

وزارة الجامعات والبحث العلمي

Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

**SUJET**

OBTENTION DE TENSIO ACTIF  
PAR  
SULFATATION D'ALCOOL GRAS

Proposé par :

*P. S. E. CHITOUR*

Etudié par :

*F. Allabi*

Dirigé par :

*C. Ahmed Laid*

وزارة الجامعات والبحث العلمي

Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

OBTENTION DE TENSIO ACTIF  
PAR  
SULFATATION D'ALCOOL GRAS

Proposé par :

Pr. S. E. CHITOUR

Etudié par :

F. Allabi

Dirigé par :

C. Ahmed Laid

وزارة التعليم والبحث العلمي  
ministère aux universités et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Departement : genie chimique

الموضوع : حصول على سلفات عن طريق سلفنة كحول داسم :  
الملاحظ : ان عملية سلفنة قدح بيماري كحول داسم اقترسيدي  
قد تمت داخل مناقل زباجي بحجم 500 مل ، المؤثر السلفنت  
المستعمل هو حمض الكبريت مركب ب 96% . تأثر العوامل  
مثل الحرارة ، الكسر المولي (حمض / كحول) و الراسب الإضافي  
لمعادلات على مردود المادة المنشطة و المصود على بعض خصائص  
محصول التفاعل .

Sujet : Obtention de tensio actifs par sulfatation d'alcool gras

Résumé : La sulfatation d'une coupe commerciale d'alcool gras ethoxylés a été  
conduite dans un reacteur en verre de 500 ml . L'agent sulfonant utilisé  
est l'acide sulfurique concentré à 96% . L'influence des paramètres  
la temperature, le rapport molaire (Acide/Alcool) et l'ordre d'addition  
des reactifs sur le rendement en matiere et quelques unes des  
caracteristiques du produit de la reaction a été recherchée

Subject : Sulfation fatty alcohol to obtain active agent

Summary : Sulfatation of a an ethoxylated fatty alcohol has been conducted  
in a glass reactor with concentrated sulfuric acid (96%) .  
The influence of temperature, molar ratio (sulfuric acid/Alcohol)  
and order of addition of the reactives on the active matter yield  
and a few of the product properties has been investigated

D E D I C A C E

A la memoire: de mon grand pere MOHAMED AMOKRANE, de ma grand mere LYAKOUT

- à mes tres chers parents

- à mes très chers freres

- à mes très chers secours

- à toute ma famille, mes amis(es)

- à tous ceux qui de près ou de loia ont participé à la realisation de ce  
memoire

MEMBRES DE JURY

PRESIDENT

MONSIEUR S. EL CHITOUR Professeur à L'ENP

EXAMINATEURS

MADAME F. YAGOUR Maitre Assistant à 1<sup>o</sup> ENP

MADAME F. MOHELLEBI Chargée de cours à 1<sup>o</sup> ENP

MONSIEUR T. MESSAD Ingenieur à 1<sup>o</sup> ENAD

MONSIEUR T. AHMED ZAID Maitre Assistant à 1<sup>o</sup> ENP

## R E M E R C I M E N T S

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Ce projet de fin d'étude a été réalisé à l'école nationale polytechnique sous la direction de Monsieur TAHMED ZAID maître assistant à l'ENP qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et mes sincères remerciements

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur SEGHITOUR pour son aide

Mes remerciements vont également:

- à l'entreprise nationale des cosmétiques (ENAD) de Sœur Elghelane qui a fourni la matière première

- à l'entreprise nationale des cosmétiques (ENAD) de Eghaia

- à 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 toute les personnes qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce mémoire

Je prie Monsieur SERHAL d'accepter ma respectueuse reconnaissance pour

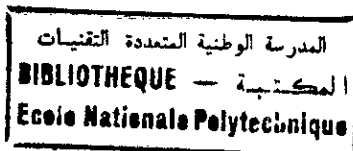
l'honneur qu'il me fait d'en assurer la présidence du jury ainsi que:

Madame F. YAGUE, Madame F. MOHELLEBI et MONSIEUR TAMESSAD pour avoir accepté

d'en faire partie

/// O M M A I R E

\*\*\*\*\*



ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

\* INTRODUCTION

\* HISTORIQUE

I - LES DETERGENTS

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

III - GENERALITES SUR LES ALCOOL GRAS

IV - PROCEDES D'OBTENTION

1 - LES ALCOOL GRAS NATURELS

2 - LES ALCOOL GRAS SYNTHETIQUES

3 - DOMAINE D'UTILISATION

4 - IMPORTANCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE ALKYLE DANS LES  
ALCOOL GRAS

5 - ALCOOL GRAS ETHOXYLES

V - SULFONATION

1 - AGENTS ET PROCEDES DE SULFONATION

VI - SULFATATION DES ALCOOL GRAS

PARTIE EXPERIMENTALE

\* INTRODUCTION

I - ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA CHARGE

- 1 - ANALYSE PAR LES ESSAIS NORMALISES
- 2 - ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE  
A LA SPECTROMETRIE DE MASSE
- 3 - ANALYSE PAR LA SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

II - ESSAI DE SULFATATION DE LA CHARGE

- 1 - Matériels
- 2 - PARAMETRES OPERATOIRES
- 3 - PROTOCOLE OPERATOIRE

III - ANALYSE ET CARACTERISATION DU PRODUIT OBTENU

IV - FORMULATION

V - CONCLUSION



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

\*\*\*\*\*

\* INTRODUCTION :

Les détergents occupent de nos jours une place si prépondérante dans notre vie quotidienne qu'ils nécessitent l'intérêt des chercheurs et des industriels attirés par la fabrication et l'utilisation des tensio-actifs.

L'étude qui suivra, illustrera la synthèse d'un tensio-actif à base d'une coupe commerciale d'alcool gras éthoxylés et d'acide sulfurique à 96 %, d'analyser et d'en apprécier la performance.

\* DEFINITION :

Détergents ou détersifs ont les mêmes propriétés que les savons. Ils nettoient et dégraissent. Un détergent est une substance, qui dissoute dans l'eau permet le nettoyage d'un objet sale, c'est-à-dire l'élimination de toute souillure, graisses ou autres impuretés

- Savons ou détergents naturels qui il est un produit.

On distingue deux catégories principales de détergents :

- l'une dominée par le savon
- l'autre caractérisée par des détergents synthétiques.

\* HISTORIQUE :

Dès l'époque romaine, c'est-à-dire l'année 70 avant Jésus-Christ, apparaissaient les premières fabriques de savon. Ces dernières obtenaient le produit par ébullition des graisses mélangées à des cendres et à la chaux. L'industrie du savon a connu son essor particulièrement au 18ème siècle.

Vers la fin du 19ème siècle, faute d'approvisionnement en quantité suffisante en matières premières, on assista à la création de l'industrie des détergents synthétiques, *celle-ci fut d'abord développée* en Allemagne.

Le premier produit de ce genre qui apparut en 1916 sous le nom de "NEKAL" appartient au groupe de détergents "ALKYL - NAPHTALENE - SULFATE" mis en oeuvre, en greffant les "propyl ou butyl Alcool"

Ces détergents sont de très bons agents mouillants, toujours utilisés dans l'industrie textile moderne.

Au cours des années trente, les sulfates d'alcool ont été commercialisés; de même qu'ont été introduits les "ALKYL - ARYL - SULFONATE". Ces derniers supplantèrent largement les sulfates d'alcool par leurs propriétés détergentes.

Après la 2ème guerre mondiale apparurent d'autres détergents fabriqués *par alkylation du benzène à l'aide du tétramère de propylène*

Plus tard encore, dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques des détergents, on recourut aux phosphates du groupe "Pyro - phosphate de sodium " et sodium tri-phosphate.

## I - LES DÉTERGENTS :

### a) - DEFINITION :

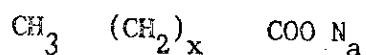
Un détergent est une substance tensio-active qui a la caractéristique d'agir sur une interface, eau - air à faible concentration. Elle possède aussi un pouvoir marqué de diminuer la tension superficielle de l'eau.

Ces substances à activité interfaciale ont une structure asymétrique et souvent linéaire qui comporte deux parties :

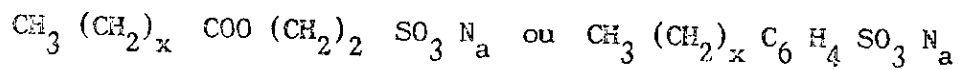
- L'une hydrophobe qui est caractérisée par une chaîne hydrocarbonée, parfois halogénée d'une longueur moyenne de 10 à 20 atomes de carbone qui est insoluble dans l'eau;

- L'autre hydrophile qui confère au produit sa solubilité. En général elle est constituée par des groupements acides ou basiques. La disposition dans l'espace du groupement hydrophile et hydrophobe agit sur l'activité interfaciale, ainsi que sur les propriétés technologiques. On distingue trois modalités :

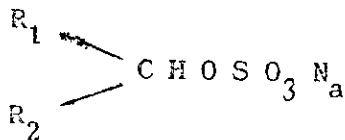
1 - Emplacement Terminal : Cas par exemple du savon



2 - Emplacement externe : Le groupe hydrophile est lié au groupe hydrophobe par un groupe de liaison aliphatique ou aromatique par exemple :



3 - Emplacement interne : Le groupe hydrophile sépare la chaîne hydrophobe en deux fragments courts (1) exemple :

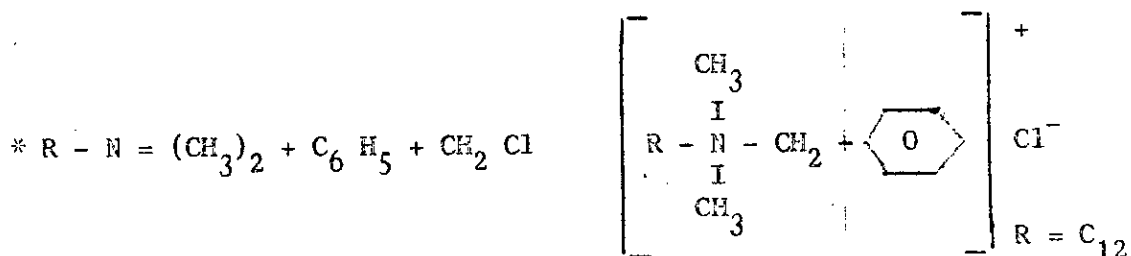
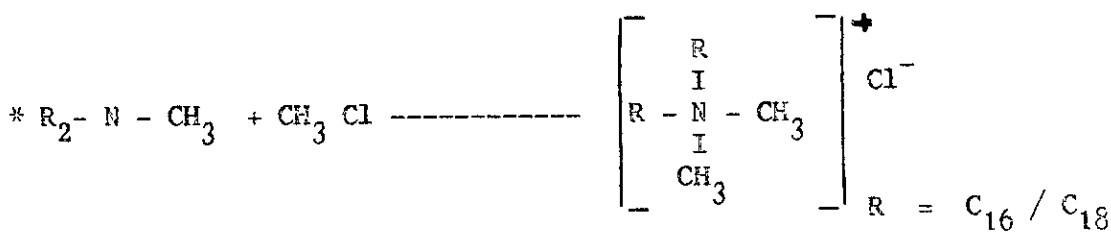
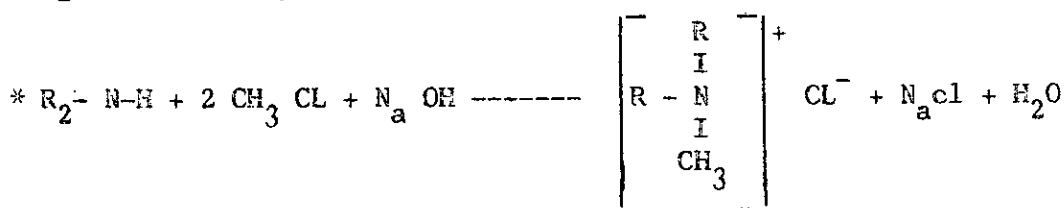


b) - CLASSIFICATION :

Selon la nature de la partie hydrophile solubilisante une classification des tensio-actifs est habituellement établie : trois grandes familles sont à distinguer :

1 - LES DETERGENTS CATIONIQUES :

Ce sont des tensio-actifs à groupement cationique. Ils forment un cation contenant la partie de grande dimension et de faible affinité pour l'eau de la molécule. Les alkyls ammonium quaternaires, constituent le groupe le plus important dans les applications industrielles, obtenu en général en alkylant une amine primaire, secondaire ou tertiaire (14).



## 2 - LES DETERGENTS ANIONIQUES :

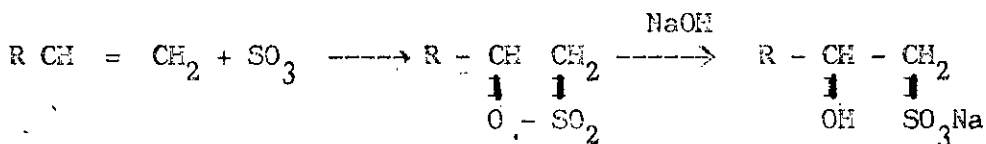
Dans le cas où la partie de grande dimension et de faible affinité de la molécule est incluse dans l'anion en solution aqueuse, la substance est dite à anion actif ou anionique. Ces composés représentent la plus grande part des détergents [2]. les plus représentatifs sont :

1 - Les sulfonates d'alkylaryl qui proviennent de la combinaison d'un hydrocarbure aromatique et d'une chaîne aliphatique fixée au noyau aromatique, un groupe  $SO_3 Na$  étant attaché à ce dernier, le plus important parmi eux est le sulfonate de dodécylbenzene, dont la formule de structure est :



2 - Les sulfates d'alcool gras, entre autres, l'alcool laurique dont l'extrémité de chaîne est :  $- C - O - S - O_3 H$

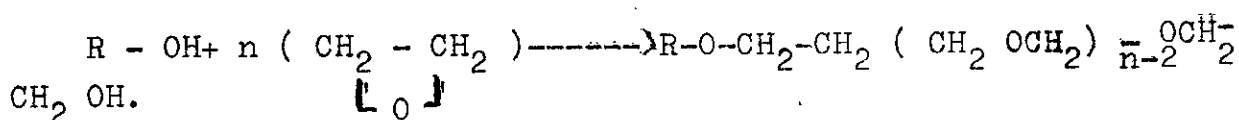
3 - Les sulfonates d'alkenyle résultant de la sulfonation des alphaolefines traités ultérieurement à la soude.



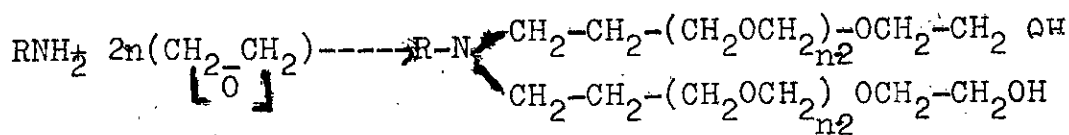
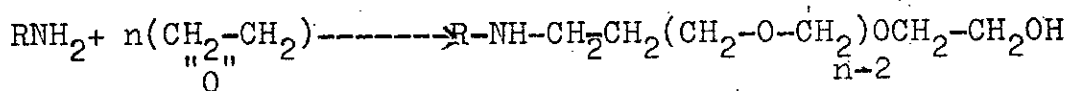
## 3 - LES DETERGENTS NON IONIQUES :

Les substances dont les groupes hydrophiles ne forment pas de sels donc ne peuvent se dissocier en solution sont dites non ioniques ou non ionogènes. d'une façon générale ce sont des produits de condensation de l'oxyde d'éthylène soit :

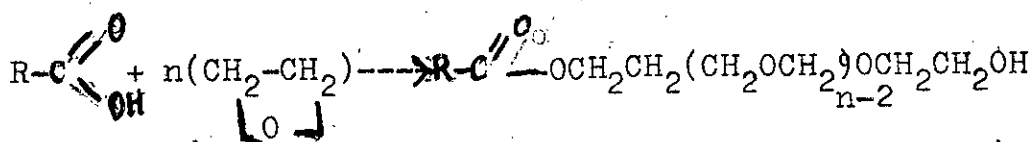
\* Avec un alcool gras selon le schéma :



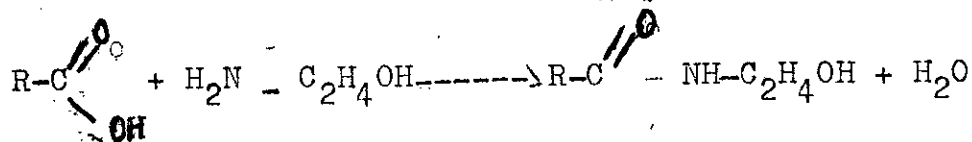
\* Avec une amine offrant deux schémas réactionnels .



\* Avec un acide gras selon la réaction .



Il faut également classer dans les détergents non ioniques les alkylolamides résultant de la réaction des acides gras avec les alkylolamines selon la réaction [2].



#### I.4 les détergents amphoterés

Ces détergents possèdent à la fois des groupes acides et basiques dans leur molécules. Ce sont des composés de structure complexe dont la fabrication et l'usage sont très limités.

La classification peut être poussée plus loin selon le genre et le nombre des groupements hydrophiles et leurs liaisons directes ou indirectes avec les restes hydrophobes .

#### II-Propriétés physico-chimiques des tensio-actifs en solution

La présence simultanée d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile dans la molécule d'un tensio-actif, entraîne une modification de certaines propriétés chimico-physiques des solutions aqueuses .

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

a - Mouillabilité

Les solutions aqueuses de tensio-actifs dénotent en général une tendance marquée à mouiller les surfaces solides. Cette faculté mouillante est liée aux réductions de la tension superficielle de la solution et de l'angle de contact liquide - solide. Celui-ci étant défini comme étant l'angle que fait le plan tangent au ménisque le long de la ligne de raccordement avec le plan du solide. Cet angle est toujours pris dans la phase liquide [3]

[3]

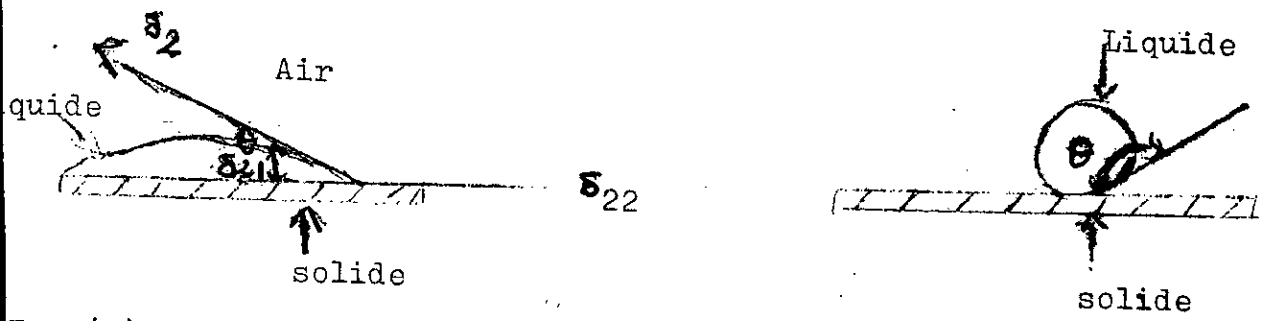


Fig (a)...

Force interfaciale  
au point de contact  
air/ liquide/solide

[1]

non mouillage d'un solide  
par un liquide

- Si  $\theta$  est aigu on dit que le solide est mouillable par le liquide.
- Si  $\theta$  est obtus on dit que le solide n'est pas mouillable par le liquide .

D'une façon générale le solide est d'autant plus mouillable que  $\theta$  est aigu .

