécier la quantité d'oxyde d'éthylène fixée sur un radical donné.

La norme internationale ou nationale : ISO 1065 - 1975, AFNOR T 73403, DIN 53.917 et ASTM D2024 - 65, définissent trois méthodes de mesure du point trouble des agents de surface, selon la température à laquelle se produit ce phénomène.

- point de trouble supérieur à 10°C et inférieur à 90°C
- point de trouble supérieur à 90°C
- point de trouble inférieur à 10°C

La méthode consiste à déterminer, à l'oeil, la température pour laquelle une solution aqueuse à 0,5% du produit considéré, chauffé au dessus de son point trouble, redevient limpide par refroidissement lent.

Cette mesure est effectuée dans un simple tube à essai.

| | | | | |
|--------|----|----|----|----|
| Essai | 1 | 4 | 7 | 10 |
| T (°C) | 59 | 61 | 60 | 68 |

Tableau 12 : Points de trouble

Le pouvoir détergent décroît quand le point de trouble est surpassé dans certaine mesure. La principale raison est la diminution de la solubilité de l'agent tensio - actif.

La performance du détergent est meilleure quand la température est maintenu proche du point trouble.

Le point trouble peut être réduit en introduisant plusieurs grammes d'un électrolyte par litre.

III - 6 - 1 - Indice de trouble

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 13

| | | | | |
|--------|-----|-----|---|-----|
| Essai | 1 | 4 | 7 | 10 |
| V (ml) | 1,8 | 2,2 | 3 | 3,5 |

Tableau 13 : Indice de trouble des produits

III - 7 - mesure du pouvoir moussant

Le pouvoir moussant a été déterminé par la norme AFNOR T73 - 406 (voir annexe 4).

III - 7 - 1 - Méthode par chute du liquide

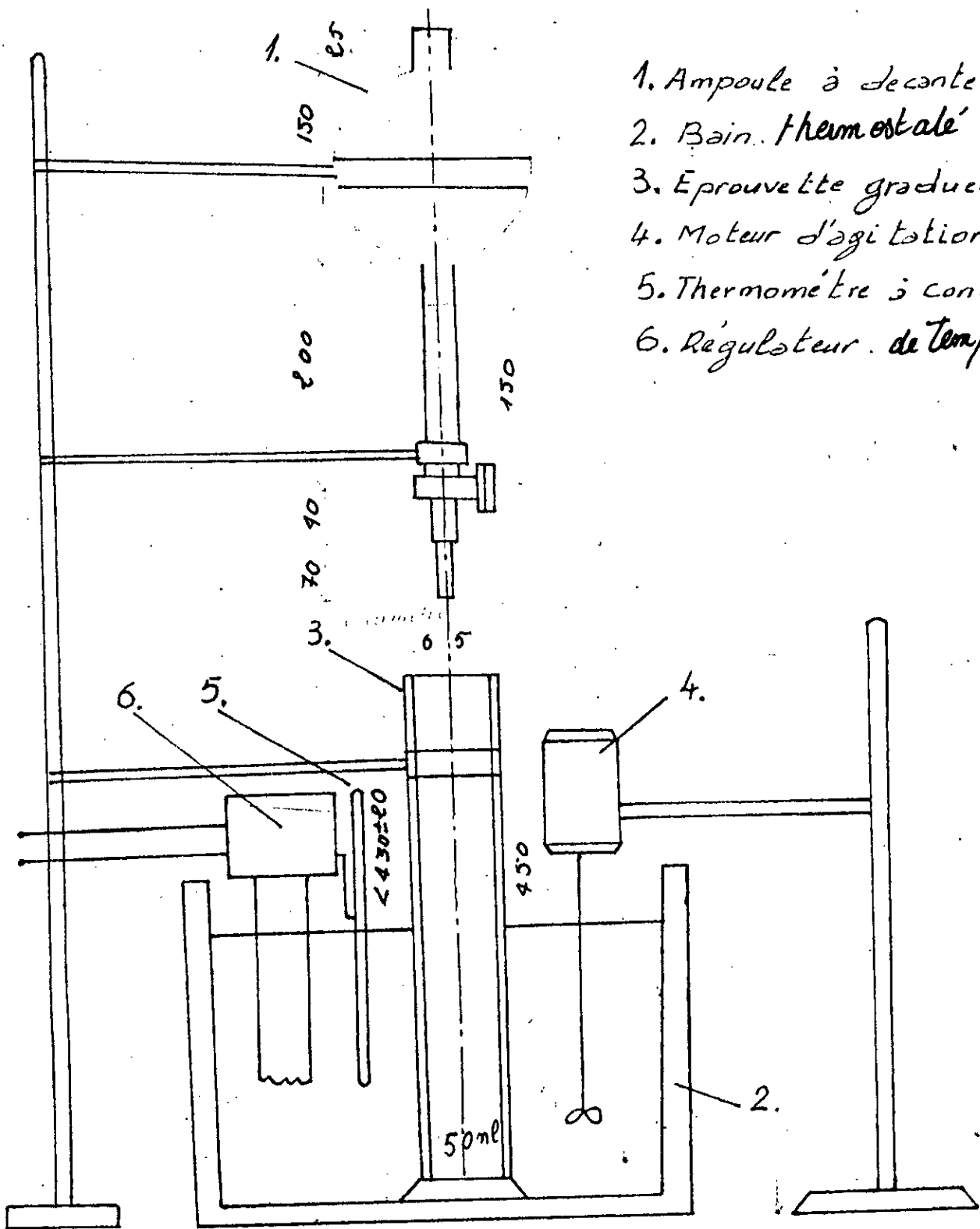
Cette méthode consiste à faire tomber d'une hauteur fixée, une quantité donnée (500 ml à 1,5 g/l) de la solution à tester, sur la surface de la même solution.

Lorsque le liquide contenu dans l'ampoule s'écoule, il vient percuter la solution contenu dans le tube vertical et les mousses se développent, la hauteur de ces mousses est mesurée dès l'arrêt de l'écoulement de la solution, puis après différents laps de temps.

Le tableau 14 regroupe les résultats obtenus.

| ESSAI | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T°C | 5 | | | 10 | | | 25 | | | 45 | | |
| RM | 1,08 | 1,54 | 2,26 | 1,08 | 1,54 | 2,26 | 1,08 | 1,54 | 2,26 | 1,08 | 1,54 | 2,26 |
| V(ml) à 30 sec | 275 | 330 | 350 | 377 | 380 | 350 | 440 | 350 | 312 | 375 | 250 | 220 |
| V(ml) à 3 mn | 235 | 325 | 330 | 342 | 365 | 340 | 400 | 340 | 302 | 360 | 200 | 210 |
| V(ml) à 5 mn | 225 | 315 | 310 | 332 | 360 | 325 | 375 | 330 | 292 | 340 | 220 | 200 |

Tableau 14 : Volume de la mousse formée pour les différents échantillon



1. Ampoule à decante
2. Bain thermostaté
3. Eprovette graduée
4. Moteur d'agitation
5. Thermomètre à contact
6. Régulateur de température

SCHEMA DU MONTAGE (Selon la norme
MST 73 404)

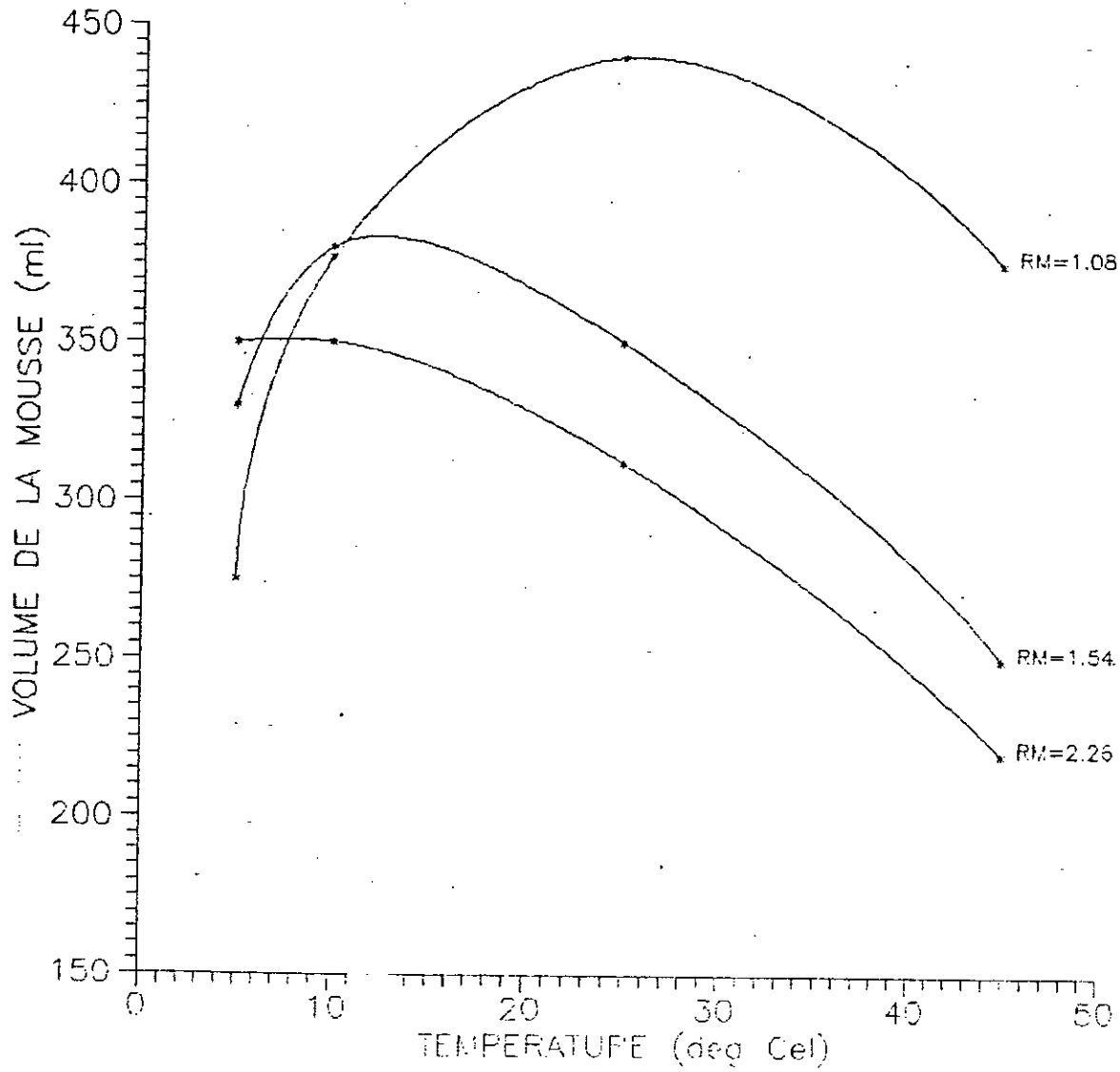
Fig. (15)

III - 7 - 2 - Interprétation

Les courbes représentées sur les figures 15, 16 et 17 représentent l'influence de la température et du rapport molaire sur le volume de la mousse respectivement pour un laps de temps de 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes.