La méthode allemande normalisée DIN 5 2901, permet d'examiner le pouvoir mouillant en utilisant un tissu de coton normalisé en forme de disque rond de  $10 \text{ cm}^2$ , fixé à un fil de perlon et plongé verticalement dans le bain (Fig 11). On mesure le temps entre le moment de l'immersion de 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 logarithmique double . De ce fait le pouvoir mouillant est défini par la concentration extrapolée en grammes par litre qui correspond à une durée de mouillage de 100 s [1]

#### b - Moussage

La mousse est formée de bulles gazeuses incorporées dans de fines parois de liquide. Dans l'eau pure, des bulles éclatent en arrivant à la surface du fait de la tension superficielle trop élevée. Dans une solution de tensio-actifs, par suite de l'adsorption positive de ce dernier sur l'interface gaz - liquide, entraînant une réduction de la tension superficielle, il y a formation de mousse [9]. Il n'y a toute fois pas de relation directe entre la diminution de la tension superficielle et l'importance du moussage.

Dans les combinaisons ioniques à groupe hydrophile terminal, l'optimum de la formation de mousse est en general 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 [1].

#### c - Emulsionnement

Une emulsion consiste en un ou plusieurs liquides dispersés dans un autre liquide. Chacune d'elle se compose d'une phase extérieure et d'une phase intérieure ou dispersée qui se trouve sous la forme de gouttelettes les plus fines. Un tensio-actif grâce à sa capacité de s'absorber à l'interface réussit à réduire les énergies libres interfaciales du système, à des valeurs très faibles donnant ainsi une plus grande stabilité à l'émulsion.

Le type d'émulsion qui se formera dépendra du rapport entre les forces hydrophiles et les forces hydrophobes dans la molécule de l'emulsionnant.

#### D - SOLUBILISATION

Les solutions à tensio-actifs, en concentrations supérieures à la concentration critique, ( C M C ) possèdent la propriété de

solubiliser des composés insolubles ou peu solubles dans l'eau [9]. La solubilité dans l'eau des combinaisons ioniques et non ioniques diminue quand le poids moléculaire de la partie hydrophobe de la molécule augmente.

#### E - DISPERSION

On entend par dispersion la préparation d'une dispersion fine de particules solides dans un milieu liquide. Certaines substances ont un pouvoir dispersant marqué. Parmi elles, des combinaisons avec des groupes de liaisons faiblement hydrophiles dans la molécule, des combinaisons à plusieurs groupes hydrophiles (exemple les huiles fortement sulfurisées) ainsi que les substances à activité interfaciale peu prononcée.

#### F - DETERGENCE

Dans le sens le plus large, Détergence signifie nettoyage. Par suite, tout agent qui nettoie, est détergent. Néanmoins toutes les propriétés qui sont liées à la diminution de la tension interfaciale, sont mises pratiquement en action à savoir :

- \* Le mouillage : le support à nettoyer est mis en contact avec la solution détergente ce qui permet :
- 1) d'abaisser la tension interfaciale salissures - support - bain
- 2) de diminuer les forces de liaisons salissures - support par enrobage des particules dans une couche d'absorption monomoléculaire

[13].

\* La mise en suspension : les particules enrobées sont ainsi détachées du support et maintenues en suspension dans le bain de lavage .

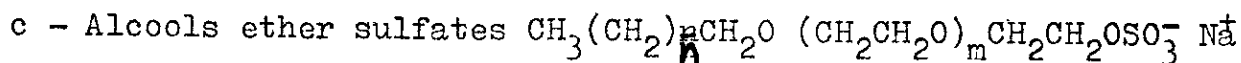
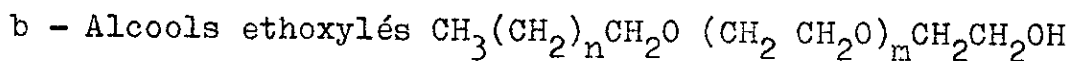
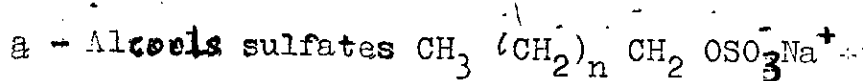
\* Le rinçage : les particules de saleté piégées dans le bain sont éliminées par rinçage abondant.

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 groupe OH primaire de formule  $R-CH_2OH$ . Parmi les alcools gras il y a ceux dérivés de corps gras naturels tels que les graisses, les huiles, les cires animales et végétales et d'autres, pour la plus grande partie d'origine synthétique.

Les alcools gras naturels ou entièrement synthétisés sont utilisés pour la synthèse des catégories de détergents suivant : [8]



Les tableaux (1) et (2) suivants donnent les spécifications des alcools gras.

TABLEAU 1

Propriétés des alcools gras commercialisés à partir de graisses et Huiles (3)

N O M	Nombre d'atomes de carbone	Nombre d'iode	Point de Solidification ° C	Intervalle de Températures D'ébullition °C / 760mm Hg	Nombre D'Hydroxyle
Alcool laurique lineaire	C <sub>10</sub> - C <sub>18</sub>	<0.5	17 - 21	220 - 320	275 - 75
Alcool laurique	C <sub>12</sub> - C <sub>16</sub>	<0.5	18 - 22	240 - 320	280 - 5
Alcool laurique 80 % C <sub>12</sub>	C <sub>12</sub> - C <sub>14</sub>	<0.5	17 - 23	255 - 85	283 - 93
Alcool Myristique 95 % C <sub>14</sub>	C <sub>14</sub>	<0.5	36 - 38	280 - 95	255 - 62
Alcool Myristique 95 % C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub>	<0.5	46 - 49	316 - 30	225 - 35
Alcool stearyque 95 % C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>	<0.5	55 - 57	340 - 55	203 - 10
Alcools gras Oleyl - Cetyl	C <sub>14</sub> - C <sub>18</sub>	<0.5	48 - 52	120 - 90	210 - 20
Alcools Mixtes Saturés Insaturés	C <sub>18</sub>	145-120	04 - 35	310 - 65	200 - 20

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

TABLEAU 2

Propriétés D'alcools gras purs (8)

N O M	FORMULE	Poids M(g)	Point de fusion °C	Intervalle Pt d'ébullition ° C	Nombre d'Hydroxyl
DE Canol	$C_{10}H_{21}OH$	150	07	231(760 mm Hg)	355
Unde canol	$C_{11}H_{23}OH$	172	14	131(15 mm Hg)	321
Dode canol (Alcool laurique)	$C_{12}H_{25}OH$	186	24	133-7(10mm Hg)	301
Tride Canol	$C_{13}H_{27}OH$	200	30	155(13mm Hg)	260
Tetra de canol (Alcool Merystique)	$C_{14}H_{29}OH$	214	38	159-61(10mm Hg)	260
Penta de canol	$C_{15}H_{31}OH$	228	44		246
Hexade canol (Alcool palmitique)	$C_{16}H_{33}OH$	242	49	179-82(12mm Hg)	232
Hepta de canol	$C_{17}H_{35}OH$	256	54		219
Octa de canol (Alcool Stearyque)	$C_{18}H_{37}OH$	270	58	202(10mm Hg)	208
Octa de canol (Alcool Olcique)	$C_{18}H_{35}OH$	268	15 - 16	177-83(3mm Hg)	209

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

### III 1. ALCOOLS GRAS LINEAIRES SATURES

La large plage de chaîne carbonée des alcools gras permet des utilisations variées, tant sous forme pure qu'en tant que matière de base pour la fabrication de produits intermédiaires et finaux dans bon nombre de secteurs industriels.

#### \* FORME PURE /

- Adjuvant de lubrification pour les huiles d'estampage
- Régulateurs du point de fusion pour des Cires
- Stabilisateurs de mousse .

#### \* TRANSFORMATION

#### DOMAINE D'UTILISATION

Ethoxylates

- Matières de base pour détergents émulsifiants / agents mouillants

Sulfates

- Matières de base pour détergents agents moussants agents mouillants et de dispersion.

Ether sulfates

- Matières de base pour détergents (produit de rinçage/De Nettoyage).

Sulfo succinates

- Matières de base pour Détergents Agents mouillants rapides, agents moussants

Esters

- Agents lubrifiants  
Agents surgraissants  
Additifs de lubrification

### III 2 ALCOOLS GRAS LINEAIRES NON SATURES

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

Ils peuvent être utilisés soit sous formes pures, soit transformés.

#### \* FORME PURE

- Agents surgraissants
- Plastifiants
- Agents de lubrification

#### \* TRANSFORMATION EN :

- Alkylpolyglycol ethers
- Sulfates
- Ether sulfates
- Phosphates
- Sulfosuccinates
- Ethers
- Amines
- Halogénures

PROCEDES D'OBTENTION

Les alcools saturés représentent de loin, la partie la plus importante de ce groupe de produits. Il ya 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'appelation d'alcools gras naturels et d'alcools gras synthétiques.

IV . 1. LES ALCOOLS GRAS NATURELS

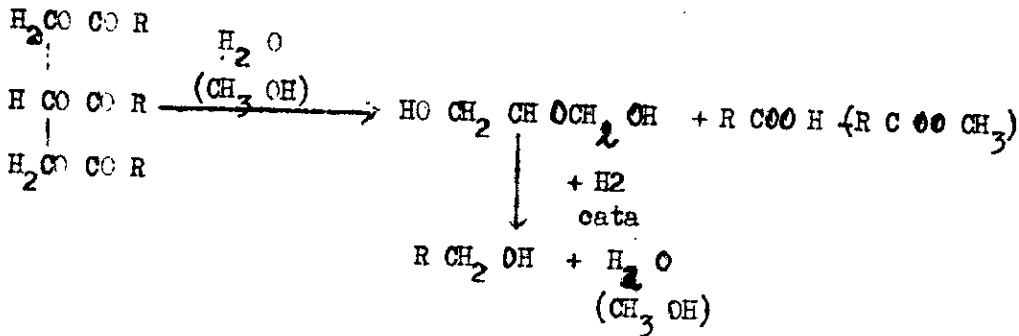
IV.1.1. HYDROGENATION CATALYTIQUE à HAUTE PRESSION DE CORPS GRAS NATURELS

Ce procede fut decouvert et mis au point industriellement par le professeur SCHRAUT dans l'ancienne "DEUTSCHE HYDRIEWERKEAG" aux alentours de 1930 [13]

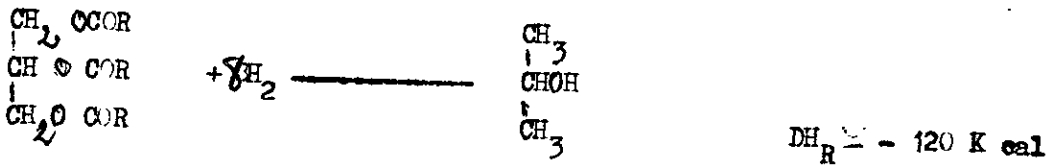
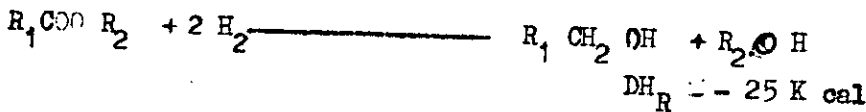
Les acides gras provenant de la saponification catalytique (le plus souvent avec ZnO) ou de la methanolyse des glycérides d'acides gras, extraits de graisses ou d'huiles.

Cette hydrogenation s'effectue à environ 200 bars et 250 - 350 °C

Le mecanisme de la reaction est le suivant:

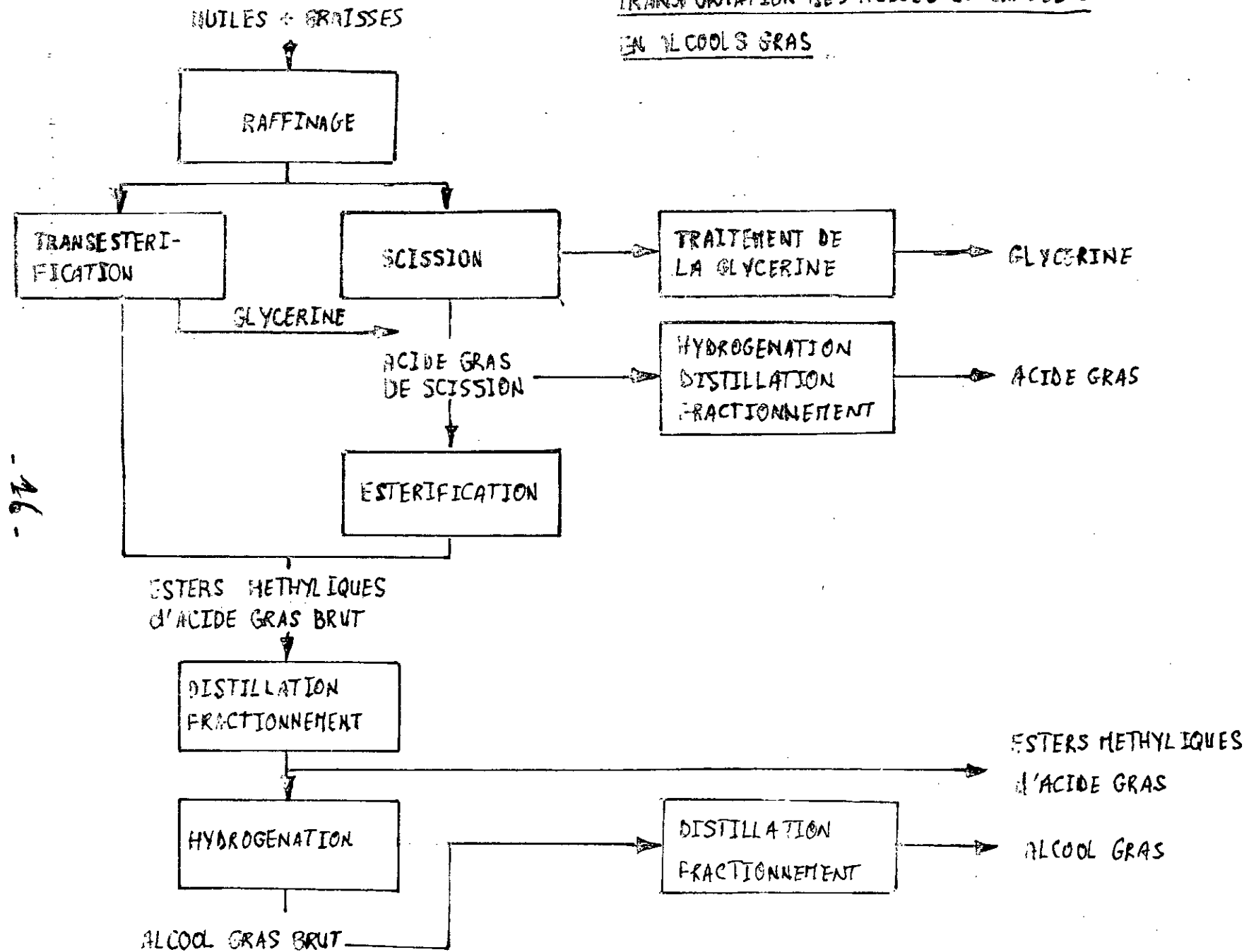


La recente publication de E. Haidegger et L. Hodossy donne certains details dans le processus d'HYDROGENATION des acides gras du point de vue thermodynamique. [7]





TRANSFORMATION DES HUILES ET GRAISSES  
EN ALCOOLS GRAS

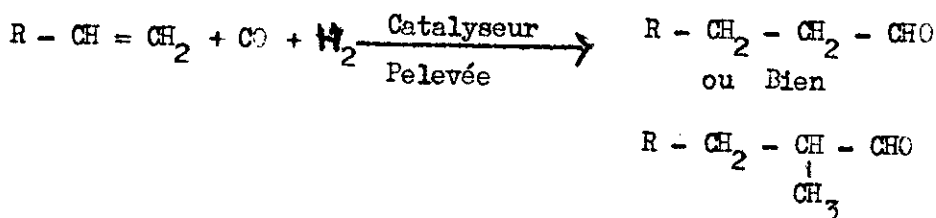


## IV.2. LES ALCOOLS GRAS SYNTHETIQUES

La plus grande partie des alcools gras de nos jours, est d'origine synthétique, des matières premières de base pour leur fabrication sont les paraffines, l'éthylène obtenus par le vaste domaine de la pétrochimie.

### IV.2.1. PROCÉDE OXO - CONVENTIONNELS

Le procédé OXO fut découvert et mis au point industriellement par le professeur KOELEN en 1938 à la RUHR CHEMIE [13]. Celui-ci consiste à produire des aldéhydes à partir d'oléfines, d'oxydes de carbone et d'Hydrogène selon la réaction :

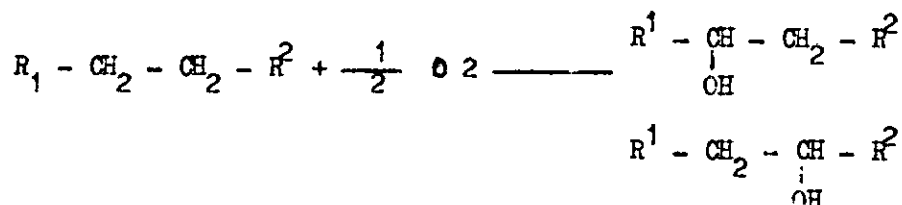


Les aldéhydes obtenus sont ensuite hydrogénés pour donner des alcools, qui sont un mélange à nombre de carbones pairs et impairs dont la linéarité ne dépasse pas 60 %.

### IV 2.2. Oxydation partielle des n - paraffines

Le développement de l'oxydation de n - paraffines débuta en 1930 en ALLEMAGNE. On part des n paraffines obtenues à partir de la coupe Kerosène. En 1940 furent utilisés des hydrocarbures obtenus : par synthèse Fisher et Tropsh.

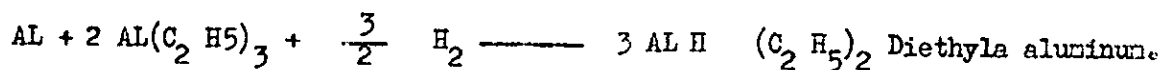
Leur oxydation à l'air conduisait à un mélange complexe d'alcools, de cétones, d'esters et d'acides. Par contre celle des paraffines en  $C_{10} - C_{20}$  suivant la méthode de BASHKIRCV en présence d'acide metaborique  $H\text{O} - \text{B} = \text{O}$  conduit à la formation d'alcools secondaires [1].



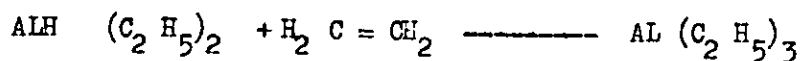
#### IV .2.3 PROCÉDE ALFCL

Les réactions d'organo aluminiques donnent des alcools primaires à chaîne linéaire droite et à nombre d'atomes de carbones pairs, le procédé se fait en quatre phrases :

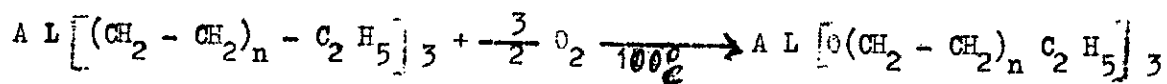
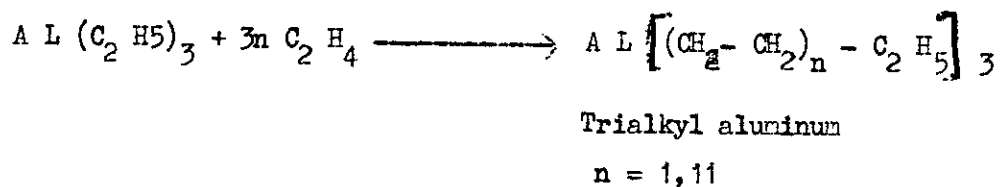
a - fabrication du trialkyl aluminum : En Hydrogenant la poudre d'aluminum à  $110 - 140^\circ\text{C}$  et  $50 - 200$  bars, on obtient le diethyla luminum.



b- Reaction du diethyl aluminun avec l'éthylène

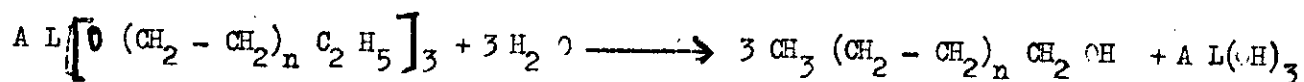


C- Reaction d'insertion : Celle-ci se déroule dans un réacteur tubulaire à 120°C environ et sous une pression d'éthylène de 100 à 140 bars.



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

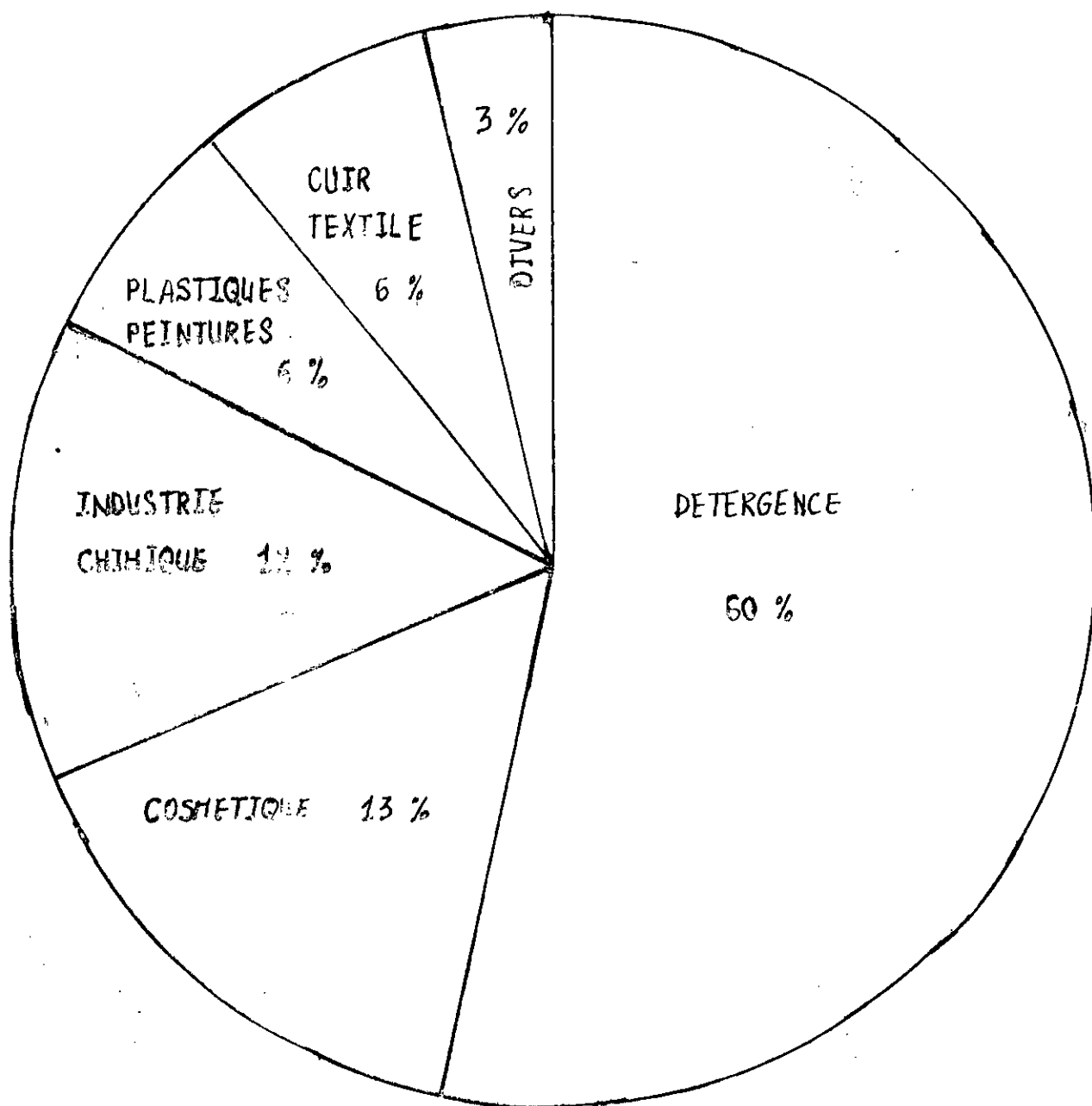
#### d - SAPONIFICATION



#### IV .3 DOMAINE D'UTILISATION

Les tensio - actifs dérivés des alcools gras sont utilisés dans divers domaines : cosmétique , industrie du cuir, du textile et du plastique. Parfois ils sont utilisés tels quels dans la cosmétique, la pharmacie comme facteurs de consistance, ou la fabrication d'esters dans les utilisations pétrochimiques. La fig(c) représente un Histogramme traduisant la répartition des diverses applications industrielles des alcools gras [9] .

Fig (c). Répartition des diverses applications industrielles  
des alcools gras [9]



IV. 4 IMPORTANCE DE LA LONGUEUR DE LA CHAÎNE ALKYLE DANS LES ALCOOL GRAS

Les propriétés physico-chimiques des agents de surface dépendant de la longueur de la chaîne. Les sulfates d'alcools gras ou éther sulfates issus d'un alcool gras un  $C_8 / C_{10}$  sont des agents moullants. 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.5 / ALCOOL GRAS ETHYLENE

Le groupe oxyde d'éthylene dans l'éther sulfate, modifie de façon significative les propriétés de la molécule, puisque deux molécules d'oxyde d'éthylene, donnent un éther sulfate ayant des caractéristiques très proches de celle du sulfate d'alcools gras, avec toute fois un effet détergent accru, du fait de l'augmentation de la longueur de la chaîne.

Plus de trois groupes d'oxydes d'éthylene diluent la molécule, et de ce fait, son efficacité.

Point de trouble d'après Krafft des alkyl(ether) sulfates [9]

Longueur de la chaîne	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$
Degré d'éthoxylation	Points de trouble °C			
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

### Definition du point Krafft

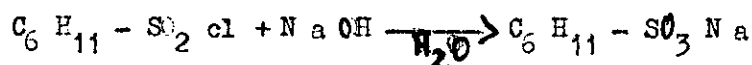
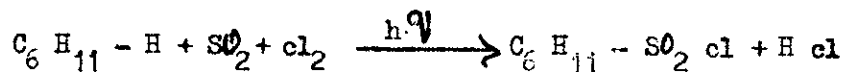
C'est la temperature (plus exactement étroit intervalle de température) à laquelle une solution transparente de savon ou de certains agents de surface ionique devient trouble par refroidissement .

### V. SULFONATION

La sulfonation est l'introduction directe, dans une molécule du groupe sulfonique -  $\text{SO}_2 \text{OH}$  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 chlore, réaction catalysée par la lumière ultra violette.

exemple : chlorosulfonation du cyclohexane.



Une classification selon les groupements hydrophiles et hydrophobes pour les différents types de tensio - actifs a été étudiée un exemple d'application de cette classification simplifiée est donnée en Annexe 4

## V 1 - Agents et procedes de sulfonation

Les agents courants sont l'acide sulfurique, l'oleum et le trioxyde de soufre. La nature de l'agent de sulfonation joue un rôle essentiel en ce qui concerne la composition des sulfonates. Le processus de sulfonation est pratiquement la 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 de 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.

### V. 1 . 1 . DESCRIPTION

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 matériau résistant à la corrosion :

Acier fin, metal Mowl ect..... [M]

### VI SULFATATION DES ALCOOLS GRAS

La sulfatation se fait de préférence à l'aide d'acides sulfuriques de diverses concentration. 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 ésterification. 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 traduit par des temps de réaction plus courts et des températures réactionnelles plus basses.

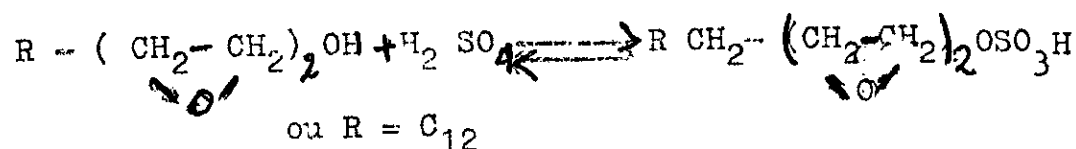
### VI -1 SULFATES D'ALCOOLS GRAS

La réaction des alcools gras avec l'acide sulfurique forme des esters acides, d'acides alkylsulfonique dont les sels sont des sulfates d'alcools gras désignés parfois sous le nom ancien des sulfonates d'alcools gras.

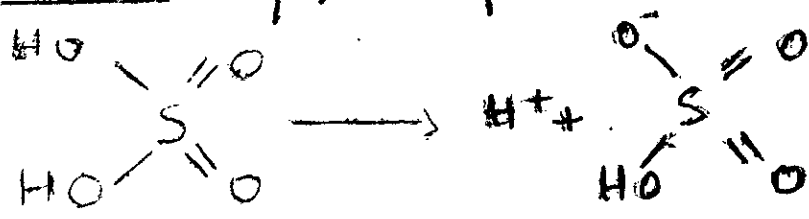
Les propriétés des sulfates d'alcools gras dépendent de la composition du mélange d'alcools initial, du degré de transformation et de sulfatation.

Pour le cas d'alcools gras éthyloxylés, le mécanisme réactionnel est comme suit :

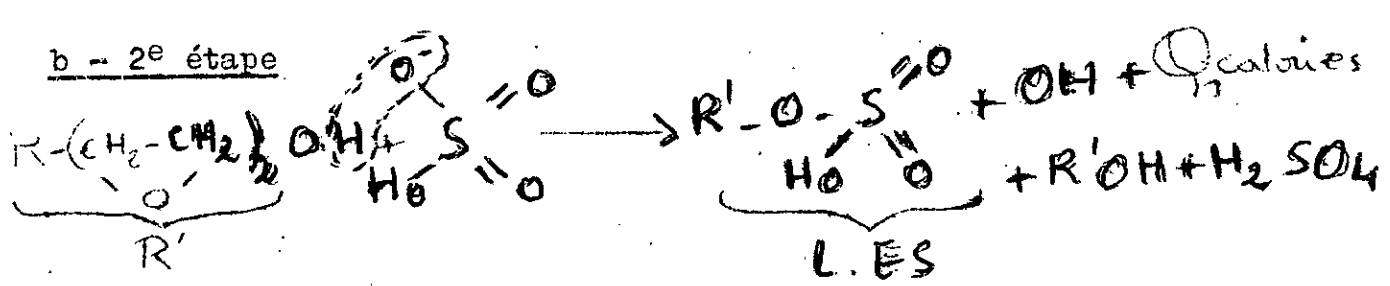
C'est une substitution Nucleophile d'ordre 2 :



Mécanisme : a / 1<sup>re</sup> étape



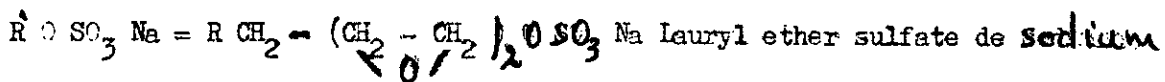
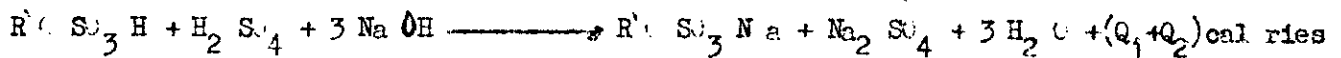
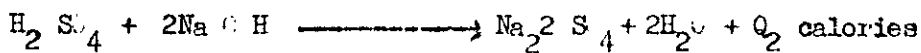
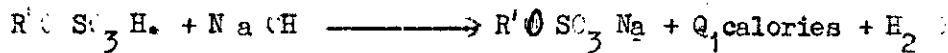
b - 2<sup>e</sup> étape



La sulfatation est conditionnée par trois facteurs :

- Concentration en acide sulfurique
- Rapport molaire Acide / Alcool
- Température de la réaction

Une fois le lauryl ether sulfate (L. E S) obtenu on procède à la Neutralisation.



## VI 2. PURIFICATION

A moins que les alcools utilisés pour la sulfatation soient exempts d'impuretés insulfatables, celles-ci resteront intactes 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'alcools gras <sup>non</sup> sulfatés, 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 de les éliminer. De plus, le produit fini, <sup>contient</sup> ~~contient~~ normalement des sels minéraux provenant de la neutralisation de l'agent sulfatant en excès.

La séparation de la substance Non sulfatée s'effectue généralement en traitant la solution aqueuse par un solvant chloré volatil, comme le tétra chlorure de carbone ou par un Hydrocarbure aliphatique comme l'éther de pétrole ou la gasoline. Ces substances dissolvent les impuretés sans solubiliser les alcoylsulfates. Parfois l'extraction présente quelques difficultés, du fait de la formation d'émulsion du solvant extracteur dans la solution aqueuse du détergent. Pour briser celle-ci, on peut ajouter au système un solvant oxygéné miscible à l'eau comme l'acétone et le dioxane.

La séparation des sels minéraux s'effectue généralement en utilisant un ou plusieurs solvants oxygénés de faible poids moléculaire, qui dissolvent les détergents et précipitent les sels minéraux [14].

Partie Experimentale

-27-

## INTRODUCTION :

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier la sulfatation d'une charge composée d'alcools gras ethoxylés. Ce produit importé d'ALLEMAGNE FEDERALE ( HUNKEL ) nous a été fourni gracieusement par l'entreprise nationale des détergents ( ENAD: unité de Sour El Ghoulane ).

L'étude de la fonctionnalisation des alcools gras ethoxylés est un sujet de recherche qui nous a été soumis par l'ENAD dans le cadre de la convention qui lie cette entreprise à l'école nationale polytechnique.

Le travail entrepris dans le cadre de ce projet de fin d'études s'est limité à la sulfatation de ces alcools gras ethoxylés par l'acide sulfurique à 96%.

### I-ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA CHARGE

#### I-1. Analyse par les essais normalisés

Le tableau (1) ci dessus 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 (donnée en annexe) La plupart de ces analyses font appel aux méthodes d'essais normalisés ainsi qu'à quelques méthodes fines d'analyse à savoir: la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et la spectrophotométrie infrarouge.

TABLEAU I: Principales caractéristiques de la charge:

Propriétés	Méthodes de Mesure	Valeurs
- Aspect	/	Transparent (visqueux)
- Densité	AFNOR NF T 60 101	0.9071 mesurée à 16°C
- Viscosité, CST	AFNOR NF T 60 100	28 mesurée à 25°C
- Point d'éclair (°C)	NF H 07-019	265
- Point initial (°C)	<del>AFNOR</del>	260
- Point 50%		320
- Point final (°C)		360
- Indice de réaction ND20		1.4500
- pH		6
- Point de congélation (°C)	NF T 60-105	12

I-2 : Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée  
à la spectrométrie de masse :

L'analyse qualitative et quantitative a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 serie II équipé d'un détecteur de masse HP 5971 A. Les conditions opératoires assurant la séparation du mélange sont rassemblées dans le tableau(2) ci dessous

TABLEAU 2 : Conditions opératoires

Colonne : BP1 (diméthyl siloxane) (OV 101) 25mX0.22mmX 0.25µm
Four : 150-300°C à raison de 5°C/min
Injecteur : 250°C diviseur de débit 1:100-0.1µl
Détecteur : Détecteur de masse HP 5971 A MSD
Mode de balayage : Ionique total.

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 du à la fragmentation de la molécule (TIC:chromatogramme ionique total). Le tableau(3) ci dessous donne la composition centésimale massique du mélange analysé.

TABLEAU 3 : COMPOSITION CHIMISIMALE MASSIQUE DE L'ECHANTILLON

D'ALCOOLS GRAS NITROXYLES

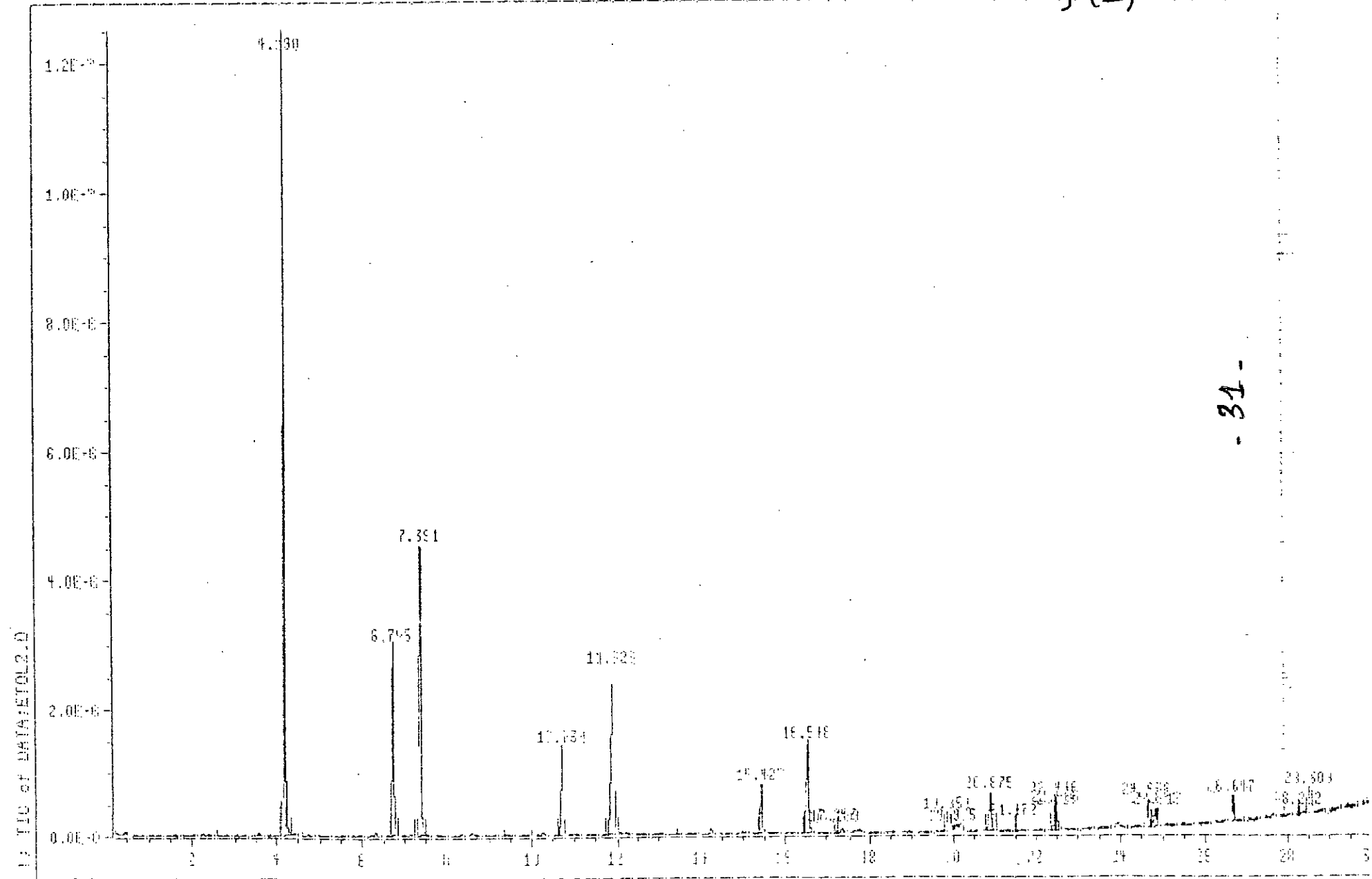
TR (MIN)	COMPOSE	% MASSIQUE	FORMULE
4.195	1- Dodécanol, 2 - méthyl	35.645	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O
6.745	Cylotetradecano	9.252	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>
7.391	1- Dodécanol othoxy	18.106	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
10.736	Ethanol, 2 - (DODECYL OXY)	4.995	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
11.98	Ethanol, 2 (Tetradecyloxy)	12.036	C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
15.450	DICANOL, 2 ETHYL	2.461	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
16.548	Acide 2, - Hydroxycocanorique	5.904	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>
19.851	Acide gras non identifié	0,915	/
20.875	Acide, 2 Tetradecanoïque hydroxy	2.149	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>

Il faut signaler ici que ~~seulement~~ nous avons assimilé les pourcentage des aires des pics du chromatogramme figure (1) aux pourcentages massiques. Cette approximation nous paraissant justifiée du fait que le produit analysé est un mélange de composés *homologues*.

I.2.1 METHODE IDENTIFICATION DES PICS :

L'identification des pics a été effectués par comparaison du spectre de masse des solutés avec les spectres de référence de la banque de données ( N B S 43000 composés) la station de travail est équipée d'un logiciel de recherche en bibliothèque qui permet une identification rapide des spectres.