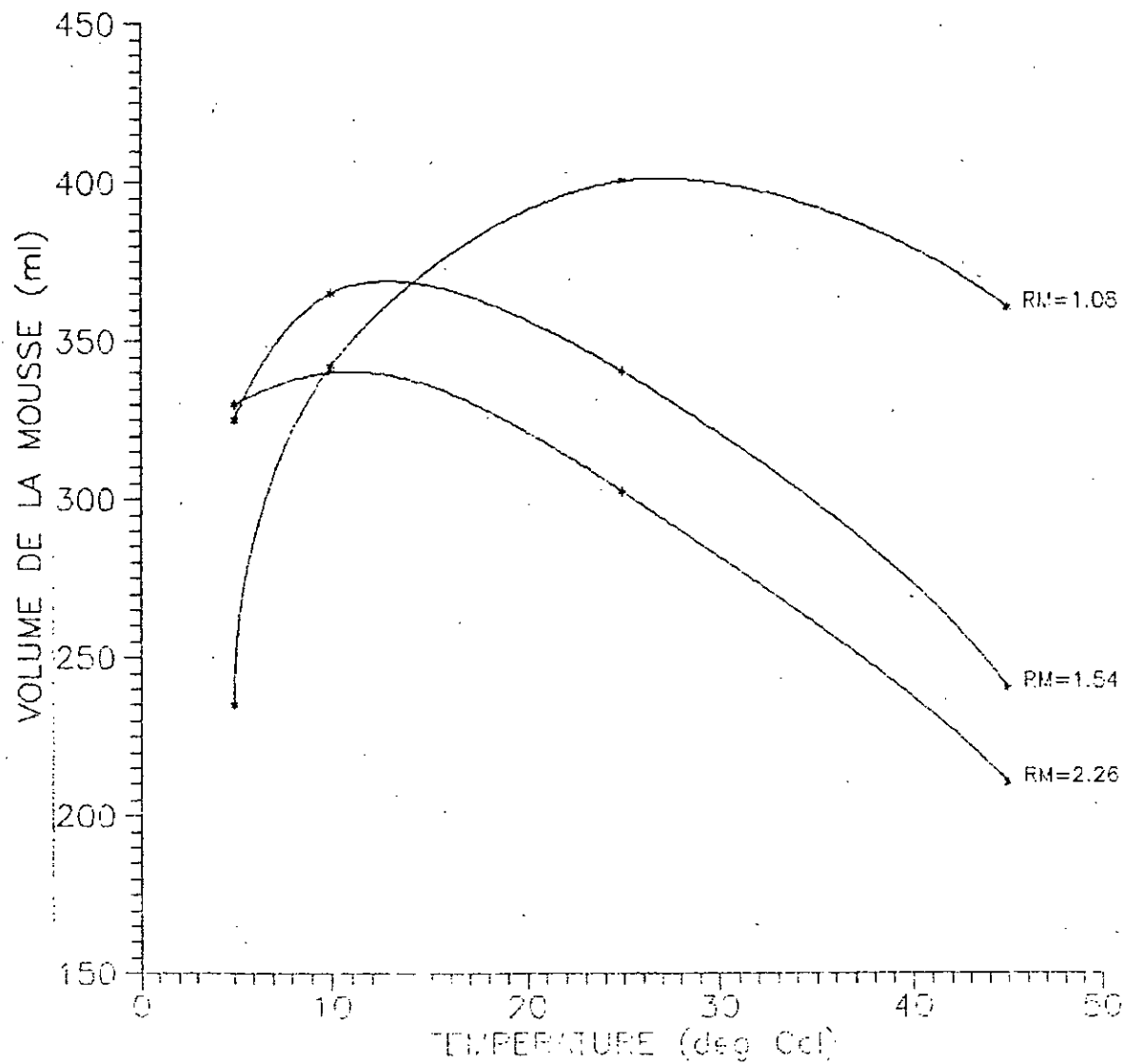
On obtient des courbes de même allure représentant un maximum qui se situent dans l'intervalle de température [10 - 25] qui correspond à un volume de mousse important et ceci pour les trois rapports molaires considérés.

Nous remarquons en général que le pouvoir moussant évolue dans le sens contraire que le rendement de la matière active. En outre l'examen de ces figures traduit la hauteur de la mousse à 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes et montrent clairement que la mousse formée est très stable. Ceci est par ailleurs une caractéristique des tensio-actives obtenu à partir des alcools gras éthoxylés.



INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
ET DU RAPPORT MOLAIRES SUR
LE VOLUME DE LA MOUSSE
LAPS DE TEMPS=30 sec .

FIGURE N:16

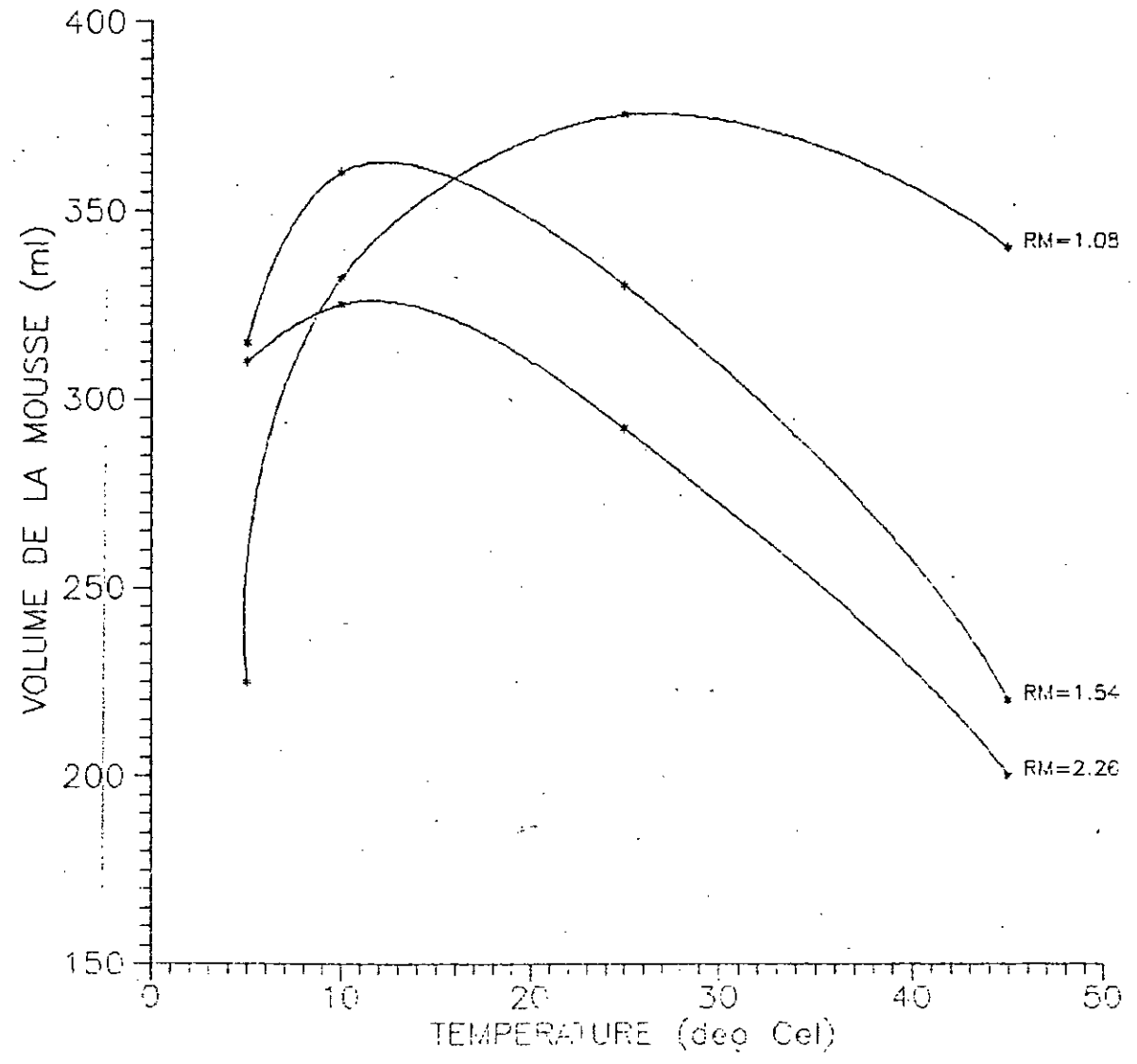


INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
ET DU RAPPORT MOLAIRE SUR
LE VOLUME DE LA MOUSSE
LAPS DE TEMPS=3 min . . .

FIGURE N: 17

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
ET DU RAPPORT MOLAIRES SUR
LE VOLUME DE LA MOUSSE
LAPS DE TEMPS=5 min .

FIGURE N: 18



IV CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif initial la sulfonation d'une coupe d'alcool gras éthoxylés par la trioxyde de soufre gazeux (SO_3).

Un travail similaire utilisant l'acide sulfurique concentré comme agent sulfonant a déjà été entrepris [1].

Le dispositif de synthèse de SO_3 n'étant pas encore opérationnel, nous avons opté pour un autre agent sulfonant l'oléum à 30% SO_3 libre, et ceci afin de compléter ces travaux par l'étude de l'influence de l'agent sulfonant sur le rendement en matière active et sur les caractéristiques des produits obtenus.

Les essais de sulfonation réalisés, en suivant la même démarche que le travail précédent, nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

La réaction de l'oléum sur les alcools gras éthoxylés est une réaction encore plus violente que celle de l'acide sulfurique, les produits obtenus sont nettement plus importants (couleur noir, viscosité).

Dans le cas de la sulfonation par l'oléum, il a été nécessaire de diluer par un solvant organique la charge, afin d'améliorer l'exothermicité de la réaction et la couleur des produits.

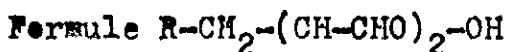
Les propriétés des produits obtenus sont en général bien corrélées avec le rendement en matière active, comme c'était le cas lors de la sulfatation par l'acide sulfurique.

(Annexe 1)

Fiche technique.

Paragraphe des analyses

ALCOOL LAURIQUE SYNTHETIQUE + 20.E



| | | |
|----------------------|--------------------|----|
| $C_{12}-C_{15}$ | | |
| Index OH | $190 \pm 4mgIOH/g$ | 10 |
| Polyglycol éthylique | 1% <u>max</u> | 11 |
| Aspect | liquide clair | |
| pH(solution 5%) | 5 à 7 | 13 |
| H ₂ O | 0.05% <u>max</u> | 12 |

Composition (Indicative)

| | | | |
|-------------------|--------------|---|----|
| C_{12} | 20% \pm 5% | } | 46 |
| C_{13} | 30% \pm 5% | | |
| C_{14} | 30% \pm 5% | | |
| C_{15} | 20% \pm 5% | | |
| Poids moléculaire | 247 - 253 | | |

approvisionnement: camions-citernes-calorifuges

Tableau 1 : Les tensio-actifs anioniques

| Type | Exemples | Formules |
|--|---|--|
| <p>Carboxylate</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array}$ | Savons (sels d'acides gras) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$ a) |
| Dérivé d'acide-amino | N-lauroylsarcosinate de sodium | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-C}(=\text{O})\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COO}^- \text{Na}^+$ |
| | Alkylamidopolypeptidates de sodium | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-C}(=\text{O})\text{-}[\text{NH-CH}(\text{R})\text{-CO}]_n\text{-O}^- \text{Na}^+$ |
| <p>Sulfate</p> -O-SO_3^- | Alkylsulfates de sodium (AS) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | Alkyléthersulfates de sodium (AES) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-})_x\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | Sulfate sodique de la trioléine | $\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \\ \\ \text{OSO}_3^- \text{Na}^+ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH} \\ \\ \text{OSO}_3^- \text{Na}^+ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \\ \\ \text{OSO}_3^- \text{Na}^+ \end{array}$ |
| | Monoglycérides sulfates (sels de sodium) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-COO-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OSO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | Alkylmonoéthanolamide sulfates de Na | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | Alkylphénoléthersulfates de Na | $\text{R-} \langle \bigcirc \rangle \text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ b) |
| <p>Sulfonate</p> -SO_3^- | Alkylbenzènesulfonates de sodium (LAS) | $\text{R-} \langle \bigcirc \rangle \text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ c) |
| | Alcanesulfonates de sodium (SAS) | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | α-Oléfinesulfonates de sodium (AOS) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | Alcènesulfonates | |
| | Hydroxyalcanesulfonates | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{-CHOH-}(\text{CH}_2)_n\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ n=2 ou 3 |
| | α-Sulfoesters d'acides gras (sels de sodium) (FAES) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH-COOCH}_3$ $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ |
| | ex : esters méthyliques (MES) | |
| | Sulfonates de pétrole | Formules complexes |
| | Lignosulfonates | Formules complexes |

Les tensio-actifs anioniques (suite)

| Type | Exemples | Formules |
|--|---|--|
| <p>Sulfosuccinate</p> | <p>Alkyléthersulfosuccinates disodiques</p> <p>Alkylmonoéthanolamide sulfosuccinates disodiques</p> <p>Dialkylsulfosuccinates de Na</p> | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{SO}_3^- \quad 2\text{Na}^+$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{SO}_3^- \quad 2\text{Na}^+$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3^- \cdot \text{Na}^+)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ |
| <p>Sulfosuccinamate</p> | <p>N-alkylsulfosuccinamates disodiques</p> | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{SO}_3^- \quad 2\text{Na}^+$ |
| <p>Sulfoacétate</p> | <p>Alkylsulfoacétates de sodium</p> | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \quad \text{Na}^+$ |
| <p>Phosphate</p> <p>ou phosphonate</p> | <p>Alkylphosphate de Na</p> <p>Acides oléylétherphosphoriques</p> <p>Alkylétherphosphates de Na</p> | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}^-)_2 \quad 2\text{Na}^+$ $\text{OI}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OH})_2 \quad \text{d)}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}^-)_2 \quad 2\text{Na}^+$ |
| <p>Divers</p> | <p>N-méthyl N-oléyltaurate de sodium</p> <p>Oléyliséthionate de sodium</p> | $\text{OI} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3^- \quad \text{Na}^+ \\ \text{CH}_3 \end{cases} \quad \text{e)}$ $\text{OI}'-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \quad \text{Na}^+$ |

a) Les chaînes hydrocarbonées comportent plus de 8 atomes de carbone (généralement entre 12 et 18)

b) R : radical alkyle ramifié en C₈ ou C₉

c) R : radical alkyle linéaire en C₁₀-C₁₄ ; linéaire ou ramifié en C₂₀-C₂₄

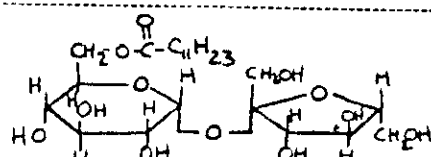
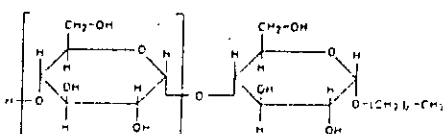
d) OI : radical oléyle CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CH₂- (cis)

e) OI' : radical oléyle CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇ C^o (cis)

Tableau 2 : Les tensio-actifs cationiques

| Type | Exemples | Formules |
|---|---|--|
| Sels | Acétates d'alkylamines | $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+] \text{CH}_3\text{COO}^-$ |
| Sel d'ammonium notamment quaternaire (QUAT) | Chlorures de dialkyldiméthylammonium | $\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} + \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^-$ |
| -N ⁺ - Cl ⁻ | Chlorures d'alkyldiméthylbenzylammonium | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5]^+ \text{Cl}^-$ |
| | Méthosulfates d'alkylamidoéthyltriméthylammonium | $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}]^+ \text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ |
| Sel de pyridinium | Chlorures d'alkylpyridinium | $n-\text{C}_{16}-\overset{+}{\text{N}} \text{C}_5\text{H}_5 \quad \text{Cl}^-$ |
| Imidazoline | Acétates | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{N}-\text{CH}_2}{\parallel}{\text{C}} \begin{array}{l} \\ \text{N}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array} , \text{CH}_3\text{COOH}$ |
| Oxyde d'amine | Oxydes d'alkyldiméthylamine | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}} \rightarrow \text{O}$ |
| | Oxydes d'alkylamidoéthylidiméthylamine | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}} \rightarrow \text{O}$ |

Tableau 3 : Les tensio-actifs nonioniques

| Type | Exemples | Formules |
|---|---|---|
| Alcool gras polyéthoxylé (AE) | Sur alcools laurylique, myristylique, oléylique | $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-(OCH_2CH_2)_x-OH$ a) $Ol-(OCH_2CH_2)_x-OH$ n peut varier de 8 à 16 et x de 2 à 50 |
| Alkylphénol polyéthoxylé (APE) | Octyl- ou nonyl- | $C_8H_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(OCH_2CH_2)_x-OH$ x peut varier de 2 à 80 |
| Acide gras polyéthoxylé | Acide oléique | $Ol-(OCH_2CH_2)_x-OH$ x peut varier de 1 à 8 (en général) |
| Polycondensat d'oxydes d'éthylène et de propylène | R ≡ Alkyle ou H | $R-(OCH_2CH_2)_n(OCH(CH_2)_mOH)$ |
| Amine grasse polyéthoxylée | Laurylamine bis(polyéthoxylée) | $CH_3-(CH_2)_{11}-N(CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_x-OH)_2$ |
| Ethanolamide | Laurylmonoéthanolamide | $CH_3-(CH_2)_{10}-C(=O)-NH-CH_2CH_2OH$ |
| | Lauryldiéthanolamide | $CH_3-(CH_2)_{10}-C(=O)-N(CH_2CH_2OH)_2$ |
| | Laurylisopropanolamide | $CH_3-(CH_2)_{10}-C(=O)-NH-CH_2-CHOH-CH_3$ |
| Amide d'acide gras polyéthoxylé | Lauryl diéthanolamide polyéthoxylé | $CH_3-(CH_2)_{10}-C(=O)-N(CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_x-OH)_2$ |
| Ester de sorbitan polyéthoxylé ou non | Laurate | $CH_3(CH_2)_{10}-C(=O)-O-CH_2-CHOH-CH(CH_2OH)-CH_2OH$ |
| Dérivés de sucre | Monolaurate de saccharose |  |
| | Alkylpolyglucosides |  |

a) Formules souvent abrégées en C_iE_j ; $i=n+2$; $j=x$

Tableau 4 : Les tensio-actifs amphotères

| Type | Exemples | Formules |
|-----------------------|------------------------------------|---|
| Aminoacide | Alkylaminopropionates | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2^+(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ |
| Bétaïne ^{z-} | Alkyldiméthylbétaines | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ |
| | Alkylaminodopropyldiméthylbétaines | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ |
| Sulfobétaïne | Alkyltriméthylsulfobétaines | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ |
| Imidazoline | | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_2-\text{COO}^-}{\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}^- \text{Na}^+}{\text{N}^+}}-\text{N}-\text{CH}_2$ |

| NORME FRANÇAISE ENREGISTRÉE | AGENTS DE SURFACE MESURE DU POUVOIR MOUILLANT | NF T 73-406 Décembre 1975 |
|--|--|--|
| <p style="text-align: center;">1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION</p> <p>La présente norme a pour objet de définir la méthode de mesure du pouvoir mouillant d'un agent de surface.</p> <p>Cette méthode est applicable à tous les agents de surface, quel que soit leur caractère ionique. Elle est toutefois plus spécialement destinée à fournir des indications concernant leur pouvoir mouillant vis-à-vis d'un tissu de coton.</p> <p style="text-align: center;">2. DÉFINITION</p> <p>2.1 MOUILLANCE (*)</p> <p>Tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface. Une diminution de l'angle de raccordement entre le liquide et la surface se traduit par une augmentation de la mouillance. A un angle de raccordement nul correspond l'étalement.</p> <p>2.2 MOUILLABILITÉ (*)</p> <p>Aptitude d'une surface à la MOUILLANCE.</p> <p>2.3 MOUILLAGE (*)</p> <p>Dans le cas particulier d'un agent de surface en solution : action correspondant à la mise en œuvre des propriétés de MOUILLANCE et de MOUILLABILITÉ.</p> <p>2.4 POUVOIR MOUILLANT (*)</p> <p>Degré d'aptitude à la MOUILLANCE.</p> <p>2.5 POINT DE KRAFFT</p> <p>Température (pratiquement, étroit intervalle de température) à laquelle la solubilité des agents de surface ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la courbe de solubilité augmente brusquement.</p> <p>Dans l'industrie des savons, on désigne par « Point de Krafft » la température à laquelle une solution transparente de savon devient trouble par refroidissement.</p> <p>(*) Extrait de la norme NF T 73-000 « Agents de surface - Vocabulaire »</p> | | |
| Enregistrée par décision du 75-12-16 | La présente norme remplace la norme expérimentale de même indice publiée en mars 1969 | © AFNOR 1975 Droits de reproduction et de traduction réservés pour tous pays. |

Éditée par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), Tour EUROPE, CEDEX 7, 92080 PARIS-LA DÉFENSE, Tél. (1) 788-11-11.

0682 Hammeté, Petit et Cie, Paris, 11-75.

NFT 73-406 1^{er} TIRAGE 75-12Surface active agents — Measurement of wetting power
Tensiden — Bestimmung des Tauchnetzvermögens

3. PRINCIPE

Détermination graphique de la concentration de la solution d'un agent de surface telle qu'un disque de coton écru, placé au sein de cette solution, commence à s'enfoncer après cent secondes.

Le pouvoir mouillant de l'agent de surface est exprimé par la concentration de la solution ainsi déterminée.

4. APPAREILLAGE

4.1 APPAREIL D'ESSAI (voir figure) :

- bécber, forme basse, 1000, NF B 35-001,
- guide d'immersion en acier inoxydable.

4.2 MATÉRIEL ACCESSOIRE UTILISÉ POUR L'ESSAI

- chronomètre au dixième de seconde,
- pince en métal ou en plastique,
- emporte-pièce de 30 mm de diamètre soigneusement dégraissé à l'aide de solvant volatil (par exemple tétrachlorure de carbone),
- matériel courant de laboratoire et notamment :
 - bécbers, 100, NF B 35-001,
 - fioles jaugées à col lisse, 1000/A, NF B 35-307,
 - éprouvette, 1000, NF B 35-302, graduée en 10 ml,
 - thermomètre de précision, gradué à 1 °C ou mieux, NF B 35-502 ou NF B 35-503.

4.3 NETTOYAGE DE L'APPAREIL

La parfaite propreté du matériel utilisé conditionne dans une certaine mesure, la bonne réussite de l'essai.

Laisser avant les essais, et si possible pendant une nuit, le bécber au contact d'un mélange sulfochromique préparé en agitant doucement de l'acide sulfurique ($\rho_{20} = 1,83$ g/ml) dans un volume égal d'une solution saturée de dichromate de potassium. Rincer alors la verrerie à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acide, puis terminer le rinçage avec une petite quantité de la solution à étudier.

Nettoyer le guide d'immersion en acier pendant trente minutes dans le mélange azéotropique éthanol-trichloréthylène, le sécher puis le rincer avec une petite quantité de la solution à étudier.

Pour un même produit, l'appareillage est simplement rincé entre chaque nouvelle concentration avec la solution à mesurer.