Fig (1)



- 31 -



\*\*\* Area Percent \*\*\*

Report by Signal

12 Apr 92 9:34 am

Operator: T. AHMED ZAID

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

Misc Info: BP1/25m/150-300/5dog/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	39.891	100.00
6.746	BV	91045179.199	2999153.0373	10.099	25.97
7.391	BV	179069236.49	4530644.0896	19.750	50.80
10.734	UV	49092322.242	1399684.6648	5.445	14.00
11.929	BV	110966995.43	2607501.6095	13.184	33.91
15.427	PV	24199931.167	767995.31366	2.694	6.90
16.649	BV	59367143.442	1429770.9752	6.474	16.65
19.951	UV	9130397.9769	295377.39119	1.013	2.60
20.975	UV	21932442.890	599577.23523	2.433	6.26
22.446	UV	345635.29470	39913.707191	0.039	0.10

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

~~en bibliothèque qui permet une identification rapide des spectres.~~

Il ya lieu de souligner ici la différence de distribution en atomes de carbone de l'échantillon avec celle qui est donnée dans la ~~fiche~~ fiche technique de ce même produit (donné en Annexe 1)

L'échantillon qui nous a été remis semble être une coupe plus légère ( C 10 - C 14 )

Composition globale :

C 10  $\approx$  6%

C 12  $\approx$  3%

C 13  $\approx$  36%

C 14  $\approx$  47%

I - 3 ANALYSE PAR LA SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE :

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

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

I - 4 Autres produits utilisés :

Acide sulfurique : densité 1, 836 ( 96% )

Hydroxyde de sodium : solution aqueuse à 20 % de H a D H

Alcool isopropylique : solution pure de marque "LABOSI "

II Matériels

La sulfatation a été conduite dans un réacteur en verre de 500 ML muni d'un agitateur en teflon et d'une sonde de mesure de la température ( thermocouple For - constantan ) figure (3)

II a Paramètres opératoires :

Nous avons travaillé à trois températures différentes 25°C, 45° C et 65°C, nous avons fait varier le rapport molaire acide alcools gras dans la plage 1 - 2,5 et nous avons considérés les deux ordres d'additions ordre ACAL qui correspond à l'addition goutte à goutte d'acide dans l'alcool gras ethoxylés ( ce dernier étant dans le ballon ) et l'ordre inverse ALAC où l'on ajoute successivement l'alcools gras ethoxylés dans l'acide.

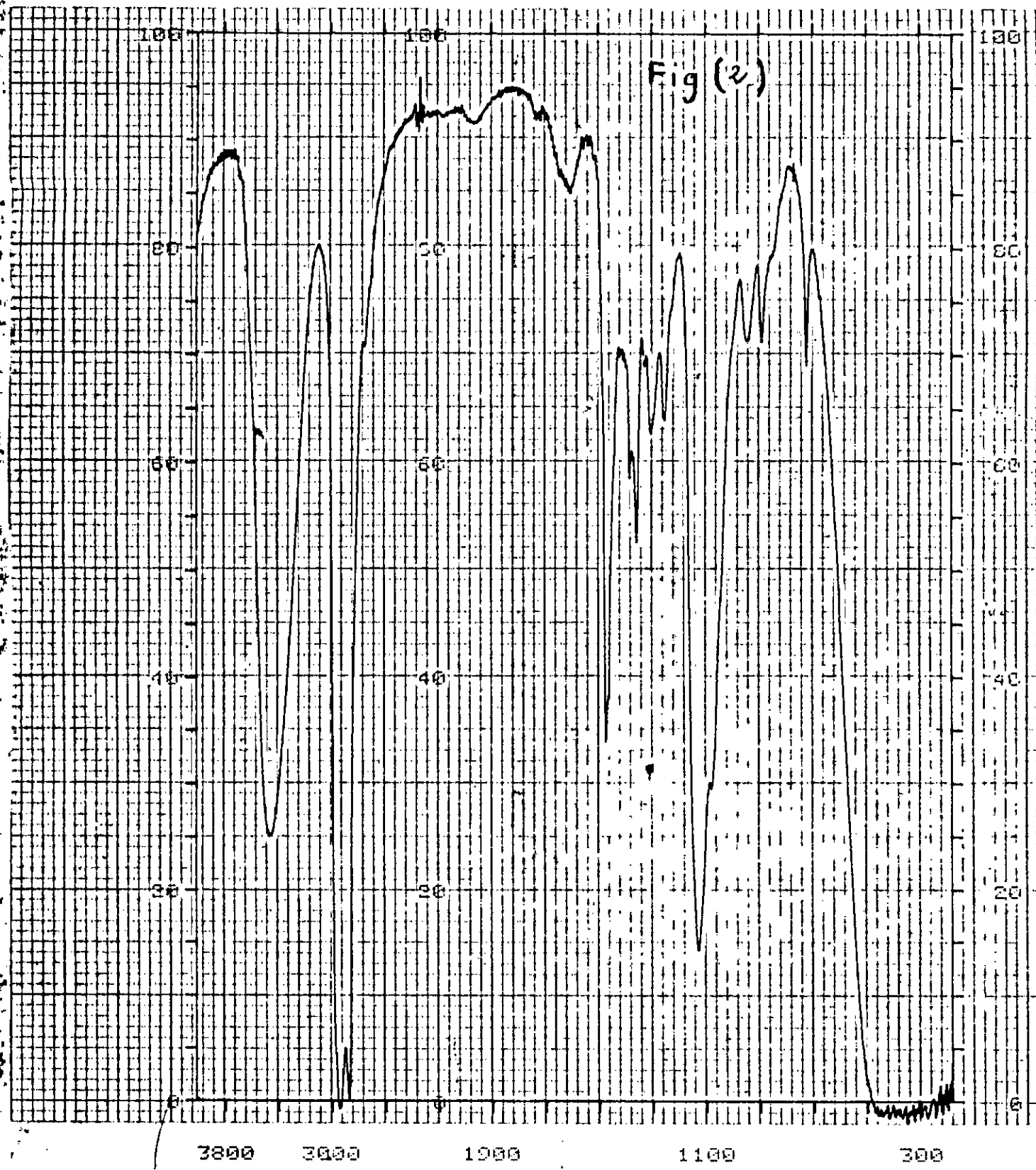
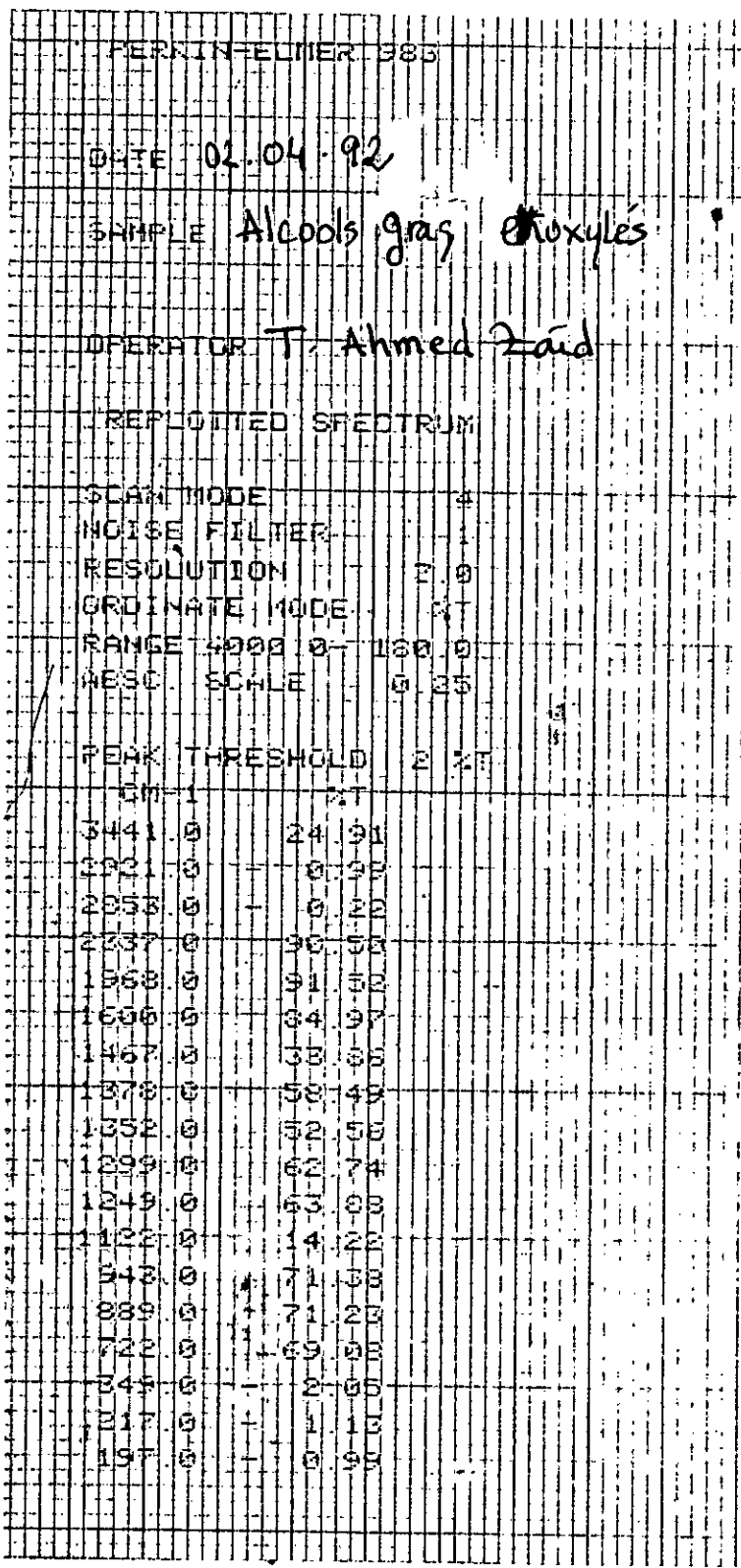


Fig (2)



10211 1111 11-35-11

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

Tableau 4

Ordre ALAC

ESSAI	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T° C	25		45			65			
RM	1-08	1-54	2-26	1-08	1-54	2-26	1-08	1-54	2-26

\* RM = Acide

Alcools gras

Ordre ACAL :

ESSAI	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T° C	25		45			65			
RM	1.08	1.54	2.26	1.08	1.54	2.26	1.08	1.54	2.26

II 2 - 1 PROTOCOLE OPERATOIRE :

1er ETAPPE

La charge préalablement préchauffée est introduite dans le ballon, le réactif (Alcools gras ethoxylés ou acide selon l'ordre d'addition) est ajouté goutte à goutte et nous réglons le débit de façon à maintenir une température à peu près constante dans le ballon.

A fin d'éviter toute élévation excessive de température du milieu réactionnel (Due à l'exothermicité de la réaction un bain d'eau froide est disposé sous le réacteur.

Au fur et à mesure de l'addition de l'alcools gras ethoxylés ou de l'acide il se forme une masse réactionnelle de plus en plus visqueuse et d'apparence marron clair à marron foncé.

Nous laissons agiter encore trente minutes après que l'un des réactifs soit consommé.

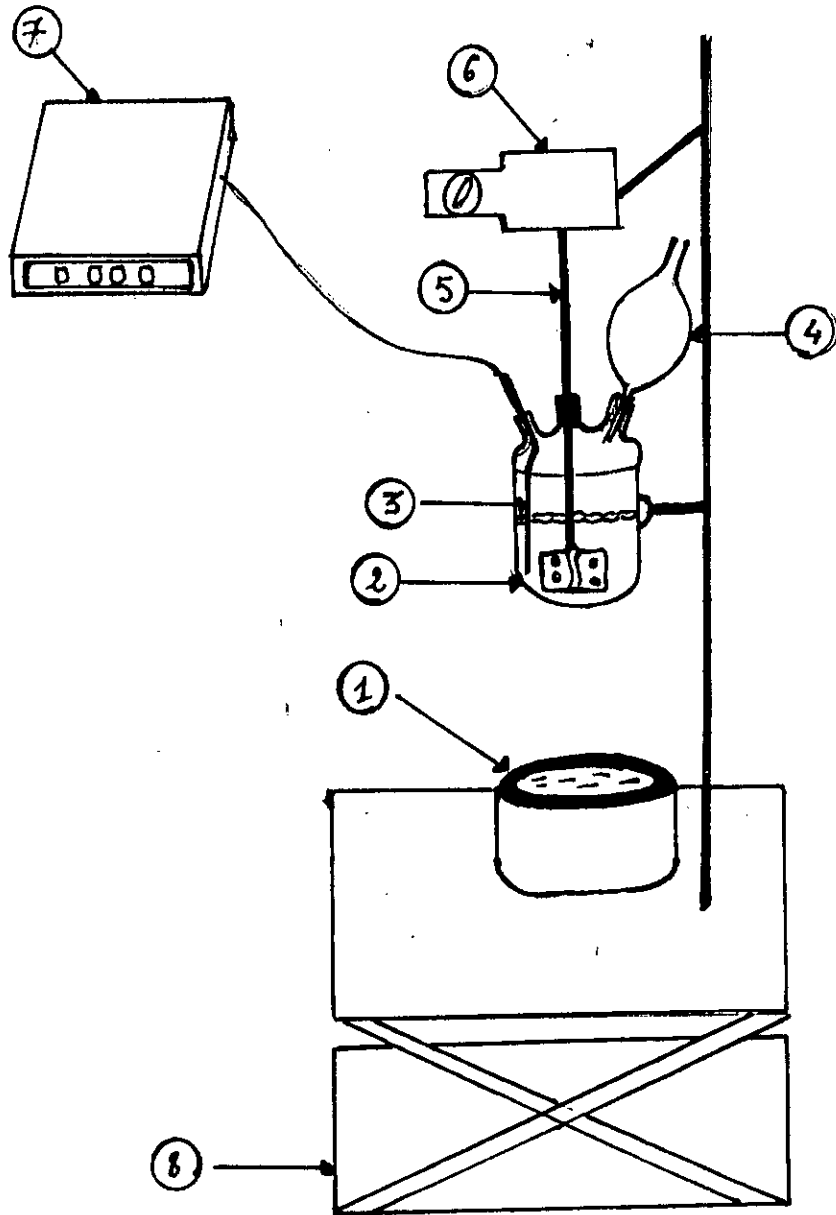


Fig ( 3 ) montage utilisé

- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| ① bain d'eau froide  | ⑤ Agitateur en Teflon |
| ② reacteur de 500 mL | ⑥ moteur              |
| ③ Sonde              | ⑦ boîte de lecture    |
| ④ ampoule à Brome    | ⑧ Support elevateur   |

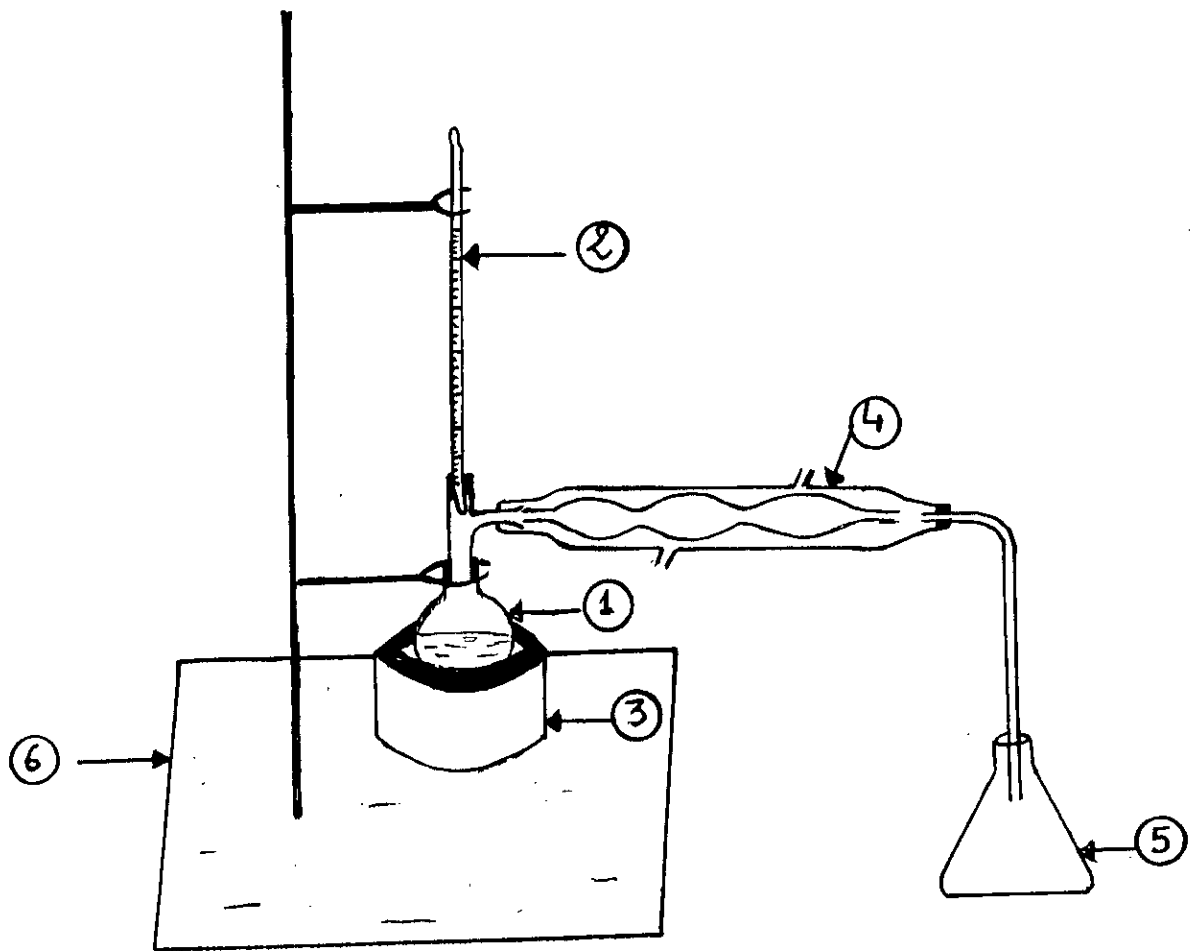


Fig (4) montage de distillation

- ① ballon de 250 ml
- ② thermometre (°C)
- ③ resistance chauffante
- ④ refrigerant
- ⑤ erlenmeyer
- ⑥ statif

### III - ANALYSE ET CARACTERISATION DU PRODUIT OBTENU

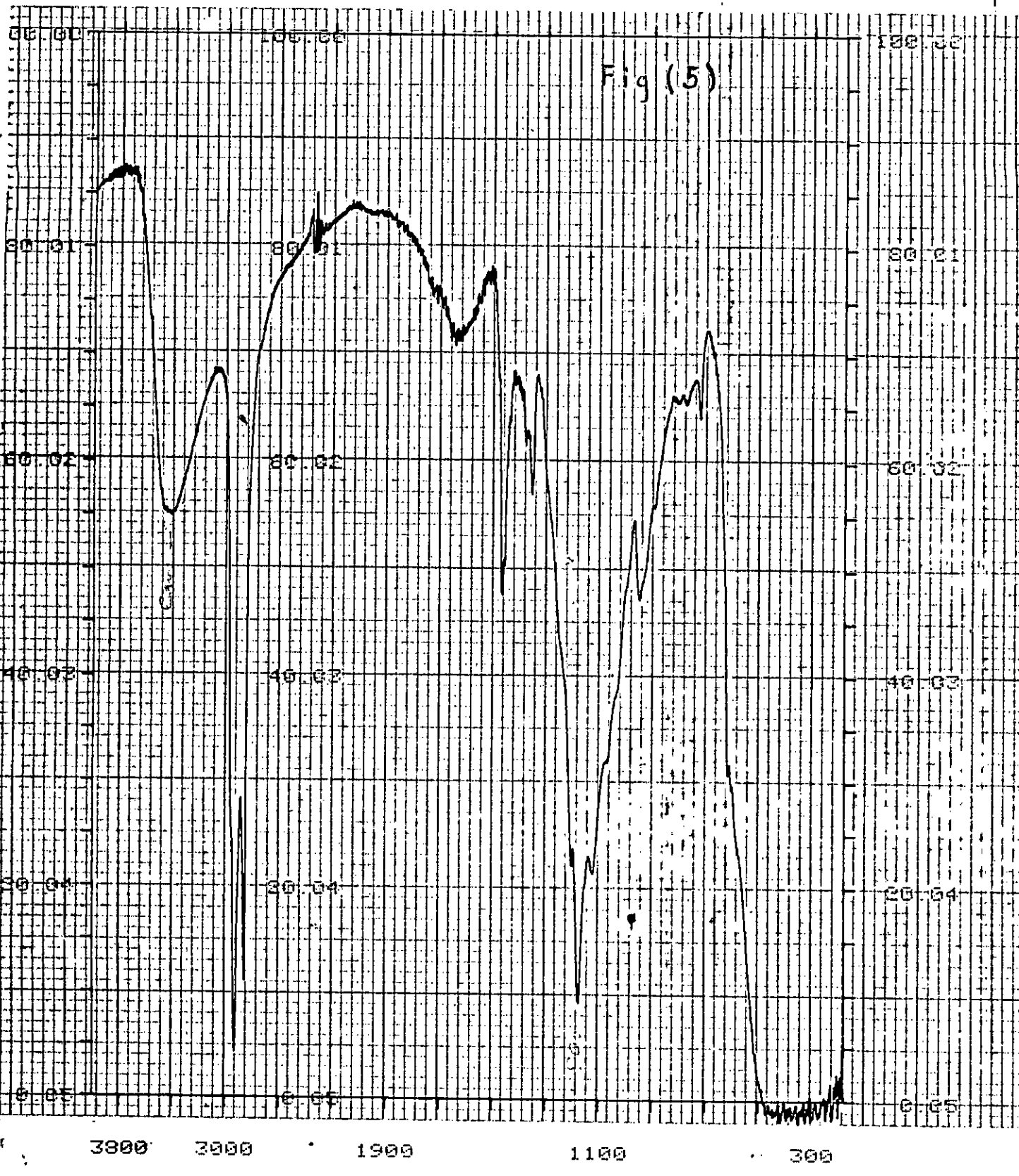
L'analyse du produit obtenu a porté essentiellement sur l'évaluation, par des méthodes normalisées ( ou inspirées de celles-ci quand le matériel n'est pas disponible) des caractéristiques suivantes :

- Teneur en matière active
- Teneur en sulfate minéral
- Pouvoir moussant
- Pouvoir mouillant
- La concentration critique micellaire.