5. TISSU

La nature et les caractéristiques du tissu dans lequel seront découpés des disques utilisés pour cet essai sont les facteurs déterminants pour obtenir une reproductibilité satisfaisante des essais. Le tissu est défini par les indications ci-dessous :

Toile en coton écru pur Amérique supérieur, sans apprêt ni charge :

- masse par mètre carré : 300 g
- nombre de fils en chaîne : 18 fils par centimètre
- nombre de fils en trame : 13 fils par centimètre
- fils chaîne : 42 tex Z 550 x 2 S 500 ; R 84,5 tex (*)
- fils trame : 42 tex Z 550 x 2 S 500 ; R 84,5 tex (*)

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Utiliser de l'eau distillée pour la préparation des solutions.

Préparer chaque solution à examiner, directement à la concentration prévue pour l'essai avec la quantité désirée de produit, pesée à 0,1 g près dans un bécber de 100 ml.

La solution est obtenue par dissolution, éventuellement précédée d'un empâtage de l'agent de surface dans de l'eau portée préalablement à 40 °C, puis dilution à l'eau à environ 20 °C dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Conserver la solution à 20 °C \pm 2 °C, jusqu'au moment de l'essai.

(*) Désignation conforme à la norme NF G 01-003.

Si le point de Krafft de l'agent de surface est supérieur à 40 °C, effectuer l'empâtage et la dissolution à une température au moins égale à celle du point de Krafft.

L'âge de la solution au moment de la mesure, doit être supérieur à 15 min mais inférieur à 2 h.

D'autres conditions que celles fixées ci-dessus (dureté ou pH de l'eau, température, adjuvants éventuels) peuvent être choisies sous réserve d'être mentionnées au procès-verbal d'essai.

6.2 PRÉPARATION DES DISQUES DE TISSU

A l'aide de l'emporte-pièce, découper des disques de 30 mm de diamètre dans le tissu de coton écru. Il est très important d'éviter tout contact avec les doigts afin de ne pas perturber les mesures par la présence de matières grasses ou de transpiration à la surface du tissu.

6.3 MONTAGE DE L'APPAREIL

Régler la position du trièdre plan coulissant sur la tige du guide d'immersion de telle sorte que le bord supérieur du dispositif d'immersion soit placé 1 cm sous la surface de la solution.

6.4 EMPLISSAGE DU BÉCHER DE MESURE

Au moyen de l'éprouvette graduée de 1 000 ml, prélever 700 ml de la solution d'essai de la fiole jaugée et les transvaser dans le béccher de mesure.

Au cours de ces manipulations, afin d'éviter la formation de mousse gênante, il est recommandé de laisser couler la solution d'essai le long de la paroi intérieure des récipients. Éventuellement, débarasser la surface de la solution de la mousse formée dans le béccher de mesure, à l'aide d'un papier-filtre.

6.5 MESURE

Vérifier à 1 °C près la température de la solution à l'aide du thermomètre. D'une main, tenir le chronomètre et le guide d'immersion accroché à l'auriculaire par son anneau.

A l'aide de la pince, placer dans la position verticale un disque de coton écru entre les deux ergots du dispositif d'immersion du guide.

6.5.1 Mesure proprement dite

Le disque de coton écru est maintenu à l'aide de la pince entre les deux ergots jusqu'à ce qu'il prenne contact avec la surface du liquide, en évitant de plonger la pince dans la solution.

Enclencher le chronomètre au moment où la partie inférieure du disque touche la solution. Déposer le trièdre plan sur le bord du béccher.

Arrêter le chronomètre au moment où le disque commence à s'enfoncer de lui-même.

Répéter la mesure neuf fois de suite en utilisant la même solution et en prenant la précaution de retirer le disque de coton de la solution après chaque mesure.

La moyenne arithmétique des dix mesures indique le temps de mouillage correspondant à la concentration examinée.

6.5.2 Tracé de la courbe

Effectuer des mesures avec des solutions à différentes concentrations, afin d'encadrer le temps de cent secondes. Des temps de mouillage inférieurs à 20 s ou supérieurs à 200 s ne peuvent être pris en considération.

Construire la courbe : temps de mouillage/concentration sur papier à tracés logarithmiques.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

7.1 MODE DE CALCUL

Déterminer, par interpolation de la courbe, la concentration en agent de surface pour laquelle le temps de mouillage serait de 100 s.

Exprimer la concentration trouvée en grammes par litre.

7.2 VÉRIFICATION

Procéder à une nouvelle détermination du temps de mouillage (moyenne de 10 mesures) sur une solution d'agent de surface dont la concentration est ajustée à celle que l'on a trouvé par interpolation de la courbe.

8. PROCÈS-VERBAL D'ESSAIS

Le procès-verbal d'essai doit indiquer la méthode utilisée et les résultats obtenus, c'est-à-dire :

- la concentration de produit nécessaire, en grammes d'agent de surface, par litre, pour obtenir un temps de mouillage de cent secondes,
- le temps de mouillage obtenu lors de la vérification.

Il doit en outre mentionner :

- la température exacte de l'essai, en degrés Celsius,
- la dureté de l'eau, exprimée en milliéquivalents gramme d'ions calcium (II) par litre,
- la composition exacte de la solution dans le cas où la présente méthode servirait à la comparaison et au classement d'agents de surface lors d'une application bien définie.

Il doit donner les conditions particulières d'emploi, les détails opératoires non prévus dans cette norme, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

Le procès-verbal doit donner tous les renseignements nécessaires à l'identification du produit.

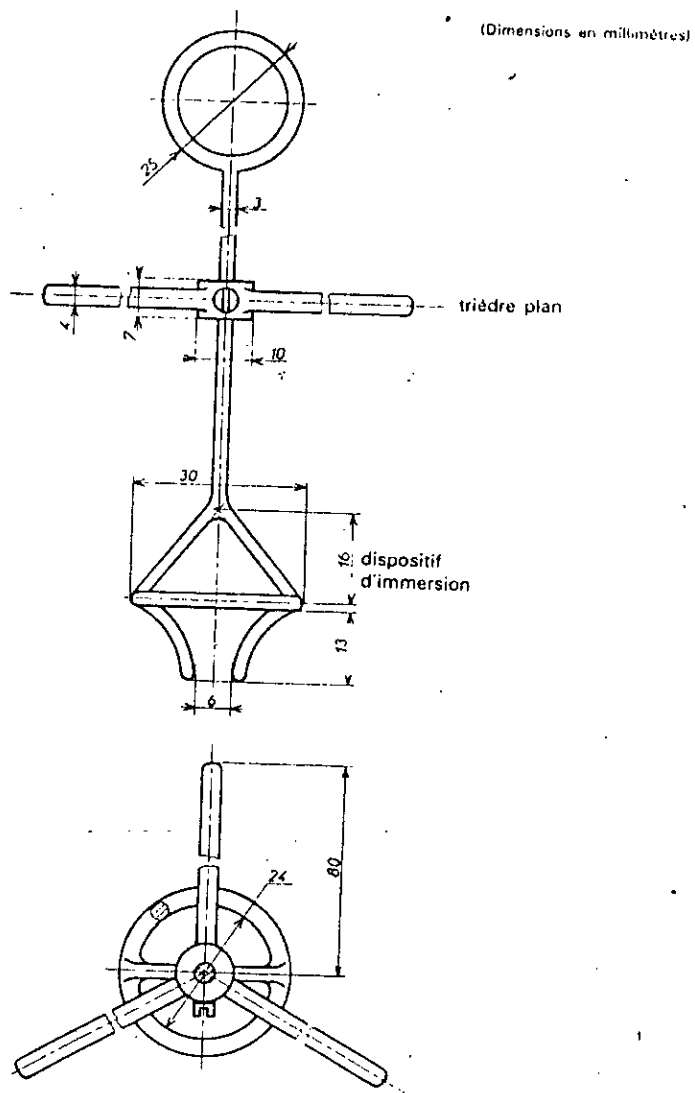


Schéma du guide d'immersion

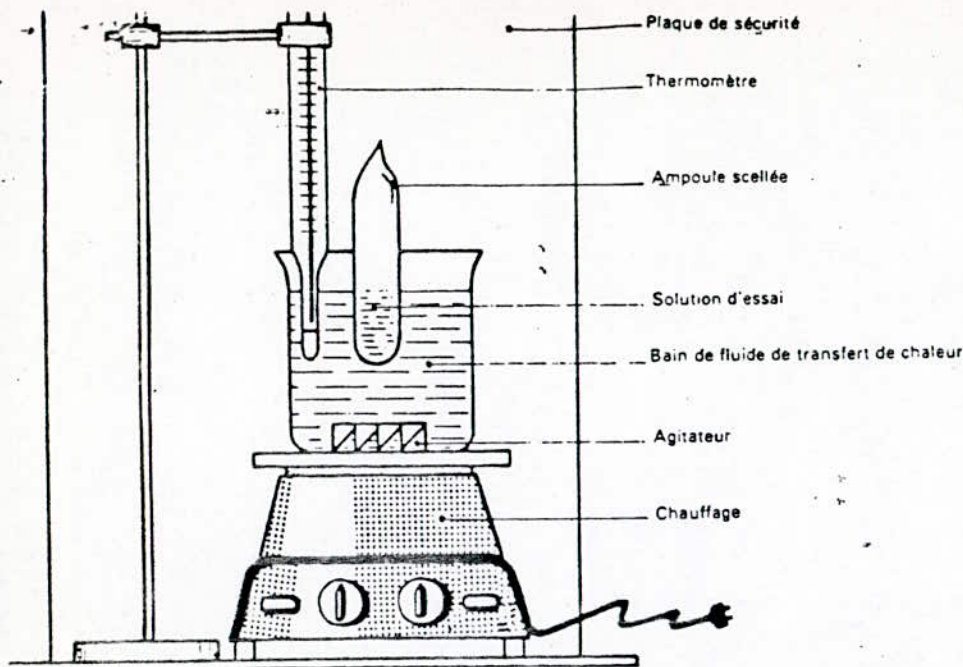


Figure — Schéma de l'appareillage utilisé pour la méthode C

ANNEXE

TEMPÉRATURE DE TROUBLE EN SOLUTION SALINE

température de trouble peut, après accord contractuel, être déterminée en solution saline plutôt qu'en solution aqueuse de chlorure de sodium à 50 g/l au lieu d'eau distillée.

Le mode opératoire suivi est alors semblable à celui de la méthode A (voir 8.1), la dissolution de l'agent de surface étant effectuée dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 50 g/l au lieu d'eau distillée.

ANNEXE 4

La présente norme a pour objet de définir la méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est applicable à tous les agents de surface. Toutefois, dans le cas de produits facilement hydrolysables, la mesure du pouvoir moussant de leur solution ne peut pas conduire à des résultats valables, les produits d'hydrolyse se rassemblant dans les lames liquides et modifiant la stabilité de la mousse.

REMARQUE

La stabilité des lames liquides est très sensible à la présence de particules insolubles. Cette méthode de mesure du pouvoir moussant ne doit donc être utilisée qu'avec la plus grande prudence pour la détermination du pouvoir moussant de compositions à base d'agents de surface dont la solubilité est rarement totale.

Le pouvoir moussant est en outre très sensible à de légères variations de composition. Les résultats obtenus sur des solutions de produits formulés doivent par suite être interprétés avec circonspection.

Cette méthode ne permet pas, cependant, de mesurer le pouvoir moussant de solutions très diluées d'agents de surface, telles que les eaux de rivière contenant des agents de surface.

II. — TERMINOLOGIE

POUVOIR MOUSSANT

Degré d'aptitude à former de la mousse.

Note : Dans la présente norme, le pouvoir moussant est caractérisé par le volume de mousse obtenu dans des conditions expérimentales déterminées. L'évolution de ce volume de mousse durant les cinq minutes qui suivent sa formation est également donnée.

MOUSSE

Ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, et formé par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

III. — PRINCIPE

Mesure du volume de mousse obtenu après la chute, d'une hauteur de 450 mm, de 500 ml d'une solution d'un agent de surface sur une surface liquide de la même solution.

éditée par l'association française de normalisation (afnor) — tour europe cédex 7 92080 paris la défense — tél. (1) 778.13.26

Homologuée
par arrêté du 66-10-21
J.O. du 66-10-29

© AFNOR 1975
Droits de reproduction
et de traduction réservés
pour tous pays.

IV. — APPAREILLAGE

— APPAREIL D'ESSAI

Constitution de l'appareil (voir Figure)

a) Une ampoule à décanter d'un litre de capacité, constituée d'un réservoir piriforme surmontant un tube d'environ 200 mm de long muni à son extrémité inférieure d'un robinet. L'ampoule présente à 150 mm au-dessus de l'axe du robinet un trait qui sert de limite inférieure lors de l'écoulement pendant l'essai. L'extrémité inférieure du tube est coupée selon un plan rigoureusement perpendiculaire à son axe et à 40 mm au-dessous de l'axe du robinet. Le robinet est moulé et non soufflé, le chas étant de diamètre suffisant pour ne pas freiner l'écoulement de la solution (minimum 3 mm).

b) Une éprouvette d'un litre de capacité, conforme à la norme NF B 35-302 «Epreuves graduées à bouchées», graduée de 10 ml en 10 ml. Cette éprouvette, est placée dans un bain d'eau muni d'un thermostat et de dimensions suffisantes pour permettre d'immerger l'éprouvette jusqu'à la moitié de sa hauteur.

c) Un support constitué par une tige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée. Afin d'assurer le centrage de l'ensemble et de le maintenir pendant les mesures, l'ampoule à décanter est fixée à l'aide de deux anneaux, l'un soutenant la sphère, l'autre, de diamètre beaucoup plus faible, placé le plus bas possible, afin d'entourer le tube de l'ampoule, au-dessus du robinet. L'éprouvette graduée est fixée à l'aide d'une pince à coquille n'ayant qu'une seule moitié mobile.

d) Un tube de mesure en acier inoxydable de 70 mm de longueur, de $1,9 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$ de diamètre intérieur et ayant des parois de 0,3 mm d'épaisseur; les extrémités de ce tube doivent avoir été coupées au tour de bijoutier selon un plan rigoureusement perpendiculaire à son axe.

Le tube de mesure est fixé à force dans un tube de montage en acier de 5 à 10 mm de longueur, dont le diamètre intérieur est égal au diamètre extérieur du tube de mesure et dont le diamètre extérieur est égal à celui de la partie inférieure du tube en verre de l'ampoule à décanter. Les extrémités supérieures du tube de mesure et du tube de montage doivent être dans un même plan. La fixation du tube de montage est obtenue à l'aide d'un morceau de tube en caoutchouc épais (type tube à vide), l'extrémité supérieure du tube de montage étant jointive à la partie inférieure du tube en verre.

3. — Nettoyage de l'appareil

La parfaite propreté de l'appareil est essentielle à la bonne réussite de l'essai.

Laisser, avant les essais et si possible pendant une nuit, toute la verrerie au contact du mélange sulfochromique préparé en agitant doucement de l'acide sulfurique ($\rho_{20} = 1,83 \text{ g/ml}$) dans un volume égal d'une solution saturée de bichromate de potassium. Rincer alors la verrerie d'abord à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acide, puis avec une petite quantité de la solution à étudier.

Maintenir l'ensemble du tube de montage et du tube de mesure pendant trente minutes dans les vapeurs du mélange azeotropique éthanol-trichloréthylène, puis le rincer avec une petite quantité de la solution à étudier.

Entre chaque mesure, pour un même produit, rincer simplement l'appareil avec la solution à étudier. Si l'on doit enlever la mousse restant dans l'éprouvette de mesure, quelque soit le moyen utilisé pour faire cette opération, la faire suivre d'un rinçage avec la solution à étudier.

1. — MATÉRIEL COURANT DE LABORATOIRE, et notamment :

- éprouvette graduée, 500, NF B 35-302 ;
- éprouvette graduée, 50, NF B 35-302, ou pipette 50, NF B 35-305 ;
- fiole jaugée, 1 000, NF B 35-307 ;
- béccher, 1 000, NF B 35-001.

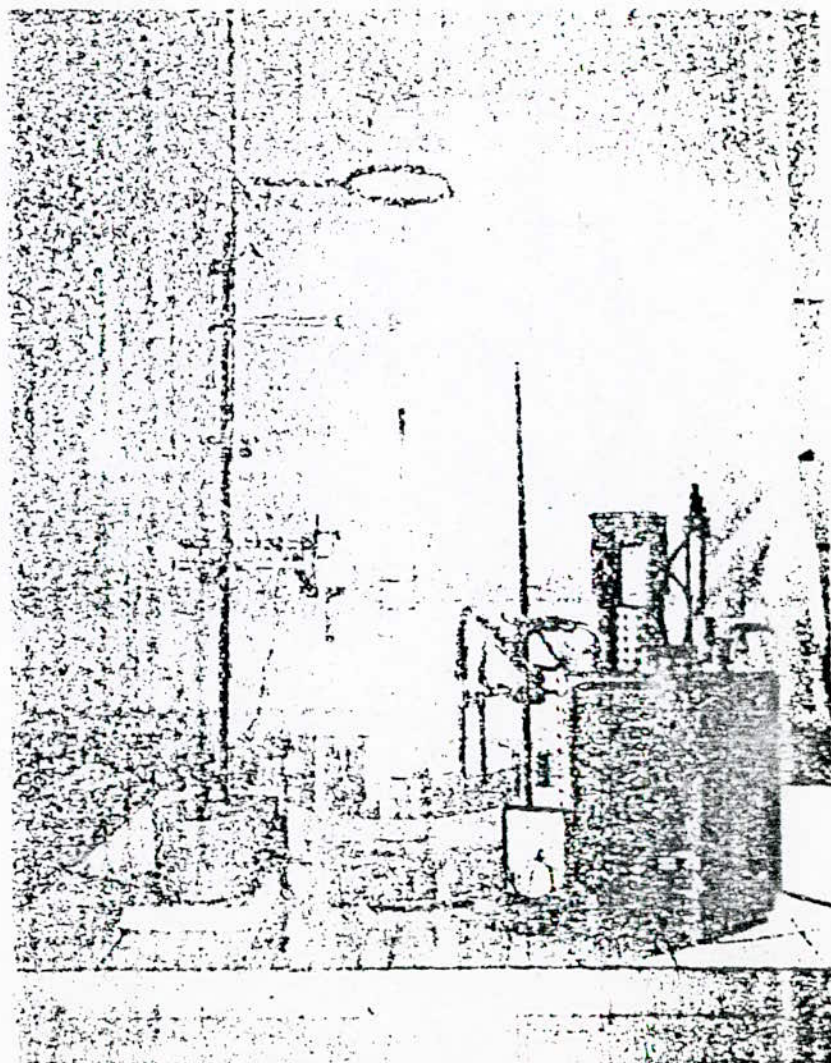
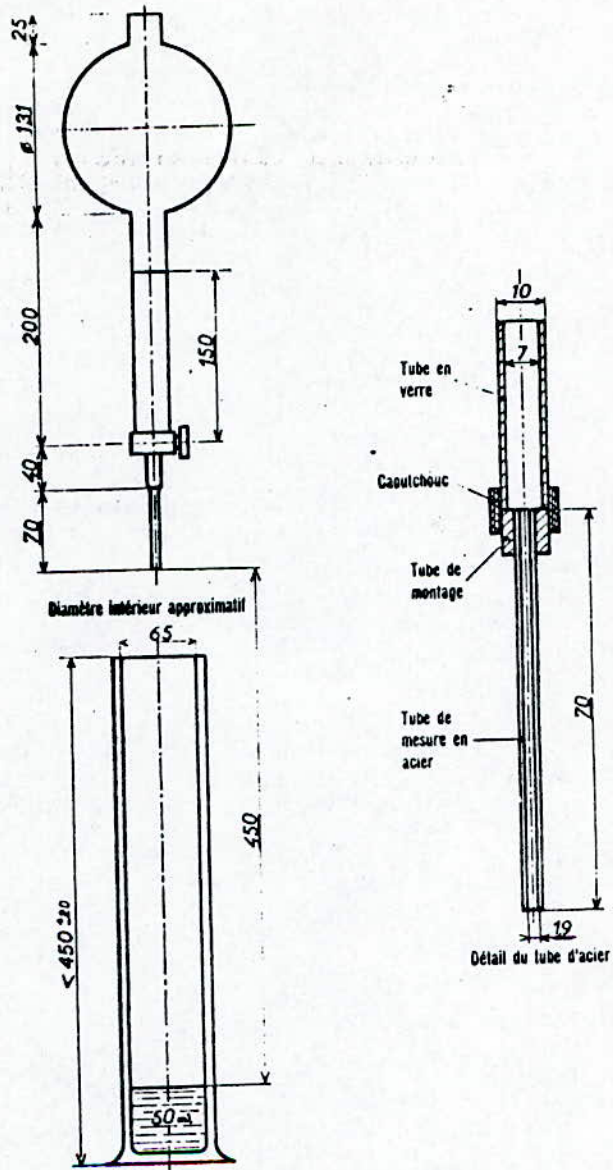


Schéma de l'appareil donné à titre indicatif



Dimensions en millimètres.
Les chiffres soulignés sont obligatoires.

V. — PRÉPARATION D'UNE SOLUTION

Préparer une solution à la concentration d'utilisation du produit.

L'eau utilisée pour la dilution peut être soit de l'eau distillée saturée d'air par barbotage, soit de l'eau à dureté calcique déterminée correspondant à 6 mg/l d'ions calcium (II).

Préparer la solution par empâtage et dissolution dans l'eau choisie, portée préalablement à 50 °C. Ce mélange doit être fait très doucement pour éviter la formation de mousse. Conserver la solution à 50 °C \pm 2 °C, sans agitation, jusqu'au moment de l'essai.

L'âge de la solution, au moment de la mesure, doit être supérieur à trente minutes, mais inférieur à deux heures (*).

D'autres conditions (dureté de l'eau, température) que celles fixées ci-dessus peuvent être choisies sous réserve d'être mentionnées au procès-verbal d'essai.

VI. — MODE OPÉRATOIRE

MONTAGE DE L'APPAREIL

L'appareil doit être monté dans un local à l'abri des courants d'air.

Régler le thermostat du bain d'eau pour amener la température de ce bain à 50 °C \pm 2 °C.

Introduire dans l'éprouvette 50 ml de la solution préparée comme indiqué au chapitre V, en faisant glisser le liquide le long des parois afin qu'aucune mousse ne se forme à la surface.

Placer l'éprouvette dans le bain d'eau et la fixer à l'aide de son support à coquille.

Mettre en place l'ampoule à décanter munie du tube de mesure en réglant son support de telle façon que les axes de l'éprouvette et du tube de mesure coïncident et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 mm au-dessus du niveau des 50 ml de solution versés dans l'éprouvette graduée.