#### III - 1 ANALYSE PAR LA SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

Une analyse par spectrophotométrie infrarouge a été faite pour un seul échantillon ( ESSAI N°1 ) et cela à titre indicatif. L'échantillon de consistance gélatineuse a été examiné en déposant un film de celui-ci sur une fenêtre en NaCl, un premier examen de ce spectre montre une bande d'absorption vers  $3400\text{cm}^{-1}$  peu intense ce qui indique que les groupements OH de l'alcool initial ont été consommés par la réaction, dans la région comprise entre  $900\text{cm}^{-1}$  et  $1300\text{cm}^{-1}$  apparaît une bande d'absorption assez large où, on retrouve la bande caractéristique des groupements sulfates vers  $1200\text{cm}^{-1}$  figure(5)





PERKIN-ELMER 983		PEAK	THRESHOLD	%	WT
		CM-1			
DATE	02/04/92	3406	0	0.4	0.0
		2925	0	4.4	0.6
SAMPLE	D <sub>3</sub> Matière active	2855	0	1.0	0.0
		2658	0	0.0	0.0
		2336	0	0.0	0.0
OPERATOR	T. Ahmed Zaïd	2314	0	0.0	0.0
		1644	0	0.0	0.0
		1464	0	0.0	0.0
REPLOTTED SPECTRUM		1363	0	0.0	0.0
		1174	0	0.0	0.0
SCAN MODE	4	949	0	0.0	0.0
NOISE FILTER	1	722	0	0.0	0.0
RESOLUTION	2.0	349	0	0.0	0.0
ORDINATE MODE	WT	301	0	0.0	0.0
ORD LOW	0.05	245	0	0.0	0.0
RANGE	4000 0-100	224	0	0.0	0.0
ABSC SCALE	0.25	199	0	0.0	0.0
		187	0	0.0	0.0

- 42 -

### III) 2 Détermination de la teneur en matière active

Celle-ci fait l'objet de la norme d'entreprise N E 3.01. 0 12/89 (Voir Annexe 3).

C'est une méthode de détermination de la matière active anionique dans le produit synthétisé par titrage direct dans deux phases.

pour chacun des essais on prépare une solution de concentration de 2g/l de laquelle on prélève le volume aliquote nécessaire pour l'analyse comme le spécifie la norme.

Le tableau 5 regroupe les résultats obtenus.

TABLEAU 5

## TENEUR EN MATIERE ACTIVE

a - ORDRE ALAC

ESSAI	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T° C	25			45			65		
R M*	1.08	1.54	2.26	1.08	1.54	2.26	1.08	1.54	2.26
EMA*	18,63	19,11	23,19	27,64	45,58	27,60	23,65	23,15	25,59

M =  $\frac{\text{ACIDE}}{\text{ALCOOL}}$  (M O L) ;

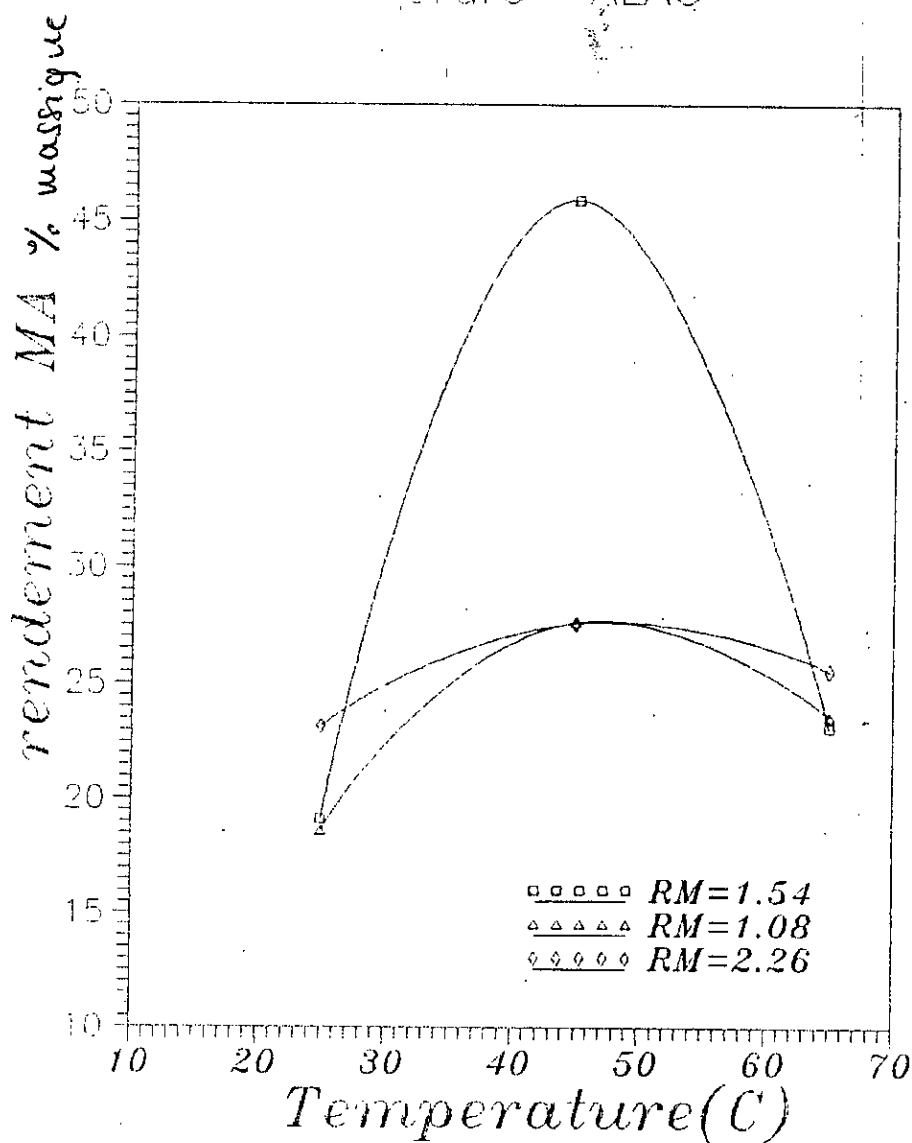
EMA : rendement en matiere active anionique

- ORDRE A C A L

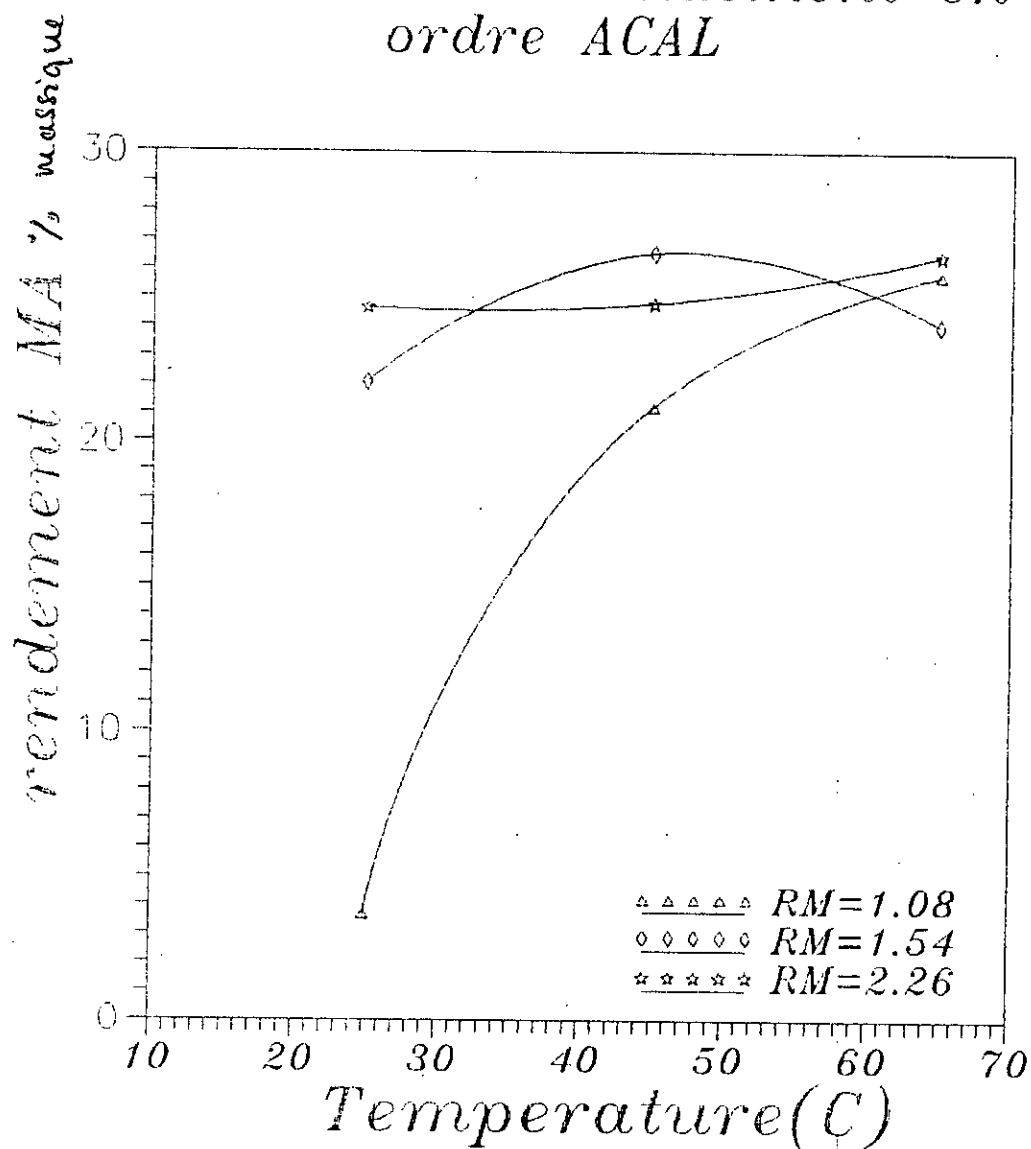
ESSAI	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T° C	25			45			65		
RM	1.08	1.54	2.26	1.08	1.54	2.26	1.08	1.54	2.26
EMA	3.66	22.07	24.66	21.23	26.54	24.81	25,80	24.06	26.48

44.

Fig(6):Influence de la temperature sur le rendement en MA ordre ALAC



Fig(7): Influence de la température sur le rendement en MA ordre ACAL

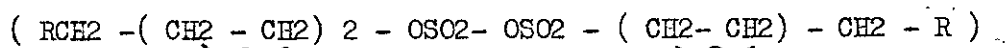


### III 2-1 Interprétation des graphes figures (6) et (7)

Les Courbes de la figure (6) et de la figure (7) représentent l'influence de la température et du rapport molaire Acide/Alcool sur le rendement en matière active du produit. Nous remarquons que pour l'ordre d'addition A L A C les courbes semblent passer par un maximum au voisinage de  $45^{\circ}\text{C}$ , le nombre de points n'étant pas élevé, tout ce que nous pouvons conclure est que le meilleur rendement en matière active est obtenu pour la température de  $45^{\circ}\text{C}$ . En outre celui-ci est obtenu pour un rapport molaire de 1,54 tandis que pour les autres rapports molaires considérés, le rendement est nettement inférieur. concernant les températures 25 et  $65^{\circ}\text{C}$  le rendement reste toujours bas pour les trois rapports molaires. A ces températures on favorise l'apparition de réactions secondaires au dépens du lauryl éther sulfate de sodium qui correspond à la matière active. De même pour l'ordre d'addition A C A L le meilleur taux de matière active est obtenu à une température de  $45^{\circ}\text{C}$  est un rapport molaire de 1,64 alors que pour les deux autres rapports molaires celui-ci est obtenu à  $65^{\circ}\text{C}$ . Ce ci peut être expliqué, qu'à cette température, l'apparition de certains produits secondaires augmentent la teneur en matière active du fait que ce sont des tensio-actifs.

On comparant le graphe figure (6) et le graphe figure (7) on déduit que le meilleur rendement en matière active est obtenu à une température de  $45^{\circ}\text{C}$  et pour un rapport molaire de 1,54.

L'obtention de rendement en matière active assez faible pour ces essais, s'expliquerait d'une part par la faible réactivité de l'agent sulfurant, par la formation de produits secondaires au cours de la sulfatation, par exemple les sulfates neutres



Ainsi qu'à la présence de produit non sulfatés et d'autre part à la décomposition des molécules sulfatés lors de la distillation provoquée par l'élévation de température à l'intérieur du ballon celle-ci dépasse  $100^{\circ}\text{C}$ .

Pour ce qui est des valeurs maximales en taux de matière active obtenues au voisinage de  $45^{\circ}\text{C}$  et non à  $25^{\circ}\text{C}$  ou à  $65^{\circ}\text{C}$ , nous expliquons ceci qu'à ces températures, nous favorisons beaucoup plus l'apparition de réactions secondaires que le produit actif lui-même, concernant l'ordre d'addition que ce soit A L A C ou A C A L le produit synthétisé reste le même sauf que le cheminement des réactions intermédiaires peut être différent.

III) 3 Determination de la teneur en sulfate minéral

N A 365 (VOIR Annexe 4)

Cette Norme définit une méthode de détermination de la teneur en sulfate minéral c'est à dire en sel formé ( $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ )

Le taux de sel minéral à été déterminé pour certains échantillons seulement, le tableau ci-dessous regroupe les valeurs obtenues

Tableau 6

Teneur en sulfate de Sodium  
1/100 ( $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ )

ESSAI	R M	T° C	% $\text{Na}_2 \text{SO}_4$
1	1.08	45	2,56
2	1.54	65	2,27
11	1.54	25	2.38
12	2.26	25	2.33
18	2.26	65	1.93

Nous remarquons que la quantité de sel minéral (Sulfate de sodium :  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ) présent dans le produit synthétique n'excede pas 3 % celle ci étant un peu élevée cela est dû à une mauvaise séparation, il aurait fallu laisser décaiter la solution après l'ajout de l'alcool isopropylique quelques heures de plus.



### III 4 Mesure du Pouvoir Moussant

Le pouvoir moussant a été déterminé par la norme :

A F N O R T 73 404 ( Voir Annexe )

#### Définition du pouvoir moussant

Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude à former de la mousse, celle-ci est une ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide.

Pour chacun des échantillons obtenus, nous avons préparé des solutions de concentration arbitrairement fixée à 2,5 g/l, en procédant au mode opératoire indiqué par la norme. On mesure le volume de la mousse, qui correspond au volume obtenu après la chute d'une certaine hauteur de l'une des solutions préparées sur une surface de liquide de la même solution (figure (8)).

Le temps d'écoulement de la solution considéré est d'environ 2' 19'' pour tous les échantillons.

Le tableau (6) donne les résultats obtenus.