REPLISSAGE DE L'APPAREIL

En vue de la première mesure, introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 150 mm. A cet effet, plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une partie de la solution d'essai maintenue à 50 °C \pm 2 °C, et contenue dans un petit bécber, et aspirer le liquide à l'aide d'un système approprié adapté à la partie supérieure de l'ampoule. Cette méthode est la plus sûre pour éviter la formation de bulles d'air dans le chas du robinet. Le petit bécber est maintenu sous l'ampoule jusqu'au moment de la mesure.

Remarque : On peut également remplir l'ampoule jusqu'au trait de 150 mm en ne laissant pas l'ampoule à décanter se vider totalement lors du dernier remplissage avec la solution d'essai. Cette méthode plus simple donne moins de garanties quant à l'élimination des bulles d'air.

Pour compléter le remplissage, verser dans l'ampoule à décanter, doucement, afin d'éviter la formation de mousse, 500 ml de la solution d'essai maintenue à 50 °C \pm 2 °C à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml. Le remplissage peut être réalisé en utilisant un entonnoir spécial dont la tige est courbée afin que son extrémité soit appuyée sur la paroi intérieure de l'ampoule à décanter.

Pour les mesures suivantes, vider l'ampoule à décanter jusqu'à une hauteur de 1 à 2 cm au-dessus du robinet. Placer le petit bécber rempli de solution d'essai maintenue à 50 °C \pm 2 °C sous l'ampoule comme précédemment. Remplir l'ampoule et ajuster avec la solution jusqu'au trait de 150 mm puis verser les 500 ml de solution d'essai maintenue à 50 °C \pm 2 °C, comme décrit précédemment.

(*) Dans le cas d'une solution qui évolue dans le temps (cas des solutions de savon par exemple), l'âge de la solution devra être fixé avec précision à plus ou moins cinq minutes près.

MESURE

Laisser couler la solution en une seule fois, jusqu'à ce que le niveau arrive au trait 150 mm. Noter le temps d'écoulement (toute mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5 pour cent de la moyenne arithmétique des temps d'écoulement relevés doit être annulée, un temps anormalement long étant le signe de la présence d'une bulle d'air dans le tube de mesure ou le robinet). Mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousse, trente secondes, trois minutes, et cinq minutes après arrêt de l'écoulement.

Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre comme lecture la moyenne arithmétique entre le centre et les bords (*).

Répéter la mesure dix fois en préparant chaque fois une nouvelle solution conformément au chapitre V. Prendre la moyenne arithmétique d'au moins huit résultats.

VII. — EXPRESSION DES RÉSULTATS

Exprimer les résultats en millilitres de mousse formée trente secondes, trois minutes, et cinq minutes après arrêt de l'écoulement.

Tracer éventuellement la courbe correspondante.

VIII. — PROCÈS-VERBAL D'ESSAIS

Le procès-verbal d'essais doit indiquer la méthode utilisée et les résultats obtenus. Il doit, en outre, mentionner :

- la concentration de la solution d'essai, en grammes d'agent de surface, au litre;
- la température de la solution en degrés Celsius pendant l'essai, si elle est différente de $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ (les courbes de variation du pouvoir moussant en fonction de la température sont très différentes selon les produits examinés, tant au point de vue pente que sens de variation. Le classement de plusieurs agents de surface, d'après leur pouvoir moussant, ne peut donc être effectué qu'à condition d'établir cette courbe, ou tout au moins trois points de celle-ci);
- la dureté de l'eau éventuellement utilisée exprimée en milliéquivalents-gramme d'ions calcium (II) par litre; 80,6 ppm l'eau de ...
- l'âge de la solution dans le cas des solutions évoluant dans le temps.

Il doit enfin donner les détails opératoires non prévus dans cette norme, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

Le procès-verbal doit indiquer tous les détails nécessaires à l'identification complète de l'échantillon.

(*) Il peut être avantageux pour effectuer cette mesure d'utiliser une lame vernie blanche présentant un trait de vernis noir. Cette lame étant placée le long d'une génératrice de l'éprouvette réceptrice, prendre comme limite inférieure du volume de mousse à mesurer, le point d'apparition du contraste blanc-noir.

impression a jet d'encre ~ l'acier
11 aiguilles

(Sans W...)
W...
0111

0 mm. Noter le temps
de la moyenne arith-
métique étant le signe de la
moyenne de la mousse
de l'écoulement.

la lecture la moyenne
énoncé au chapitre V.

tes, et cinq minutes

Il doit, en outre,

de 50 °C ± 2 °C
à différentes selon
l'existence de plusieurs
conditions d'établir

d'ions calcium (II)

ainsi que tous les

l'échantillon.

de vernis noir. Cette
mousse à mesurer, le

éditée par l'association française de normalisation (afnor) — tour europe cédex 7 92080 paris la défense — tél. (1) 778.13.26

| | | |
|--------------------------------|---|-----------------------------|
| NORME FRANÇAISE ENREGISTRÉE | AGENTS DE SURFACE POUDRES À LAVER DÉTERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE Méthode par pesée d'un volume donné | NF T 73-405 Mars 1982 |
|--------------------------------|---|-----------------------------|

AVANT-PROPOS

La présente norme reprend la norme internationale ISO 697 adoptée par l'Organisation internationale de normalisation (ISO).

Le premier document mentionné au chapitre 3 - Références - fait l'objet de la norme NF T 73-009. Le second ne fait pas l'objet d'une norme française.

Enregistrée par décision
du 1982-02-01
pour prendre effet
le 1982-03-01

La présente norme remplace la norme de même indice
homologuée par arrêté du 23 décembre 1966

afnor 1982
Droits de reproduction
et de traduction réservés
pour tous pays

afnor 81675 NF T 73-405 1^{er} tirage 82-02
Surface active agents — Washing powders — Determination of apparent density — Method by measuring
the mass of given volume
Tenside ; Waschpulver ; Bestimmung der scheinbaren Dichte ; Verfahren durch Messung der Masse eines
gegebenen Volumens

Tableau

| Agent de surface | Concentration | Moyenne des températures limites de solubilité observées | Écart-type de reproductibilité |
|---|---------------|--|--------------------------------|
| | % (m/m) | °C | °C |
| Laurate de sodium, de pureté 96,4 % | 2,5 | 24 | 2 |
| | 5 | 27,7 | 1,7 |
| | 10 | 31,7 | 2 |
| | 20 | 38,6 | 1,6 |
| Laurylsulfate de sodium, de pureté 99 % | 30 | 42,7 | 1,6 |
| | 2,5 | 14 | 1,2 |
| | 5 | 15,3 | 1,6 |
| | 10 | 17 | 1,2 |
| Alcanesulfonate de sodium, de pureté 98 % | 20 | 19,8 | 1,3 |
| | 30 | 22,1 | 1,4 |
| | 40 | 13,5 | 1,5 |
| | 41 | 17,7 | 1 |
| | 42 | 23 | 2,5 |
| | 43 | 34,7 | 3 |
| | 44 | 34,7 | 3 |
| | 45 | 57,5 | 3,5 |

Éditée par L'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION (AFNOR), Tour EUROPE CEDEX 7 92 - PARIS-LA DÉFENSE Tél. (1) 788-11-11

AVANT-PROPOS

Cette norme présente une large concordance technique avec la Norme Internationale ISO 2145 « Agents de surface - Détergents - Détermination de la teneur en matière active anionique (Méthode par titrage direct dans deux phases) ».

Les divergences sont uniquement d'ordre rédactionnel.

1. OBJET

La présente norme décrit une méthode de détermination de la matière active anionique des détergents.

2. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est applicable à l'analyse des alkylbenzène sulfonates, alkylsulfonates, sulfates et hydroxysulfates, alkylphénol sulfates, éthoxysulfates d'alcools gras et dialkylsulfosuccinates à la détermination des matières actives contenant un groupe hydrophile par molécule.

NOTE :

Les sulfonates à faible masse molaire présents sous forme d'hydrotrope (toluène-xylène) n'interfèrent pas si leur teneur par rapport aux matières actives est inférieure ou égale à 15 % (m/m). A une plus grande teneur, leur influence doit être étudiée pour chaque cas particulier.

Le savon, l'urée et les sels de l'acide éthylène diamine tétracétique n'interfèrent pas.

Les composants minéraux typiques des détergents tels que chlorure de sodium, sulfate, borate, tripolyphosphate, perborate, silicate etc. ne gênent pas ; mais les agents blanchissants autres que le perborate doivent être détruits avant l'analyse.

3. PRINCIPE

Dosage dans un milieu composé de deux phases eau-chloroforme, de la matière active anionique par titrage volumétrique à l'aide d'une solution étalonnée de matière active cationique (chlorure de benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (bromure de Dimidium) et de colorant anionique (Bleu Disulfine VN 150).

NOTE :

Le processus chimique est le suivant : la matière active anionique forme avec le colorant cationique un sel qui se dissout dans le chloroforme auquel il confère une coloration rouge-rosée.

Au cours du titrage, le chlorure de benzéthonium déplace de ce sel le bromure de Dimidium et celui-ci passe dans la phase aqueuse en quittant la phase chloroformique qui perd sa coloration rose. Un excès de chlorure de benzéthonium conduit à la formation d'un sel avec le colorant anionique, d'un sel qui se dissout dans le chloroforme auquel il confère une coloration bleue.

Homologuée
par arrêté du 14-4-72
J. O. du 18-4-72

4. RÉACTIFS

Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques ci-après ; l'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté au moins équivalente.

— **Chloroforme**, $\rho_{20} = 1,48$ g/ml et distillant entre 59,5 - 61,5 °C.

— **Acide sulfurique, solution 5 N.**

Ajouter 134 ml d'acide sulfurique $\rho_{20} = 1,83$ g/ml à 300 ml d'eau distillée et diluer à 1 litre.

— **Acide sulfurique, solution 1,0 N.**

— **Hydroxyde de sodium, solution titrée à 1,0 N.**

— **Laurylsulfate de sodium** ou Dodécylsulfate de sodium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) solution titrée 0,004 M. Contrôler la pureté du laurylsulfate de sodium et simultanément préparer la solution étalon.

Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium.

Peser à 1 mg près, 5 g \pm 0,2 g du produit dans un ballon de 250 ml à fond rond, muni d'un col rodé. Ajouter exactement 25 ml d'acide sulfurique (4.3) et porter à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. Pendant les 5 à 10 premières minutes, la solution s'épaissit et tend à mousser fortement, y remédier en arrêtant le chauffage et en agitant le ballon.

Pour éviter la formation abondante de mousse au lieu de porter à l'ébullition laisser sur un bain d'eau bouillante pendant 60 minutes.

Après une nouvelle période de dix minutes, la solution se clarifie et la mousse disparaît. Chauffer de nouveau à reflux pendant 90 minutes.

Arrêter ensuite le chauffage, refroidir le ballon, puis rincer soigneusement le réfrigérant, d'abord avec 30 ml d'éthanol, puis à l'eau.

Ajouter quelques gouttes de phénolphaléine (4.7), titrer la solution avec l'hydroxyde de sodium (4.4).

Effectuer un essai à blanc en titrant 25 ml d'acide sulfurique (4.3) par l'hydroxyde de sodium (4.4).

La pureté du laurylsulfate de sodium exprimée en pourcentage est égale à :

$$\frac{28,84 (V_1 - V_0) T_0}{m_1}$$

où :

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé pour l'essai à blanc,

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé pour l'échantillon,

m_1 est la masse, en grammes, du laurylsulfate de sodium à contrôler,

T_0 est la normalité de la solution d'hydroxyde de sodium.

Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0,004 M.

Peser à 1 mg près, 1,14 g à 1,16 g de laurylsulfate de sodium et faire dissoudre dans 200 ml d'eau.

Transvaser dans une fiole jaugée, de 1 litre, munie d'un bouchon rodé, et ajuster au volume avec de l'eau.

Calculer la molarité T_2 de la solution à l'aide de l'équation :

$$T_2 = \frac{m_2 \times \text{Pureté \%}}{288,4 \times 100}$$

où :

m_2 est la masse, en grammes, de laurylsulfate de sodium.

Chlorure de benzéthonium, solution titrée 0,004 M (*)

Chlorure de benzyldiméthyl [[[p - tétra - méthyl - 1, 1, 3, 3, butyl-phénoxy] — 2 éthyl] ammonium, monohydraté.

Peser à 1 mg près, 1,75 g à 1,85 g de chlorure de benzéthonium et faire dissoudre dans l'eau. Transvaser dans une fiole jaugée, de 1 litre, munie d'un bouchon rodé, et ajuster au volume de l'eau

NOTES :

1 - Pour obtenir une solution 0,004 M, peser, à 1 mg près, 1,792 g de chlorure de benzéthonium, séché auparavant à 105 °C, faire dissoudre dans l'eau et diluer à 1 litre.

2 - Les essais effectués conduisent à penser que d'autres réactifs cationiques tels que le bromure de cétyl triméthyl ammonium et le chlorure de benzalkonium mènent à des résultats identiques à ceux qu'on obtient avec le chlorure de benzéthonium. Toutefois, ces essais n'ont pas été conduits en nombre suffisant pour qu'il soit possible d'affirmer que les résultats seront identiques quel que soit le produit analysé ; c'est pourquoi l'on ne dispose pas de chlorure de benzéthonium, il est possible d'utiliser un autre réactif à condition de le préciser dans le procès-verbal d'essai. En outre en cas de doute et dans tous les cas s'il y a contestation, seule la méthode au chlorure de benzéthonium fera foi.

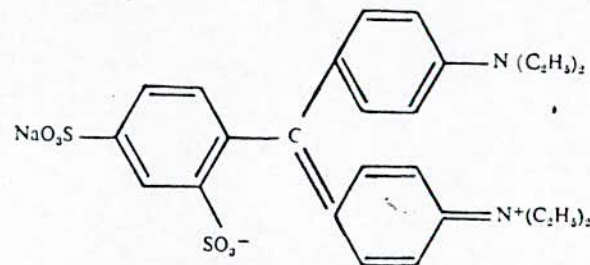
4.7 **Phénolphaléine** : solution étalonique à 10 g/l.

Dissoudre 1 g. de phénolphaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (v/v).

4.8 **Solution d'indicateur mixte.** (*)

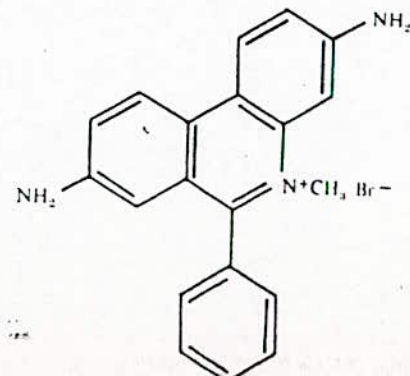
4.8.1 Solution mère : Cette solution doit être préparée à partir du Bleu Disulfine VN 150 et du bromure de Dimidium.

4.8.1.1 Bleu Disulfine VN 150 : (CI 42045).
(sel disodique de l'acide disulfonique - 2,4 diamino diéthyl - 4',4'' triphényl méthane).



4.8.1.2 Bromure de Dimidium

(Bromure de diamino - 3,8 méthyl - 5 phényl - 6 phénanthridinium).



4. RÉACTIFS

Les réactifs doivent répondre aux caractéristiques ci-après ; l'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté au moins équivalente.

- 4.1 — **Chloroforme**, $\rho_{20} = 1,48$ g/ml et distillant entre 59,5 - 61,5 °C.
- 4.2 — **Acide sulfurique, solution 5 N.**
Ajouter 134 ml d'acide sulfurique $\rho_{20} = 1,83$ g/ml à 300 ml d'eau distillée et diluer à 1 litre.
- 4.3 — **Acide sulfurique, solution 1,0 N.**
- 4.4 — **Hydroxyde de sodium, solution titrée à 1,0 N.**
- 4.5 — **Laurylsulfate de sodium** ou Dodécylsulfate de sodium ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) solution titrée 0,004 M. Contrôler la pureté du laurylsulfate de sodium et simultanément préparer la solution étalon.

4.5.1 Contrôle de la pureté du laurylsulfate de sodium.

Peser à 1 mg près, $5 \text{ g} \pm 0,2$ g du produit dans un ballon de 250 ml à fond rond, muni d'un col rodé. Ajouter exactement 25 ml d'acide sulfurique (4.3) et porter à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. Pendant les 5 à 10 premières minutes, la solution s'épaissit et tend à mousser fortement, y remédier en arrêtant le chauffage et en agitant le ballon.

Pour éviter la formation abondante de mousse au lieu de porter à l'ébullition laisser sur un bain d'eau bouillante pendant 60 minutes.

Après une nouvelle période de dix minutes, la solution se clarifie et la mousse disparaît. Chauffer de nouveau à reflux pendant 90 minutes.

Arrêter ensuite le chauffage, refroidir le ballon, puis rincer soigneusement le réfrigérant, d'abord avec 30 ml d'éthanol, puis à l'eau.

Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine (4.7), titrer la solution avec l'hydroxyde de sodium (4.4).

Effectuer un essai à blanc en titrant 25 ml d'acide sulfurique (4.3) par l'hydroxyde de sodium (4.4).

La pureté du laurylsulfate de sodium exprimée en pourcentage est égale à :

$$\frac{28,84 (V_1 - V_0) T_0}{m_1}$$

ou :

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé pour l'essai à blanc.

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium utilisé pour l'échantillon.

m_1 est la masse, en grammes, du laurylsulfate de sodium à contrôler.

T_0 est la normalité de la solution d'hydroxyde de sodium.

4.5.2 Solution titrée de laurylsulfate de sodium 0,004 M.

Peser à 1 mg près, 1,14 g à 1,16 g de laurylsulfate de sodium et faire dissoudre dans 200 ml d'eau.

Transvaser dans une fiole jaugée, de 1 litre, munie d'un bouchon rodé, et ajuster au volume avec de l'eau.

Calculer la molarité T_2 de la solution à l'aide de l'équation :

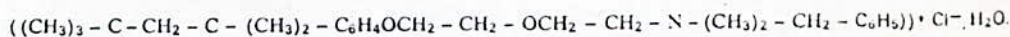
$$T_2 = \frac{m_2 \times \text{Pureté } \%}{288,4 \times 100}$$

où :

m_2 est la masse, en grammes, de laurylsulfate de sodium.

4.6 **Chlorure de benzéthonium**, solution titrée 0,004 M (*)

Chlorure de benzyldiméthyl [[[p - tétra - méthyl - 1, 1, 3, 3, butyl-phénoxy] - 2 éthoxy] - 2 éthyl] ammonium, monohydraté.



(*) Un des noms commerciaux est l'« Hyamine 1622 ».

Peser à 1 mg près, 1,75 g à 1,85 g de chlorure de benzéthonium et faire dissoudre dans l'eau.
Transvaser dans une fiole jaugée, de 1 litre, munie d'un bouchon rodé, et ajuster au volume avec de l'eau

NOTES :

- 1 - Pour obtenir une solution 0,004 M, peser, à 1 mg près, 1,792 g de chlorure de benzéthonium, séché auparavant à 105 °C, faire dissoudre dans l'eau et diluer à 1 litre.
- 2 - Les essais effectués conduisent à penser que d'autres réactifs cationiques tels que le bromure de céthyl triméthyl ammonium et le chlorure de benzalkonium mènent à des résultats identiques à ceux qu'on obtient avec le chlorure de benzéthonium. Toutefois ces essais n'ont pas été conduits en nombre suffisant pour qu'il soit possible d'affirmer que les résultats seront identiques quel que soit le produit analysé; c'est pourquoi, si l'on ne dispose pas de chlorure de benzéthonium, il est possible d'utiliser un autre réactif à condition de le préciser dans le procès-verbal d'essai. En outre en cas de doute, et dans tous les cas s'il y a contestation, seule la méthode au chlorure de benzéthonium fera foi.

4.7 Phénolphaléine : solution étalonique à 10 g/l.

Dissoudre 1 g. de phénolphaléine dans 100 ml d'éthanol à 95 % (v/v).

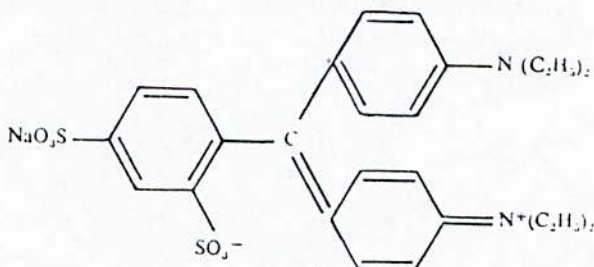
4.8 Solution d'indicateur mixte. (*)

4.8.1

Solution mère : Cette solution doit être préparée à partir du Bleu Disulfine VN 150 et du bromure de Dimidium.

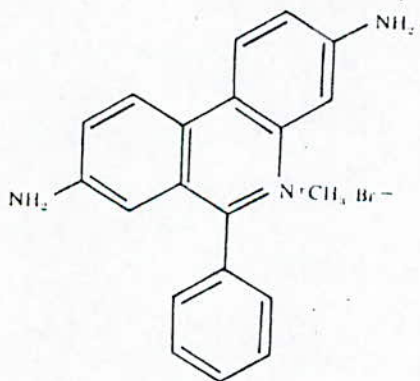
4.8.1.1

Bleu Disulfine VN 150 : (CI 42045).
(sel disodique de l'acide disulfonique - 2,4 diamino diéthyl - 4',4'' triphényl méthane).



4.8.1.2

Bromure de Dimidium
(Bromure de diamino - 3,8 méthyl - 5 phényl - 6 phénanthridinium).



(*) Cet indicateur mixte est livré dans le commerce sous forme de solution basique qui doit être acidifiée et diluée avant utilisation.

4.8.1.3 Préparation de la solution mère

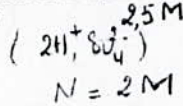
Peser à 1 mg près, 0,5 g \pm 0,005 g de bromure de Dimidium dans un bécher de 50 ml et 0,25 g \pm 0,005 g de Bleu Disulfine dans un second bécher de 50 ml.

Ajouter 20 ml à 30 ml d'une solution chaude d'éthanol à 10 % (v/v) dans chaque bécher.

Faire dissoudre et transvaser les solutions dans une fiole jaugée de 250 ml. Rincer les béchers avec la solution d'éthanol, introduire le liquide de rinçage dans la fiole jaugée puis ajuster au volume avec une solution d'éthanol à 10 % (v/v).

4.8.2 Solution acide d'indicateur mixte

Ajouter à 20 ml de solution mère (4.8.1) 200 ml d'eau dans une fiole jaugée de 500 ml. Ajouter 20 ml d'acide sulfurique 5 N (4.2), mélanger et ajuster au volume avec de l'eau. Conserver à l'abri de la lumière.

**5. APPAREILLAGE**

Matériel courant de laboratoire et notamment :

- 5.1 — Flacons de 200 ml munis de bouchons rodés, ou éprouvettes graduées de 100 ml munies de bouchons rodés.
- 5.2 — Burettes 25/0,05/A NF B 35-301 et 50/0,1/A NF B 35-301.
- 5.3 — Fiole jaugée, col rodé 1000/B NF B 35-307.
- 5.4 — Pipette un trait, 25/A NF B 35-305.