TABLÉAU 6

a : ordre : ALAC

ESSAI	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T °C	25			45			65		
* RM	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26
* VM (ml) à 30 secondes	330	280	290	340	370	350	300	320	320
* VM (ml) à 3 minutes	320	260	340	330	350	340	290	300	310
VM (ml) à 5 minutes	310	240	270	320	335	335	280	290	300

\* RM : ACIDE  
ALCOOLS GRAS

\* VM : VOLUME DE LA MOUSSE

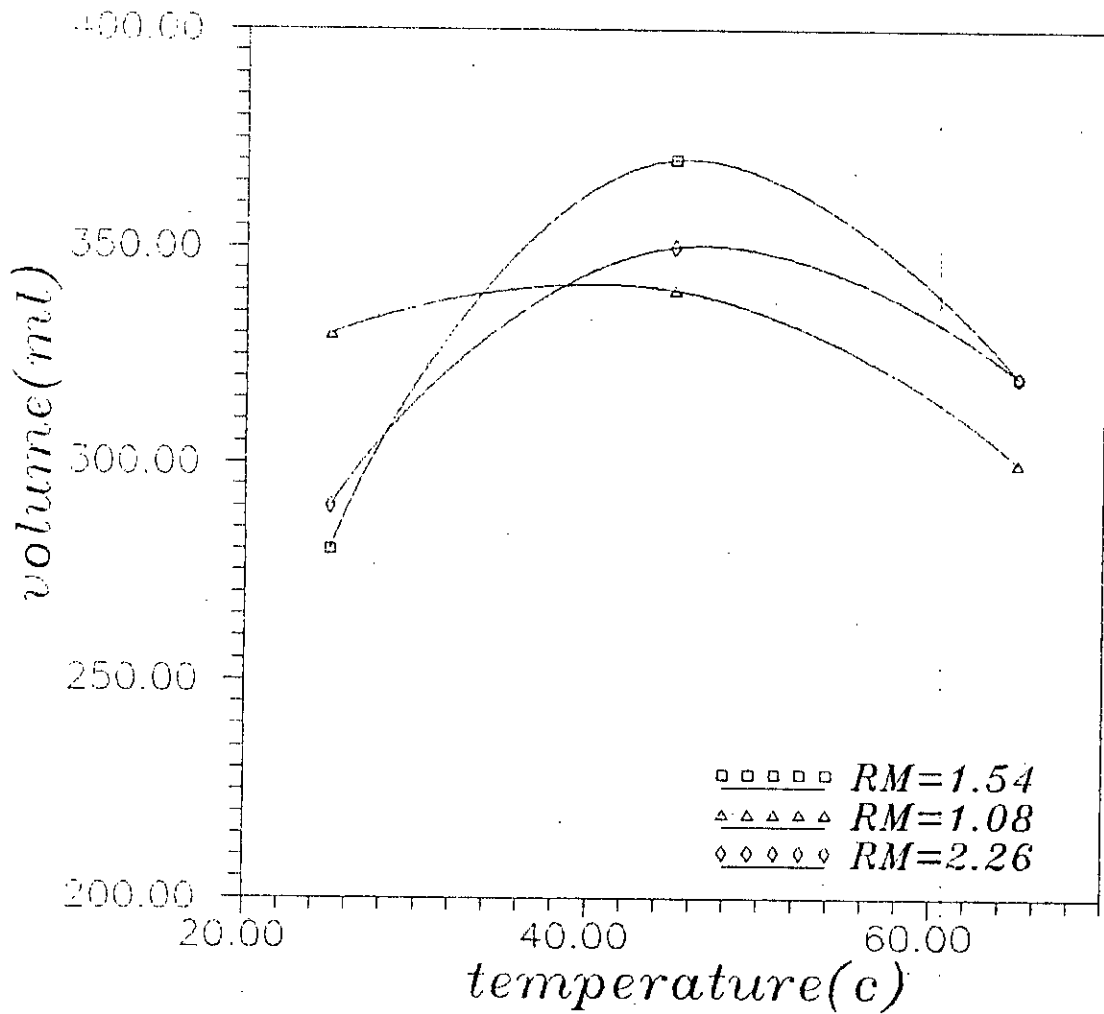
-50\*

b - ORDRE ACAL

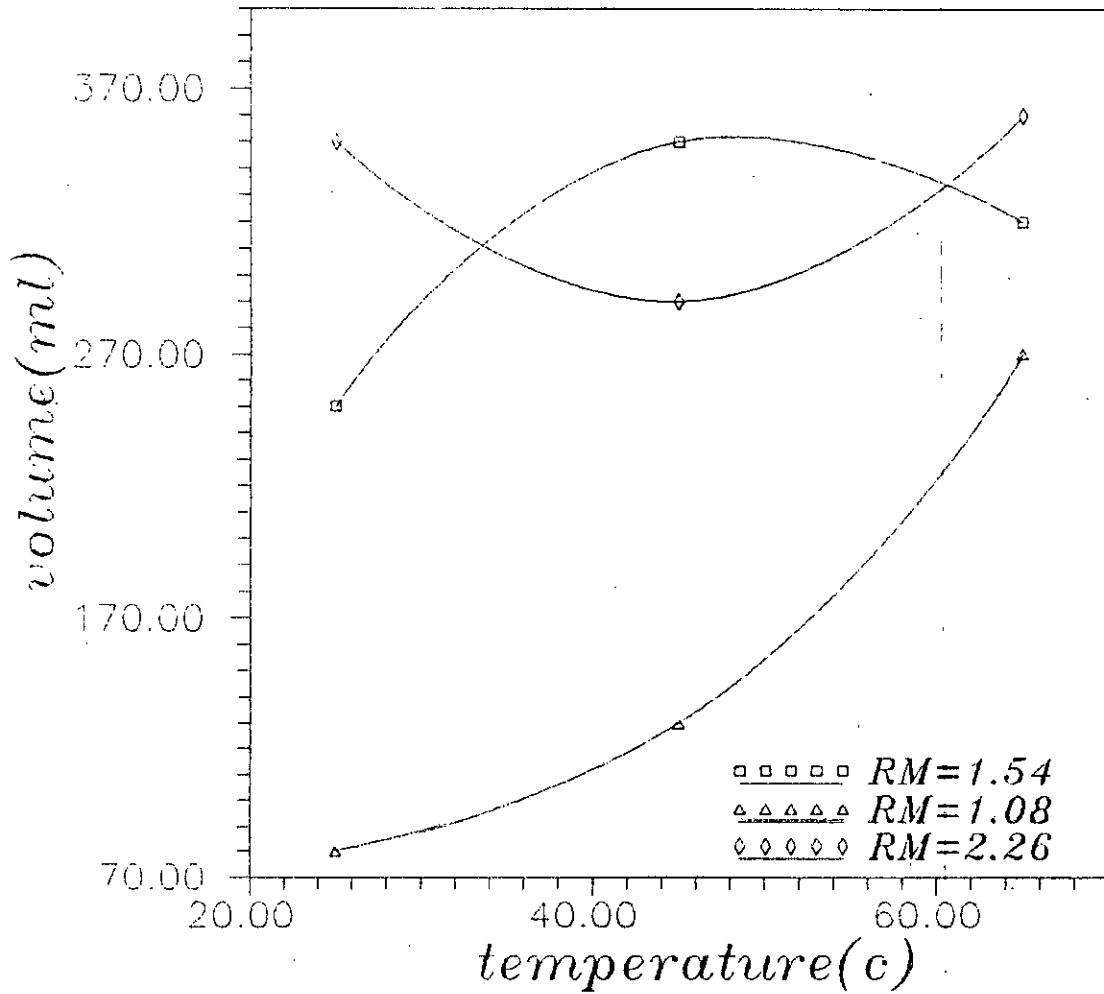
ESSAI	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T °C	25			45			65		
RM	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26
V <sub>M</sub> (ml) à 30 secondes	80	250	350	130	350	290	270	320	360
V <sub>M</sub> (ml) à 3 minutes	70	240	340	120	340	280	250	300	350
V <sub>M</sub> (ml) à 5 minutes	65	235	330	110	330	275	240	290	340

51

fig(9) influence de la temperature sur le volume de la mousse ordre ALAC



fig(40) influence de la temperature sur le volume de la mousse ordre ACAL



### III - 4.1 INTERPRETATION DES GRAPHES ( 9 ) ET (10 )

Les graphes représentent l'influence de la température et du rapport molaire sur le volume de la mousse pour un temps de 30 secondes. Sous l'ordre d'addition ALAC, figure (9).

On obtient des courbes de même allure représentant un maximum au voisinage de 45°C qui correspondent à un volume de mousse important et ceci pour les trois rapports molaires considérés. Néanmoins pour le rapport molaire de 1,54 la courbe a meilleure allure par contre pour les températures 25°C et 65°C, le volume de mousse est moins important.

En superposant ces valeurs à celles concernant le taux en matière active, nous remarquons que les échantillons présentant un rendement en matière active important présentent au même temps un volume de mousse important.

Il en résulte une relation directe entre ces deux paramètres: plus le produit synthétisé est riche en matière active plus il mousse.

Concernant les valeurs maximales en volume de mousse à 45°C et non aux températures 25°C et 65°C ceci peut être expliqué par le fait qu'à ces températures, on favorise l'apparition de produits secondaires, ces derniers peuvent avoir un effet qui s'oppose à la formation de mousse alors qu'à la température 45°C, ces derniers sont moins importants et n'influencent pas beaucoup sur la formation de mousse.

Cependant pour le graphe (10) concernant l'ordre d'addition ACAL pour les rapports molaires 1,08 et 2,26 le maximum est obtenu au voisinage de 65°C du fait qu'à cette température les produits intermédiaires formés peuvent améliorer la formation de mousse.

En comparant les deux graphes, on remarque que pour une température de 45°C et un rapport molaire de 1,54 nous obtenons de meilleurs vis à vis des autres paramètres considérés.

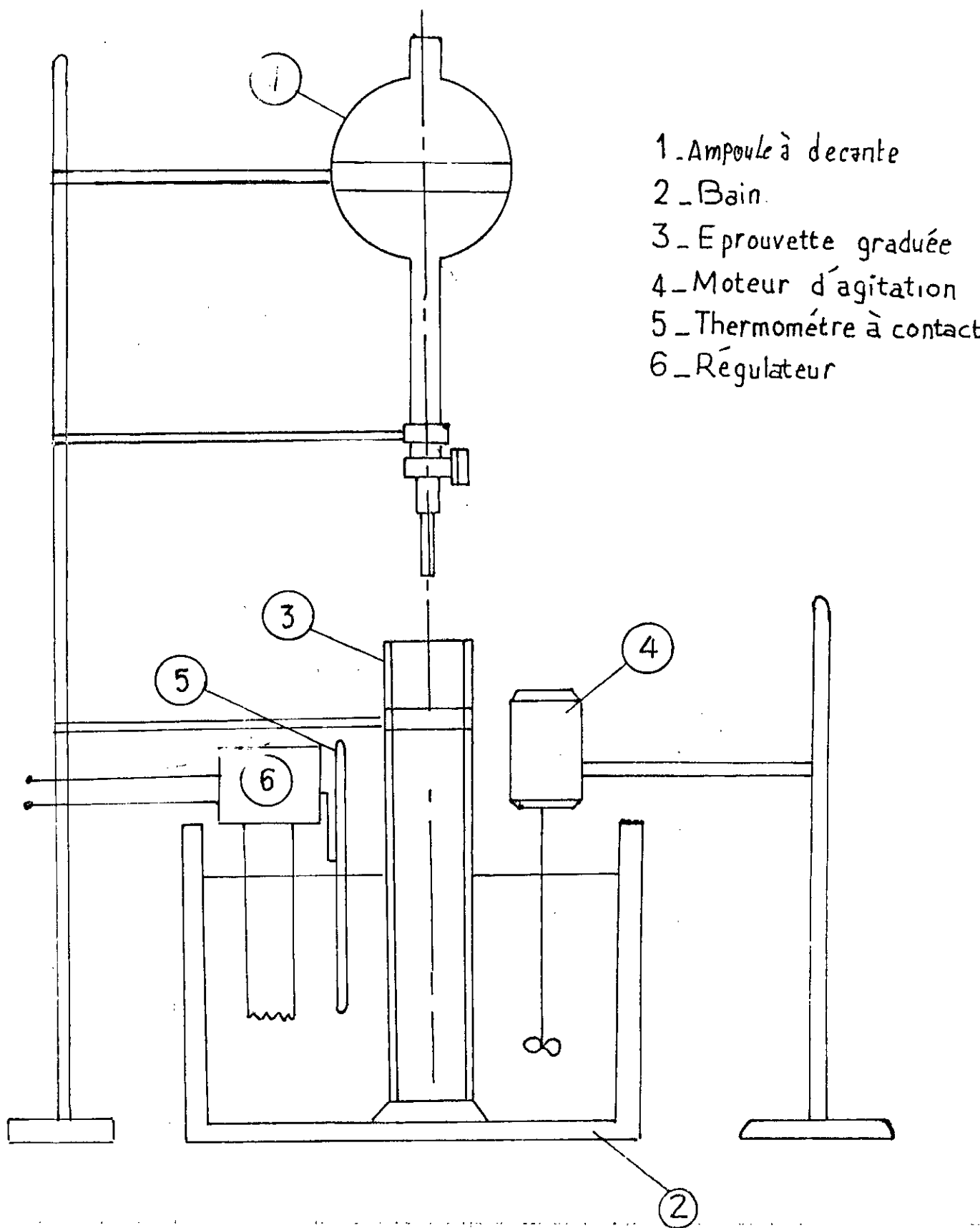


fig ( 8 ) SCHEMA DU MONTAGE

### III - 5 MESURE DU POUVOIR MOUILLANT

L'examen du pouvoir mouillant est donné d'après DIN 53001 (1). Cette méthode définit une façon de mesurer le pouvoir mouillant vis à vis d'un tissu de coton.

#### DEFINITION DU POUVOIR MOUILLANT

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude à la mouillance c'est à dire la tendance que possède un liquide à s'étaler sur la surface, ce qui traduit l'angle de raccordement entre la solution et le liquide. Une diminution de celui-ci correspond à une augmentation de la mouillance.

#### MODE OPERATOIRE

A partir d'une solution mère de concentration 50g / pour deux échantillons correspondants aux essais (5) et (14), on prépare des solutions à différentes concentrations.

Respectivement aux essais (5) et (14) et pour chacune d'elle on mesure le temps pour lequel un disque de tissu de 10 cm<sup>2</sup> chute au fond du cristalliseur figure (11).

La concentration à laquelle on obtient la mouillance s'obtient en extrapolant la valeur pour un temps de 25 secondes sur le graphe représentant

$$-\log c = f(\log \text{ temps})$$

Le tableau 7 regroupe les résultats obtenus.



Tableau (7)

Echantillon 1

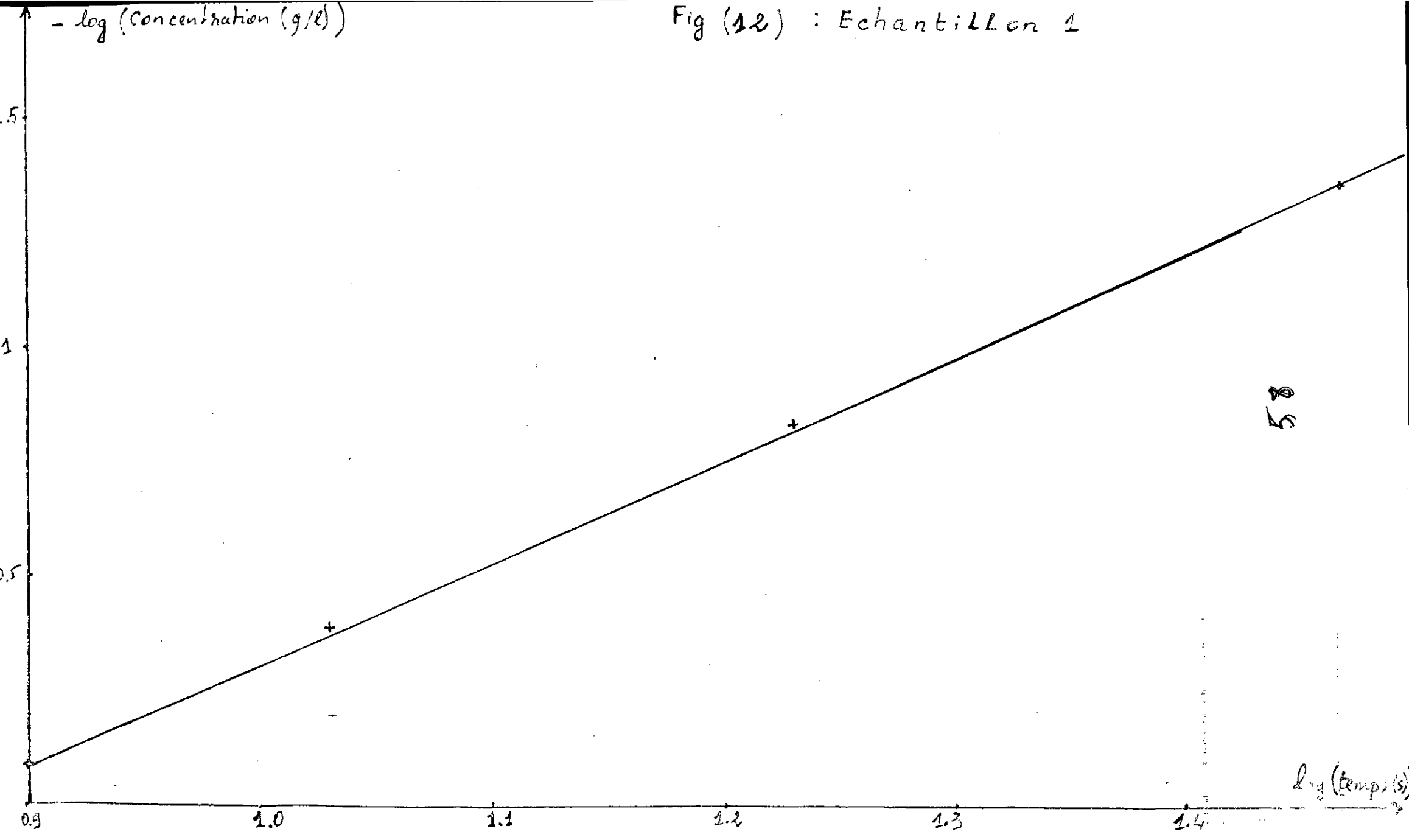
C(g/l)	0,800	0,400	0,150	0,005
-Log(C)	0,096	0,397	0,834	1,301
Temps (S)	8,06	10,1	17,06	30
Log (Temps)	0,906	1,204	1,362	1,477

Echantillon 2

C(g/l)	0,800	0,400	0,150	0,005
- Log (C)	0,096	0,397	0,834	1,301
Temps(S)	5,86	12,5	20	32
Log (Temps)	0,768	1,097	1,301	1,500

$-\log(\text{Concentration (g/l)})$

Fig (12) : Echantillon 1

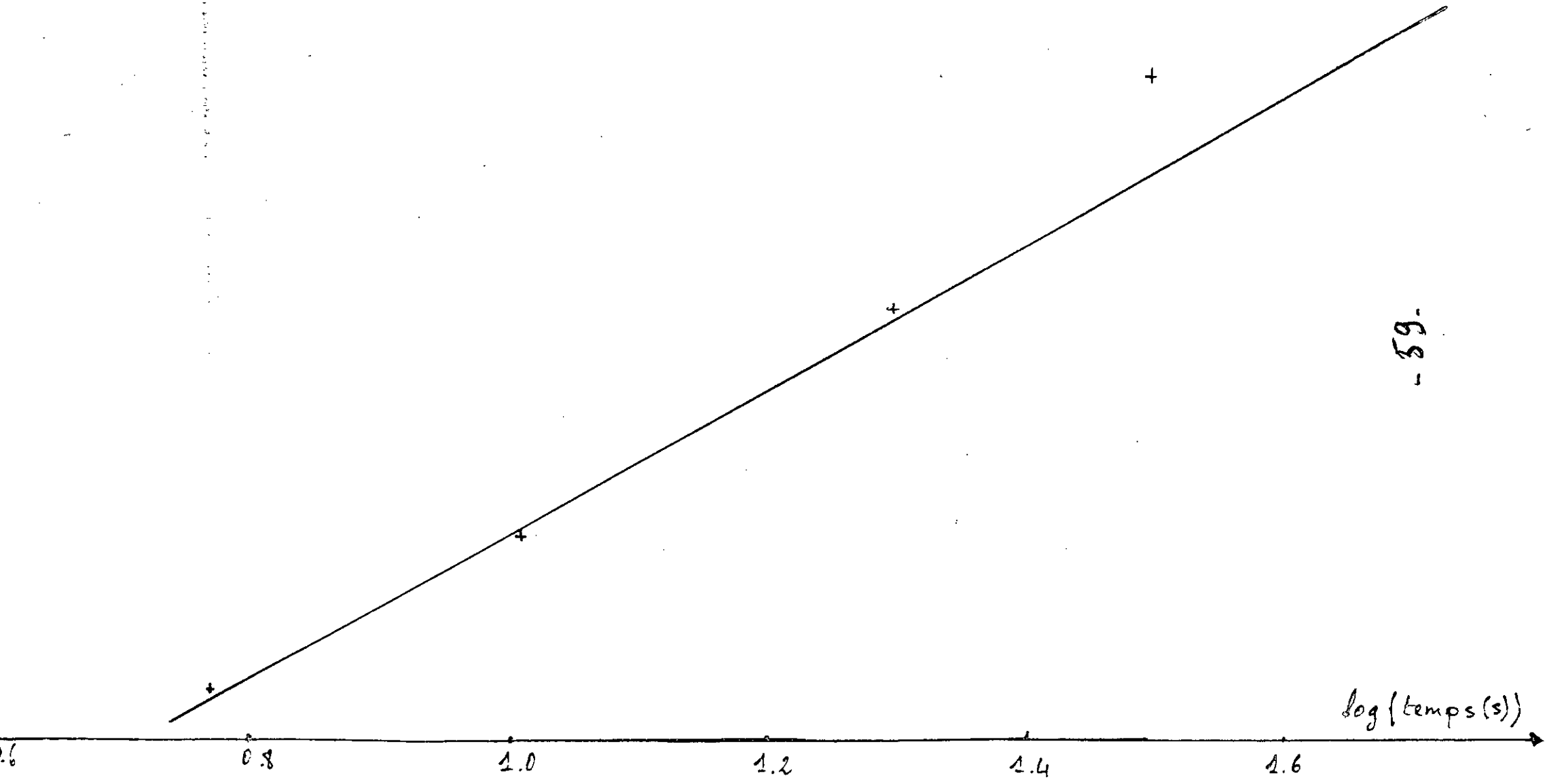


58

$\log(\text{temp, (s)})$

log (concentration (g/l))

Fig (13) : Echantillon 2



- 59 -

### III - 5 - 1 INTERPRETATION DES GRAPHES FIGURES (12) et (13)

En représentant  $-\log(\text{concentration})$  en fonction de  $\log(\text{temps})$  (temps de chute du disque de tissu) pour les échantillons (1) et (2) correspondant aux essais (5) et (14) nous obtenons des droites, celles-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.

Au cours de cette analyse nous avons constaté que les bains les plus concentrés pour lesquels les temps d'immersion sont les plus courts ne mouillent pas la surface du tissu d'une manière aussi complète. Ceci serait dû à la présence de souillure sur la surface du tissu qui n'a pas été lavée au préalable.

WASHBURN a établi l'équation suivante donnant la vitesse de pénétration d'un liquide dans un capillaire [4]

$$\frac{dL}{dt} = \frac{r\gamma \cos \theta}{4Ln}$$

r : rayon du capillaire

$\gamma$  : tension superficielle

$\theta$  : angle de raccordement

$\eta$  : la viscosité

L : parcouru à l'intérieur du capillaire.

pour une valeur nulle de  $\theta$ , la vitesse de pénétration est proportionnelle au rapport de la tension superficielle ( $\gamma$ ) lorsque  $0 < \theta < 90$ , une tension superficielle élevée favorise la vitesse de pénétration et plus la viscosité est grande plus la vitesse de pénétration est faible.

les valeurs de concentration pour lesquelles les deux échantillons (1) et (2) représentent un bon pouvoir mouillant sont :

échantillon 1:  $C_1 = 6,30 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$

échantillon 2:  $C_2 = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ g/l}$ .

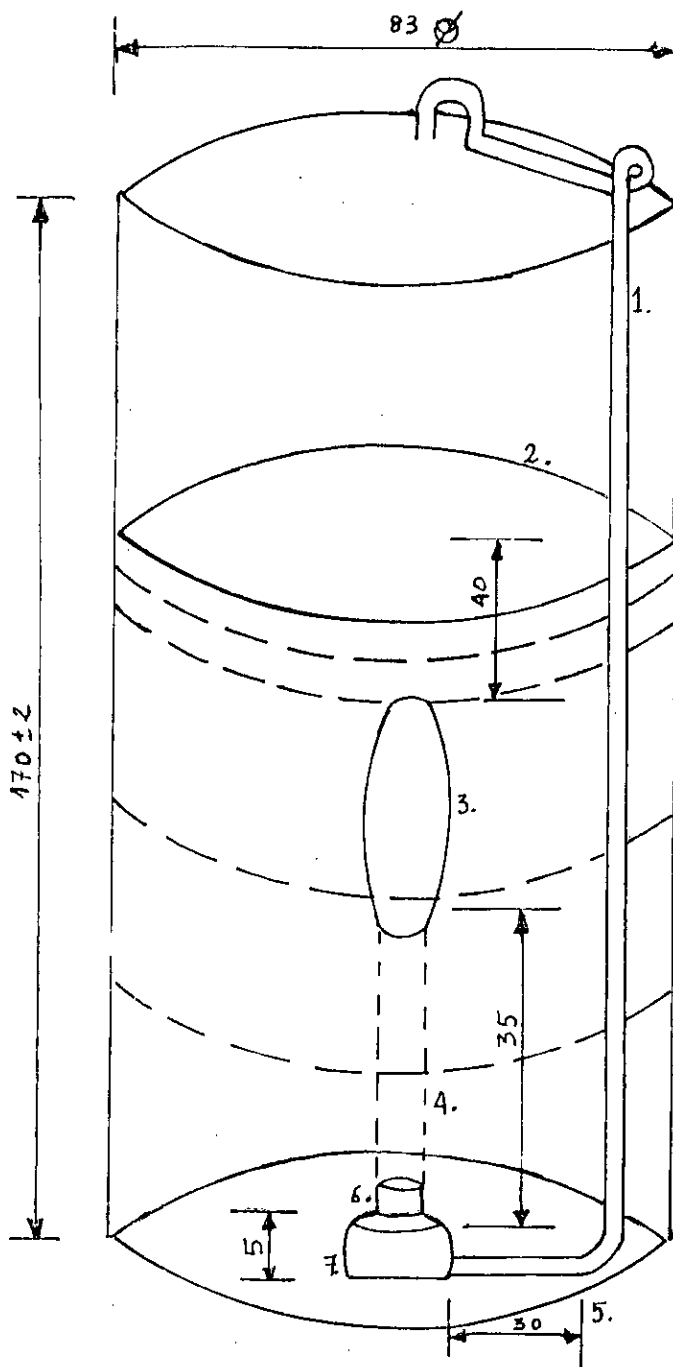


Fig (47)  
 EXAMEN  
 DU POUVOIR  
 MOUILLANT  
 D'APRES  
 DIN 53901

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

### III 6 Concentration Critique Micellaire .

---

La concentration critique micellaire correspond à la concentration à laquelle de nouvelles additions de tensio-actif constituent des groupes micellaires en équilibre avec les molécules de tensio-actif-dissous .

#### Mode Operatoire .

---

On prépare une solution concentrée de l'ordre de 10 g/ l pour les échantillons 1 et 2 correspondant aux essais (5) et (14) qui diffèrent uniquement par l'ordre d'addition des réactifs .

Apartir de cette solution mère nous avons préparé des solutions à différentes concentrations et pour chacune d'elles nous avons déterminé la tension superficielle (8) à l'aide d'un tensio metre "T E N S I M A T" (Prolabo)

Le tableau (8) regroupe les valeurs obtenues .

TABLEAU 8

ECHANTILLON 1

$\left( \frac{g}{l} \right)^C$	$4,97 \cdot 10^{-2}$	$9,90 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$2,43 \cdot 10^{-1}$	$3,85 \cdot 10^{-1}$	0,74	1,11	1,66	2,73	3,33
$\gamma$ (Dyn / cm)	40,7	32,4	29,3	28,2	27,6	26,9	27	27,3	27,3	27,2
$\left( \frac{g}{l} \right)^C$	4,74	5,35	6,15	6,55	7,06	7,43	7,79			
$\gamma$ (Dyn / cm)	27,4	26,9	26,8	26,9	27	27,2	27,3			

63

ECHANTILLON 2

$\left( \frac{g}{l} \right)^C$	$9,90 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	$2,91 \cdot 10^{-1}$	$6,97 \cdot 10^{-1}$	1,34	2,31	3,33	5	6,36	7,14
$\gamma$ (Dyn / cm)	46,8	55,2	32,6	29,7	29,1	29,8	29,1	29,0	29	28,9
$\left( \frac{g}{l} \right)^C$	7,91	8,27								
$\gamma$ (Dyn / cm)	29	29,1								

fig( ) Tension superficielle v.s  
concentration  
ESSAI N°5  
Ordre ALAC

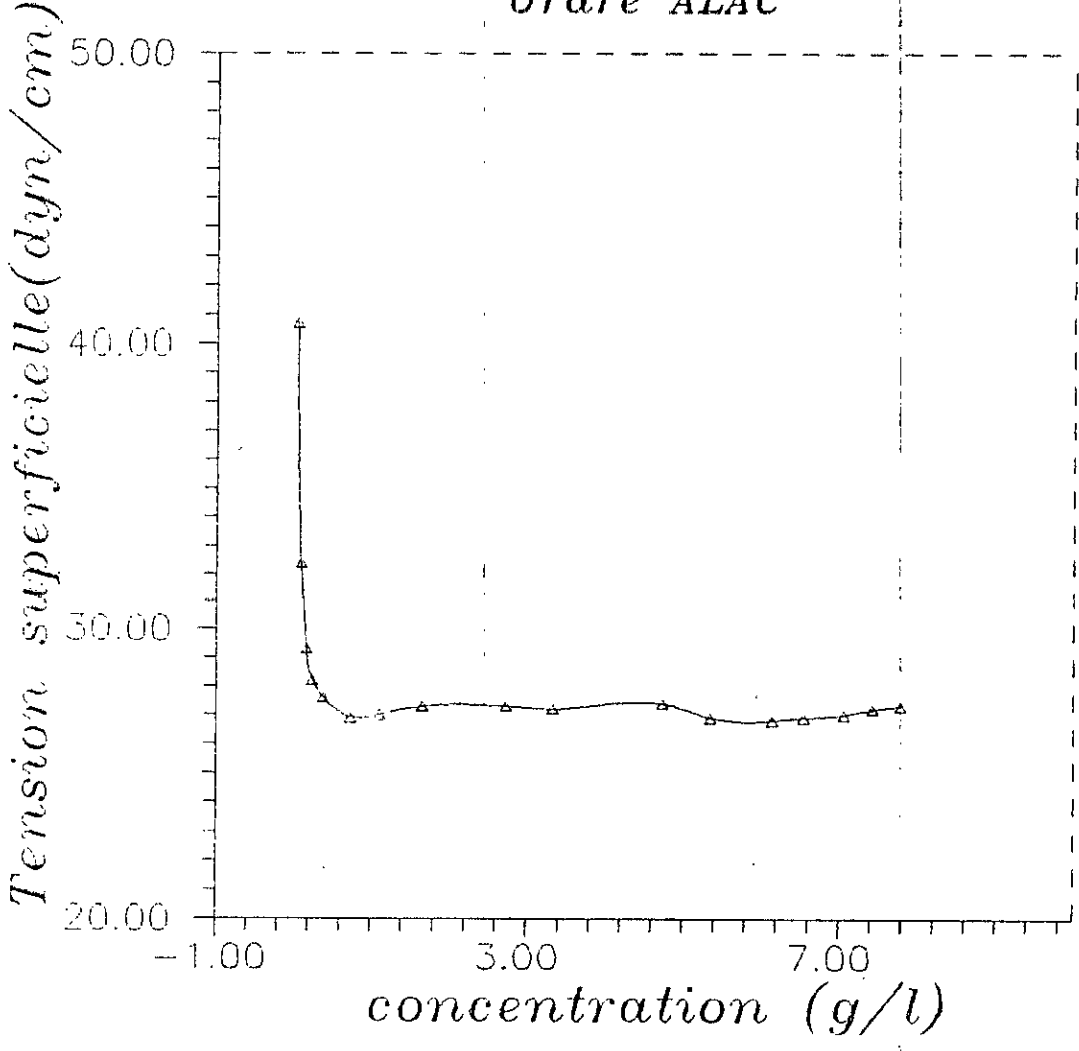
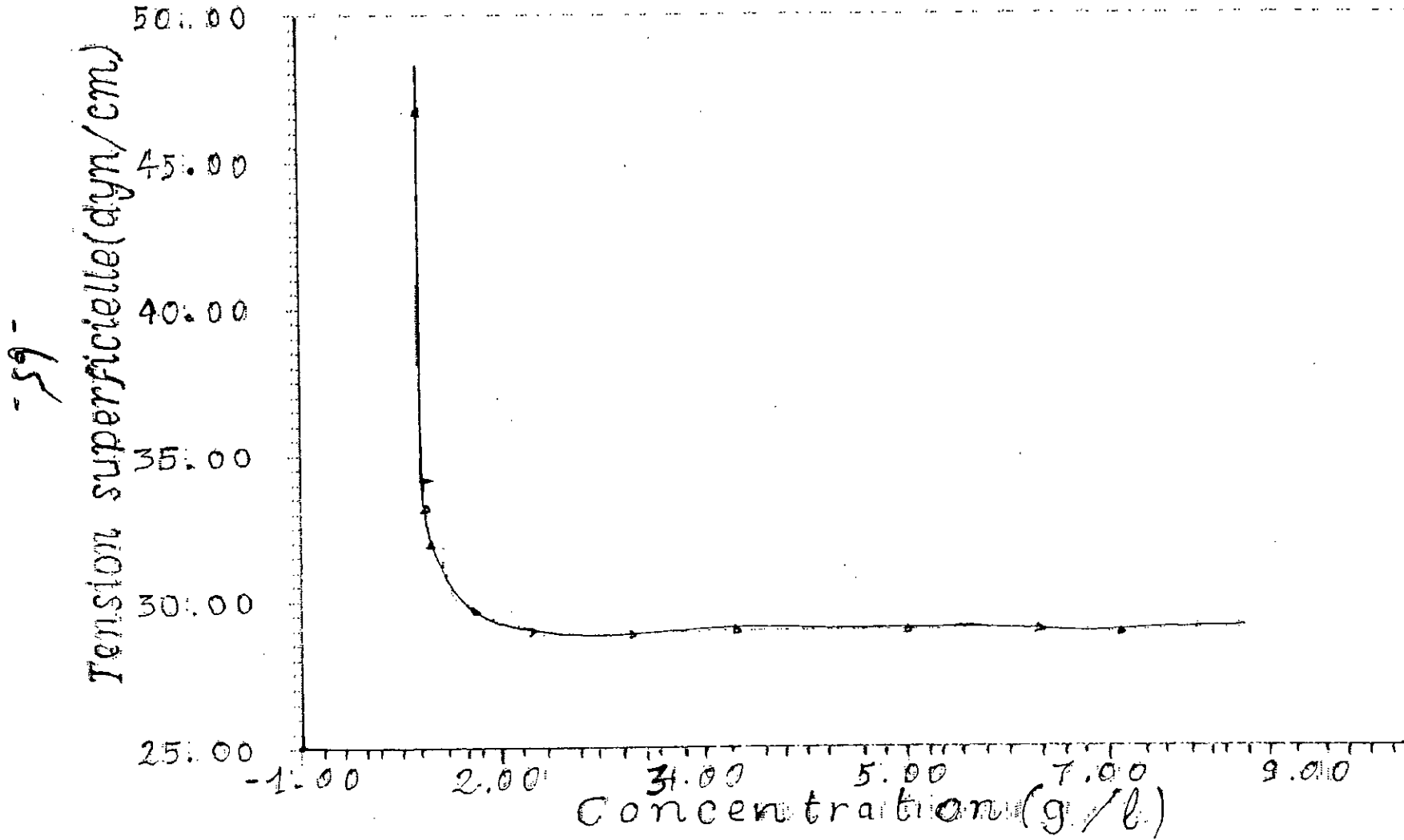




Fig ( ) Tension superficielle v.s  
concentration  
ordre ACAL  
Essai N° 14



### III 6 - 1 - INTERPRETATION

En portant en abscisses la concentration et en ordonnées la tension superficielle d'une solution aqueuse nous remarquons que la tension superficielle diminue lorsque la concentration augmente, l'abaissement de celle-ci est progressive, la courbe étant convexe du côté de l'origine puis il se ralentit et on remarque un aplatissement progressif. Le minimum de cette courbe correspond, sensiblement à la concentration pour laquelle débute la formation des micelles dans la masse de la solution. Celle-ci est dite concentration micellaire critique. La formation de micelles abaisse la concentration massique des molécules tension-actives.

Nous remarquons que les deux échantillons 1 et 2 présentent la même concentration micellaire critique .

$c = 0,5 \text{ g/l}$  . L'ordre d'addition n'a par conséquent pas d'influence sur ce paramètre .

Pour une valeur nulle de  $\theta$  , la vitesse de pénétration est proportionnelle au rapport de la tension superficielle ( $\gamma$ ) :

lorsque  $0 < \theta < 90$  une tension superficielle élevée favorise la vitesse de pénétration et plus la viscosité est grande plus la vitesse de pénétration est faible.

Les valeurs de concentration pour lesquelles les deux échantillons (1) et (2) présentent un bon pouvoir mouillant sont :

échantillon 1 :  $C_1 = 6,30 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$

échantillon 2 :  $C_2 = 1,03 \cdot 10^{-1} \text{ g/l}$

57

## // - ORÉCULATION DES SHAMPOOINGS

Jusqu'au milieu de ce siècle on employait du savon pour se laver les cheveux. Les shampooings tels que nous les connaissons actuellement ne sont apparus que très récemment.

### - Principe de Formulation pour les Shampooings

La principale action d'un shampooing, est de nettoyer les cheveux; Toute fois ce dernier doit répondre à certains critères :

- Il doit avoir un bon pouvoir nettoyant
- Il doit être accepté du point de vue esthétique
- Il ne doit pas irriter la peau.

Sur le plan esthétique plusieurs facteurs interviennent à savoir :

- 1 - La couleur : Il est préférable de partir de matière première permettant l'obtention du degré voulu de coloration [ ]
- 2 - La viscosité : celle ci intervient dans la stabilité physique de la formule d'un shampooing particulièrement en présence d'additifs nacrés

Le choix des aspects esthétiques est donc multiple et les combinaisons possibles parmi les variantes : couleur, parfum, viscosité et translucidité sont nombreuses.

Plusieurs surfactants peuvent être utilisés pour la formulation d'un shampooing et chacun d'eux présente des avantages et des inconvénients, pour des raisons de prix et de disponibilité. Un certain nombre d'agents de surface sont choisis :

- \* Les éthers sulfates laurique ( L E S )
- \* Les sulfates d'alcools laurique ( L S )
- \* Les esters de l'acide sulfosuccinique ( S S E )
- \* Amphotères

.../...

\* Le tableau suivant regroupe les avantages et inconvénients de ces derniers

Surfactants	LES	LS	SSE	Amphoterés
Avantage	Augmentation de la viscosité avec NaCl, non sensible au calcium, bonne mousse à concentration basse	Mousse importante et finement dispersée, effet de conditionnement dans eau dure	reconnu comme peu irritant non sensible au calcium	reconnu comme peu irritant, non sensible au calcium PH stable
Inconvénient	Hydrolyse à PH 6	Hydrolyse à PH 6 Sensible au calcium	Sensible au PH peu de mousse à concentration basse	

## Exemples de Formulation

### a - Exemple 1

L E S	12,5
Agent d'épaississement	QS
NaCl	2
Parfum	QS
Chelateur	0,25
Eau	Compléter à 100

### b. Exemple 2

Sulfate d'alcool gras de sodium ( 50 % concentré)	25
Monolthalamidè d'aude gras de coco	2
Stearate d'Ethylene glycol	1
Chelateur	0,25
Parfum	QS
eau	Compléter à 100

Nous remarquons que la matière active est utilisée à concurrence de 10 à 15 % du mélange.

En nous basant sur des formules rencontrées dans la littérature nous avons procédé à la formulation d'un shampooing. La formule est la suivante

LES	12
NaCl	1,5
Monolthalamide d'acides	5
Gras de coco	
Parfum ( citron )	= 15 gouttes
Base nacrate	1 g
eau	compléter à <del>100</del>

REMARQUES :

\* LES : ether sulfate laurique de sodium le monolthalamide d'acides gras de coco, la base nacrate et le parfum proviennent de la société national DIPROCHIM.

Nous avons soumis cette formule à l'unité cosmétique de l'ENAD (rouiba), Les critères de qualité qui sont évalués par le laboratoire de cette unité sont les suivantes :

- Aspect
- Le PH
- Teneur en matière active
- La densité
- Teneur en insulfate

Les résultats rendus sont sous forme de valeurs moyennes

- 1) Aspect : limpide ( nacré visqueux )
- 2) PH : 6,5 - 7,0
- 3) Teneur en matière active : 10 à 15 %
- 4) densité: 1,08 0,8
- 5) Teneur en insulfate : maximum 1 %

Notre formule a les propriétés suivantes :

Aspect : limpide

PH : entre 9 et 10

Densité = 0,9508

#### Role de chacun des additifs dans la formulation

Il a été reconnu que la stabilité de la mousse des anioniques dans les shampoings pouvait être améliorée par l'addition d'alkanolamides, pour le cas du sel (NaCl) et du parfum ces derniers soit diminuent, soit augmentent la viscosité.

Pour le parfum cela dépend de sa composition et pour le NaCl de la quantité ajouter. La base nacrant pour donner un aspect coloré brillant.