6. MODE OPÉRATOIRE**6.1 Étalonnage de la solution de chlorure de benzéthonium**

Prendre à l'aide d'une pipette (5.4) 25 ml de solution 0,004 M de laurylsulfate de sodium (4.5), les introduire dans une éprouvette, ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme (4.1) et 10 ml de solution acide d'indicateur (4.8).

[Titrer à l'aide de la solution 0,004 M de chlorure de benzéthonium] après chaque addition boucher l'éprouvette et bien agiter. La couche inférieure est rose. Continuer le titrage, en agitant vigoureusement. Lorsqu'on approche du virage, les émulsions formées pendant l'agitation tendent à se briser facilement. Continuer le titrage goutte à goutte, et en agitant après chaque addition, jusqu'au point final.

Celui-ci est atteint lorsque la couleur rose a complètement disparu du chloroforme, qui prend alors une teinte gris-bleu pâle.

La molarité T_1 de la solution de chlorure de benzéthonium est donnée par l'équation :

$$T_1 = \frac{T_2 \times 25}{V_2}$$

où :

T_2 est la molarité de la solution de laurylsulfate de sodium,

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium utilisé.

6.2 Prise d'essai

Peser à 1 mg près, une prise d'essai contenant 3 à 5 milliéquivalents de matière active anionique.

M. M. M.

butyl sulfate = butylsulfate

NOTE :

Le tableau ci-dessous, qui a été calculé sur la base d'une masse molaire de 360, peut être utilisé comme guide approximatif.

TABEAU
Masse de la prise d'essai

| Teneur en matière active de l'échantillon (% en masse) | Prise d'essai (g) |
|---|----------------------|
| 15 | 10,0 |
| 30 | 5,0 |
| 45 | 3,2 |
| 60 | 2,4 |
| 80 | 1,8 |
| 100 | 1,4 |

6.3 Détermination

Dissoudre la prise d'essai dans de l'eau. Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine (4.7) et neutraliser jusqu'à la teinte rose pâle soit par l'hydroxyde de sodium (4.4) soit par l'acide sulfurique (4.3) selon le cas.

Transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre (5.3), ajuster au volume avec de l'eau. Bien mélanger et prélever, à l'aide d'une pipette (5.4), 25 ml de la solution ci-dessus, les introduire dans une éprouvette (5.1) ajouter 10 ml d'eau, 15 ml de chloroforme (4.1) et 10 ml de solution acide d'indicateur mixte (4.8). Titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium (4.6) selon le processus indiqué en (6.1).

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

7.1 Mode de calcul

Le teneur en pourcentage en masse, de matière active anionique est égale à :

$$\frac{V_3 \times T_1 \times 1000 \times M \times 100}{25 \times 1000 \times m_0} = \frac{4 \times V_3 \times T_1 \times M}{m_0}$$

La quantité de matière active anionique, en milliéquivalents par gramme, est égale à :

$$\frac{40 \times V_3 \times T_1}{m_0}$$

où :

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai,

M est la masse molaire de la matière active anionique.

T_1 est la molarité de la solution de chlorure de benzéthonium (4.6).

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution de chlorure de benzéthonium (4.6) utilisé pour le titrage d'une partie aliquote de 25 ml de solution de matière active anionique.

7.2 Répétabilité

La différence maximale trouvée entre les résultats de deux dosages effectués sur le même produit simultanément ou rapidement l'un après l'autre, par le même analyste, ne doit pas excéder 1,5 % de la valeur moyenne.

Méthode SMS 1530-80Couleur Klett des détergents et acides sulfonique1. Domaine d'application

Cette méthode décrit la procédure de détermination de la couleur Klett sur les détergents et l'acide dobanique.

2. Précautions

L'acide sulfonique est corrosif et peut causer des brûlures. Éviter tout contact avec la peau. Pour échantillonner s'équiper avec le matériel de protection personnelle adéquat.

3. Principe

Les échantillons de détergents peuvent être mesurés soit tel quels (non dilués) soit dilués dans l'eau, en solution contenant 5 % poids de matière active.

Les acides sulfoniques sont mesurés en solution contenant 5 % poids de sel de sodium. Pour cela, la quantité calculée d'échantillon est dissoute dans un mélange eau/éthanol et neutralisée.

La mesure de l'absorption de l'échantillon, tel quel, ou en solution diluée est comparée à l'absorption de l'eau sur une échelle arbitraire du colorimètre Klett Summerson utilisant un filtre bleu, et dénommée "couleur Klett".

4. Appareillage

4.1. Photocolorimètre Klett Summerson, modèle à cellule en verre, complet avec filtre couleur N°42 et des cellules de trajet optique 10 ou 40 mm.

4.2. Il existe un kit permettant d'étalonner le colorimètre Klett Summerson. Il consiste en trois verres de couleur standard et un filtre. Un adaptateur est nécessaire pour loger les verres standard dans les cellules de mesure de colorimétrie.

5. Réactifs

Dans tous les cas où l'eau est mentionnée, celle-ci doit être de qualité appropriée. Différentes qualités d'eau sont décrites dans ASIM D 1193.

5.1. Ethanol: 95 % (v/v) dénaturé

5.2. Solution de NaOH: 0,5 mole/l (20 g/litre NaOH en pastilles)

5.3. Solution d'acide sulfurique: 0,25 mol/l

Ajouter avec précaution 15 ml d'acide sulfurique concentrée (masse volumique = 1,84 g/ml/ dans une quantité suffisante d'eau et compléter à 1 litre).

5.4. Solution de phénolphtaléine (indicateur coloré):

1 g dans 100 ml d'éthanol 95 % (v/v).

6. Contrôle de l'appareil

Vérifier le bon état de fonctionnement de l'appareil à l'aide du kit de contrôle, suivant les instructions du fabricant.

7. Mode opératoire

7.1. Détergent

Mesurer la couleur du produit, dilué ou non dilué, comme prévu dans les spécifications du produit analysé, selon la méthode suivante:

7.1.1. Echantillon non dilué

Régler l'index de mesure sur zéro après avoir placé dans le faisceau lumineux une cellule de 10 mm de trajet optique remplie d'eau distillée, en utilisant le filtre N°42. Dans les mêmes conditions, faire ensuite la mesure en remplaçant l'eau par l'échantillon à mesurer.

7.1.2. Echantillon dilué (5% (m/m) de matière active)

7.1.2.1. Calculer le poids d'échantillon nécessaire à 0,01 g près au moyen de l'équation suivante:

$$\text{Poids d'échantillon g} = \frac{5 \times 100}{A}$$

dans laquelle:

A % de matière active de l'échantillon déterminée par une méthode appropriée.

.../...

- 7.1.2.2. Peser à 0,05 g près la quantité d'échantillon calculée en 7.1.2.1, dans un erlen. Compléter à 100 g \pm 1 g avec de l'eau distillée et homogénéiser.
- 7.1.2.3. Régler l'index de mesure sur zéro après avoir placé dans le faisceau lumineux une cellule de 40 mm de trajet optique remplie d'eau distillée, en utilisant le filtre N°42.
Dans les mêmes conditions, faire ensuite la mesure en remplaçant l'eau par l'échantillon à mesurer.

7.2. Acides sulfoniques

Mesurer la couleur sur une solution contenant 5 % (m/m) de sel de sodium de l'acide correspondant selon la méthode suivante :

- 7.2.1. Calculer le poids de l'échantillon à 0,01 g près au moyen de l'équation suivante :

$$\text{Poids d'échantillon g} = \frac{M_r \times 500}{(M_r + 22) \times B}$$

dans laquelle :

B : % matière active (m/m) de l'échantillon, déterminée par une méthode appropriée.

M_r : Masse moléculaire relative (obtenue dans les tables correspondantes).

Note : La quantité d'échantillon ainsi obtenu doit contenir 5,00 g de sel de sodium d'acide sulfonique après neutralisation.

- 7.2.2. Peser le poids d'échantillon calculé à \pm 0,05 g (sécurité - voir section 2) dans un erlen meyer. Introduire 10 g d'éthanol et 20 g d'eau dans l'erlen et agiter jusqu'à homogénéisation. Ajouter 2 gouttes de phénothétaline et neutraliser avec de la soude 0,5 mol/l jusqu'à obtention de la couleur rose pâle. Ajouter 1 ou 2 gouttes d'acide sulfurique 0,25 mol/l jusqu'à ce que la coloration rose pâle disparaisse. Ajouter de l'eau pour obtenir un poids d'échantillon neutralisé de 100 \pm 1 g.

- 7.2.3. Mesurer la couleur de cette solution comme indiqué à la section 7.1.2.3.

8. Expression des résultats

Noter l'indication donnée par l'échelle de mesure, à la division près, comme étant la couleur Klett de l'échantillon, en mentionnant si nécessaire pour les détergents : "solution à 5 % (m/m) de matière active" et pour les acides sulfoniques : "solution à 5 % (m/m) de sel de sodium". Rajouter la mention "suivant SMS 1530-80".

2. Précision

Un nombre de statistiques suffisante pour le moment. A partir d'un nombre d'essais limités, il est apparu que la répétabilité sur plusieurs essais effectués par un même opérateur, ne doit pas varier de plus ou moins 1 point de couleur Klett.

BIBLIOGRAPHIE

[1] - F.ATTABI

Obtention de tensio - actif par sulfatation d'alcool gras

projet de fin d'étude sous la direction de S.E CHITOUR, AIT Ahmed ZAID

Promotion Juin 1992, E.N.P.

[2] J.SCHICKM

Non-ionic surfactants

surfactant science series, Vol 1, DEKKERM, New York, 1976

[3] J.Am.oil CHEMISTS.Soc. Novembre, Vol 5, 1979

[4] A.M.SCHWARTZ et J.W. PERRY

Chimie et technologie des agents tensio - actifs

DUNOD, Paris, 1955

[5] F.Puisieux, M.SEILLER

Agents de surface et emulsions

Technique et Documentation (lavoisier), 1983

[6] K.WINNACKER et L.KUCKLER

Traité de chimie appliquée

Editions Eyrolles, Paris, 1968

[7] N.SCHONFELDT

Surface active éthylène oxide adducts

Pergamon Press, OXFORD, P 145, 1969 .

[8] M.SITTIG

Detergent manufacture including zeolite and other new materials

Chemical Technology Review N°128, Noyes Data Corporation, 1979.

[9] Détergent et agents de surface

Seminaire industriel, 20 - 21 octobre 1985

[10] R.DURAND

La pollution des eaux, 1993

[11] Renseignements pris auprès du CNID

Produits d'entretien, 1993

[12] A.DAVIDSOHN et B.M.MILWIDSKY

Synthetic detergents

6^{ème} édition, G.Godwin, Londre et J.WILEY, New York, 1978

[13] L.H.K. REKAB et F.BOUAMRA

Contribution à la production d'alpha oléfines et de leur sulfonation pour l'élaboration de tensio - actifs.

projet de fin d'études, E.N.P, 1988.

[14] N.L.ALLINGER

Chimie organique tome 1 et 2

Edition Mc Graw Hill, Paris, 1975, 1976

[15] J.MORICE et D.POSSOZ

C.R du 6^{ème} congrès de la détergence à Zurich, Vol II, p 123, 1972

[16] Norme internationale ISO - 4320, 1977

Norme Française T73 - 420, 1977

Norme Allemande DIN - 53, 989

[17] Norme Française T 73 000, Juin 1970

[18] P.BECHER

Emulsion : theory and practice

REINHOLD Publishing corporation. New York, 1961