## C O N C L U S I O N :

Ce travail nous a permis d'aborder quelques aspects importants liés à la production d'un tensio-actif :

- L'analyse de la matière première qui peut être, comme dans notre cas, un mélange plus ou moins complexe de substances isomères.
- La synthèse proprement dite, à l'échelle laboratoire
- L'analyse et la caractérisation des produits de la réaction. Dans notre cas, nous nous sommes surtout intéressés à évaluer le rendement en matière active ( L E S ) et quelques unes de ses propriétés physico chimiques. Le fait que nous ayons obtenu des rendements relativement faibles peut s'expliquer par la faible réactivité de l'agent sulfonant utilisé ( acide sulfurique à 96 % ). De même qu'il est possible que nous ayons dégradé thermiquement une partie de la matière active lors de l'opération de récupération de l'alcool isopropylique qui aurait dû être conduite dans un évaporateur rotatif.
- Nous avons enfin approché le problème important de la formulation et avons préparé un shampoing que nous avons soumis au laboratoire de l'unité cosmétique de l'ENAD (rouiba ). Les critères de qualité les plus significatifs sont :
  - Le PH
  - La densité
  - Le taux en matière active.
  - Le taux d'insulfatés

Après contrôle il s'est avéré que notre formule présentait une densité relativement faible, due à la présence encore en proportion importante d'alcool isopropylique.

Dans l'industrie, la sulfonation de matières organiques se fait surtout avec le trioxyde de soufre. Celui-ci présente un avantage par rapport aux autres agents de sulfonation. En effet avec  $SO_3$ , il n'y a pas de formation d'eau lors de la réaction, donc pas d'hydrolyse des produits et la formation de sulfate et ainsi favorisée.



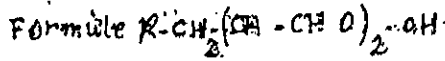
Annexe .

Annexe 1

Fiche technique

Paragraphe des analyses

ALCOOL LAURIQUE SYNTHETIQUE + 2 O.E.



C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub>

Index OH 100 ± 4 mg IOH/g 10

Polyglycol éthylique 1% max 11

Aspect liquide clair

pH (solution 5%) 5, - 7 13

H<sub>2</sub>O 0,05% max 12

Composition (indicative)

C<sub>12</sub> 20% ± 5%

C<sub>13</sub> 30% ± 5%

C<sub>14</sub> 30% ± 5%

C<sub>15</sub> 20% ± 5%

Poids moléculaires 247 - 253

46

approvisionnement: camions-citernes - calorifuges

LES

## LAURYL SULFATE DE SODIUM A USAGE INDUSTRIEL DETERMINATION DU LAURYL SULFATE DE SODIUM

### 1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION.

La présente norme décrit deux méthodes de détermination du lauryl sulfate de sodium entrant dans la composition des détergents et des produits cosmétiques.

La méthode A, basée sur la détermination du contenu en trioxyde de soufre sera la méthode d'arbitrage utilisée en cas de litige.

Pour des tests de routine la méthode B pourra être utilisée puisque le poids moléculaire de l'alcool gras varie en fonction de sa composition réelle. Le poids moléculaire réel tel que déclaré par le fournisseur sera utilisé dans le calcul.

### 2. METHODE A.

#### 2.1 PRINCIPE.

Le lauryl sulfate de sodium est déterminé par estimation du trioxyde de soufre par titrage et calcul de la teneur en lauryl sulfate de sodium dans le mélange.

#### 2.2 REACTIFS.

##### 2.2.1 Réactif cationique étalon.

Peser  $1,5 \pm 0,001$  g de bromure de cetyltriméthylammonium dans un bécher de 250 ml. Ajouter 100 ml d'eau et agiter jusqu'à dissolution. Transférer quantitativement dans une fiole de 1 litre. Mélanger soigneusement et remplir jusqu'au trait de repère.

2.2.2 Solution étalon de bichromate de potassium à 0,01 M. Peser 2,942 g de bichromate de potassium préalablement séché entre 120 et 140 °C pendant 3 heures, puis diluer la solution dans un litre d'eau.

2.2.3 Acide sulfurique dilué - 4 N.

2.2.4 Solution d'iodure de potassium à 10 %.

2.2.5 Solution étalon de thiosulfate de sodium - 0,1 N.

2.2.6 Solution d'indicateur.

Triturer 5 g d'amidon et 0,01 g d'iodure de mercure avec 30 ml d'eau froide et mélanger avec

précaution dans 1 litre d'eau bouillante. Laisser sur le feu pendant 3 minutes et laisser reposer jusqu'à ce que la solution devienne claire.

##### 2.2.7 Solution indicateur de bleu de méthylène.

Dissoudre 0,1 g de bleu de méthylène dans 100 ml d'eau.

Transférer 30 ml de cette solution dans une fiole jaugée de 1 l, additionner 500 ml d'eau et 6,8 ml d'acide sulfurique, homogénéiser, et compléter le volume à 1000 ml avec de l'eau.

##### 2.2.8 Chloroforme.

### 2.3 MODE OPERATOIRE.

#### 2.3.1 Etalonnage du réactif cationique.

a) pipeter 50 ml de réactif cationique étalon et les introduire dans un bécher. Ajouter 25 ml de solution étalon de bichromate de potassium. Chauffer à 90 °C jusqu'à coagulation. Filtrer sur papier et laver le précipité avec précaution. Récupérer le filtrat et les eaux de lavage dans un bécher. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique dilué et 10 ml de solution d'iodure de potassium. Titrer l'iode libérée par une solution de thiosulfate de sodium. Ajouter l'amidon vers la fin du titrage.

b) Calculer la normalité du réactif cationique étalon à l'aide de la formule suivante :

$$N = \frac{0,02}{50} \left( 25 - \frac{V}{0,6} \right)$$

N, est la normalité, du réactif cationique étalon.

V, est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour le dosage.

#### 2.3.2 Titration.

a) Peser avec précision une prise d'essai suffisante pour donner 0,32 g de trioxyde de soufre combiné dans un bécher de 250 ml. Utiliser environ 700 à 800 ml d'eau tiède pour la transférer dans une fiole de 1 litre.

Chauffer sur bain marie et mélanger jusqu'à dissolution complète et obtention d'une solution claire.

Laisser refroidir et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de repère et homogénéiser.

METHODE TITRIMETRIQUE

95b (Annexe 4)

I - OBJET

La présente norme spécifie une méthode titrimétrique de détermination de la teneur en sulfate minéral des agents de surface

2 - DOMAINE D'APPLICATION

La présente norme est applicable aux agents de surface anioniques contenant des sulfates de sodium, d'ammonium et d'alcanolamine

Elle n'est pas applicable aux produits contenant d'autres composés tels les phosphates ou de grandes quantités de chlorures qui donnent également un sel de plomb faiblement soluble dans les conditions de la méthode. Elle n'est également pas applicable en présence de grandes quantités de sels d'acide faible par exemple les savons et les monoesters de l'acide sulfosuccinique qui ne permettent pas de régler correctement le pH

NOTE - Il est impératif d'effectuer le dosage au pH apparent spécifié dans la note I en 8.2 A des pH apparents inférieurs à 4, la réaction n'est pas stoechiométrique

La présente norme n'est applicable que si elle est prescrite dans la norme particulière à chaque produit

3 - REFERENCES

NA 365 AGENTS DE SURFACE ET DETERGENTS - METHODES DE DIVISION D'UN ECHANTILLON

#### 4 - PRINCIPE

Titration d'une solution acétonique tamponnée d'une prise d'essai au moyen d'une solution titrée de nitrate de plomb en présence de dithizone comme indicateur

#### 5 - REACTIFS

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de pureté équivalente

5 -1 : Acétone

5 -2 : Acide nitrique, solution  $C(HNO_3) = 1 \text{ mol/l}$

5 -3 : Hydroxyde de sodium, solution à environ 40g/l

5 -4 : Nitrate de plomb(II), solution titrée  $C(Pb(NO_3)_2) = 0,01 \text{ mol/l}$

Dissoudre  $3,312 \times 10^{-3}$  g de nitrate de plomb (II) dans 200 ml d'eau transvaser dans une fiole jaugée de 1000 ml, munie d'un bouchon rodé. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser

5- 5 : Dichloroacétate d'ammonium, solution tampon, pH 5 à 6, fournissant un milieu acétonique 70 à 80% (V/V). Un pH apparent de  $4,1 \pm 0,2$

Ajouter 67 ml d'acide dichloroacétique à environ 250 ml d'eau, puis neutraliser avec précaution au moyen d'une solution d'ammoniaque à 18% (m/m) (soit environ 80 ml) jusqu'à pH 7 en suivant l'indication d'un pH-mètre ou d'un papier indicateur de précision. Refroidir, ajouter à nouveau 33ml d'acide dichloroacétique et diluer à 600 ml

5- 6 : Diphenyl-1,5 thiocarbazone (dithizone)

$(C_6H_5 - NH - NHCSN = NC_6H_5)$ , solution à 0.5g/l dans l'acétone

Conserver cette solution à l'abri de la lumière et la rejeter après 1 semaine

#### 6 - APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et notamment

6-1 : Becher, de 150 ml de capacité

6-2 : Fiole jaugée à un trait de 100 ml de capacité

6-3 : Fiole conique de 250 ml de capacité

6-4 : Pipettes à un trait de 5 - 10 - 15 et 20 ml de capacités

6 - 5 . Pipette graduée de 10 à 2 ml de capacité

6 - 6 . Burette de 25 ml de capacité

6 - 7 . Eprouvette graduée de 100 ml de capacité

## 7 - ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillon pour laboratoire d'agent de surface doit être préparé et conservé selon les prescriptions de MA 305

## 8 - MODE OPÉRATOIRE

### 8-I Prise d'essai

En fonction de la teneur  $\theta$  présumée en sulfate de sodium, peser dans le bécher (6.I), à 0.001 g près de l'échantillon pour laboratoire indiquée dans le tableau

Tableau I masse de la prise d'essai

teneur présumée en sulfate de sodium dans l'échantillon	masse de la prise
% (m/m)	g
< 0.5	10 à 14
0.5 à 6	5
> 6	< 5

pour des raisons produits contenant plus de 6% (m/m) de sulfate de sodium peser une prise d'essai contenant 0.1 à 0.3 g de sulfate de sodium

### 8- 2 Détermination

Dissoudre la prise d'essai (8-I) dans environ 50 ml d'eau, en chauffant si n'est nécessaire sans toute fois dépasser 50 °C. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée (6-2), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser

A l'aide d'une des pipettes (6-4) prélever une partie aliquote appropriée, en fonction de la teneur présumée en sulfate de sodium comme indiqué dans le tableau 2

Tableau 2 - volume des parties aliquotes

teneur présumée en sulfate de sodium	volume des parties aliquotes
% (m/m)	ml
3	5.0
1 à 3	10.0
0.5 à 155	15.0
0.5	20.0

Introduire la partie aliquote dans la fiole conique (6-3) et le cas échéant, diluer à 20 ml avec de l'eau. Ajouter 1 ml de la solution de dithizone (5-6)

Si la solution est verte, ajouter la solution d'hydroxyde de sodium (5-3) jusqu'à l'obtention d'une coloration rouge.

Ajouter goutte à goutte la solution d'acide nitrique (5-2) jusqu'au virage vert puis ajouter 2.0 ml de la solution de dichloracétate d'ammonium (5-5) et 80 ml d'acetone (5-1) immédiatement après l'addition d'acetone, titrer la solution acétonique tamponnée avec la solution de nitrate de plomb(II) (5-4) jusqu'à l'obtention d'une couleur rouge brique stable durant 15 secondes

NOTES

1- Le pH initial apparent est de 4.1 à 0.2 et baisse sensiblement au cours de la détermination

2 -au point équivalent la teneur en acetone doit être comprise entre 70 et 85% (V/V)

9-7 EXPRESSION DES RESULTATS

9- I Mode de calcul

la teneur en sulfate minéral, exprimée en pourcentage en masse de sulfate de sodium, est donnée par la formule

$$0.142 \times V_1 \times c \times 100$$

$$\frac{mV_c}{100}$$

$$1400 \times V_1 \times c$$

$$m_0 V_0$$

ou

$m_0$  est la masse en grammes, de la prise d'essai(8-1)

$V_1$  est le volume en millilitres, de la solution de nitrate de plomb(II)(5-4), utilisé pour la détermination(8-2)

$V_0$  est le volume en millilitres de la partie aliquote prélevée pour la détermination (8-2)

$c$  est la concentration réelle, exprimée en moles de  $Pb(NO_3)_2$  par litre, de la solution de nitrate de plomb(II)(5-4)

0.142 est la masse, en grammes de sulfate de sodium correspondant à 1.00 ml de solution de nitrate de plomb(II)

$$c(Pb(NO_3)_2) = 1.00 \text{ mol/l}$$

### 9- 2<sup>e</sup> Fidélité

des analyses comparatives, sur deux échantillons de lauryléthersulfate d'ammonium contenant respectivement environ 0.15 et 1.15 % de sulfate minéral, effectuées dans sept laboratoires, ont donné les renseignements statistiques indiqués dans le tableau 3

tableau 3 FIDELITE

teneur en sulfate minéral moyenne trouvée	0.16 % (m/m)	1.10 % (m/m)
écart type de repetabilité $\sigma_p$	0.02	0.04
écart type de reproductibilité $\sigma_R$	0.04	0.16



10 PROCES-VERBAL D'ESSAI

---

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes

a) tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon <sup>ou</sup>

~~sur~~ ~~un~~

b) référence de la méthode utilisée (référence à la présente Norme)

c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés

d) conditions de l'essai.

~~e) conditions de l'essai~~

e) tous les détails opératoires non prévus dans la présente norme ou dans

NA 365 à laquelle il est fait référence, ou facultatifs, ainsi que tous les incidents éventuels susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats

AGENT DE SURFACE

MESURE DU POUVOIR MOUSSANT

norme iso 696 -1968

norme afnor t73-404

1

I - titre

mesure du pouvoir moussant

II - objet et domaine d'application

La norme définit une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface.

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 hydrolysés se rassemblent dans les lames liquide et modifient la stabilité de la mousse.

III - DEFINITION

-pouvoir moussant : degré d'aptitude à former de la mousse

-mousse : ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formées par la juxtaposition de bulles qui donne un gaz dispersé dans un liquide.

IV - PRINCIPE

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

V - APPAREILLAGE

1 -Appareil d'essai

- a constitution de l'appareil

- une ampoule à décanter d'un litre de capacité

- une éprouvette graduée (par une tige) d'un litre de capacité

Cette éprouvette est placée dans un bain d'eau d'un thermostat

- un support constitué par une tige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée.

- un tube de mesure en acier inoxydable et un tube de montage  
en acier

#### - b 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 sulfo-chromique préparé en agitant doucement de l'acide sulfurique (P20-I,83g/ml) dans un volume égal d'une solution saturée de bichromate de potassium. Rincer la verrerie d'abord à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acide, puis avec une petite quantité de solution soumise à l'essai
- maintenir l'ensemble du tube de montage et du tube de mesure pendant 30 minutes dans les vapeurs du mélange azeotropique ethanol-trichloro-éthylène, puis le rincer avec une petite quantité de la solution soumise à l'essai
- 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 soumise à l'essai

#### 2-Matériel courant de laboratoire

- éprouvette graduée de 500 ml
- éprouvette graduée ou pipette de 50 ml
- fiole jaugée de 1000 ml
- bacher

#### VI- PREPARATION 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, soit de l'eau dure dont la concentration en carbonate de calcium est de 300 parties par millions

Préparer la solution par empilage et dissolution dans l'eau portée préalablement à 50°C le mélange doit être fait très doucement pour éviter la formation de mousse

OU BOIER

Conservar la solution à  $50 \pm 2$  °C, sans agitation, jusqu'au moment de l'essai

L'âge de la solution, au moment de l'essai, doit être supérieur à 30 minutes mais inférieur à 2 heures

## VII - MODE OPERATOIRE

### 1- Montage de l'appareil

L'appareil doit être monté dans ce local à l'abri des courants

I -a . Régler le thermostat du bain pour amener la température du bain à  $50 \pm 2$  °C

I -b . Introduire 50 ml de la solution préparée comme indiquée ci-dessus dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois afin qu'aucune mousse ne se forme à la surface.

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

I -d . Fixer l'ampoule à décanter munie de son tube de mesure . Régler son support afin 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 .

### 2- Remplissage de l'appareil

2-a . En vue de la première mesure, introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 150mm .

Dans ce but, plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une partie de la solution d'essai maintenue à  $50 \pm 2$  °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 à décanter. Le petit bécber est maintenu sous l'ampoule jusqu'au moment de la mesure .

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  $50 \pm 2$  °C à l'aide de l'éprouvette graduée

de 500ml) Le remplissage peut être réalisé en utilisant un entonnoir spécial appuyé sur la paroi intérieure de l'ampoule à decanter.

2- b. Pour les mesures suivantes, vider l'ampoule à decanter jusqu'à une hauteur de 1 à 2 cm au-dessus du robinet. Placer le petit bécher rempli de solution d'essai maintenu à  $50 \pm 2$  °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  $50 \pm 2$  °C comme décrit précédemment.

2- c. 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% de la moyenne arithmétique des temps d'écoulement relevés doit être annulée).

Mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousse, 30 secondes, 3 minutes et 5 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 EI. Prendre la moyenne arithmétique d'au moins 8 résultats.

#### VIII - EXPRESSION DES RESULTATS

Exprimer les résultats en ml de mousse formés, 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après arrêt de l'écoulement. Tracer éventuellement la courbe correspondante.

IX - PROCES-VERBAL D'UN ESSAI

Le proces-verbal d'un essai doit indiquer la méthode utilisée et les résultats obtenus. Il doit en outre mentionner

- La concentration de la solution d'essai exprimée en grammes d'agents de surface au litre

- La température en degrés celsius, pendant l'essai, si elle est différente de  $50 \pm 2$  °C.

- La dureté de l'eau éventuellement utilisée, exprimée en parties par million de carbonate de calcium, si elle est différente de 300 parties par million

- L'âge de la solution.

(Annexe 2)

EXEMPLES D'APPLICATION DE LA CLASSIFICATION SIMPLIFIÉE

AGENTS DE SURFACE ANIONIQUES

- Stearate de sodium  $C_{17}H_{35}COONa$
- Sodium du sarcoside Laurique  $C_{11}H_{23}-CO-N(CH_2)-CH_2-COONa$
- Stéarate de sodium  $C_{12}H_{25}-OSO_3Na$
- Dioxy ether sulfate de sodium  $C_{12}H_{25}-OCH_2-CH_2-OCH_2-CH_2-OSO_3Na$
- Sodium de l'ester sulfonique  
sarcoside Laurique  $C_{11}H_{23}-CO-NH-CH_2-CH_2-OSO_3Na$
- Stéarate de sodium  $C_{11}H_{23}-CH(SO_3Na)-C_2H_5$
- Dioxy ether sulfonate de sodium  $C_{17}H_{33}-COO-CH_2-CH_2-SO_3Na$
- Sodium de l'oleyle  
sulfate de tauride  $C_{17}H_{33}-CO-N(CH_2)-CH_2-CH_2-SO_3Na$
- Stéarate sulfonate de sodium  $C_{12}H_{25}-C_6H_5-SO_3Na$
- Dioxy ether phosphonate de sodium  $C_{12}H_{25}-O-P(O)(ONa)_2$
- Dioxy ether sulfosuccinate de sodium  $C_9H_{17}-OOC-CH_2-CH(C_9H_{17}-OOC)-SO_3Na$

AGENTS DE SURFACE CATIONIQUES

- Stéaryl diméthyl ammonium  $C_{17}H_{33}-N(CH_2)_2-CH_2-C_6H_5$   $Cl^-$
- Stéaryl imidazoline substitué  $C_{17}H_{33}-C(=N-CH_2)-N(CH_2)-CH_2-CH_2OH$ ,  $HOOC-CH_3$
- Stéaryl diméthyl ammonium sulfate  $C_{17}H_{33}-CO-NH-CH_2-CH_2-N(CH_2)_2-CH_3$   $OSO_3CH^-$

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. WINNACKER et L. KUCKLER  
" Extrait de chimie appliquée "  
Edition Eyrolles , Paris 1968
- [2] VICTOR GRIGNARD  
" Extrait de chimie organique "  
4<sup>ème</sup> Edition (Masson) ; Paris 1958
- [3] NORMAN , L. ALLINGER  
" Chimie organique " Tome (II), (III)  
Mc GRAW HILL , Paris 1975, 1976
- [4] A. H. SCHWARTZ et J. P. PERRY  
" Chimie et technologie des agents tensio-actifs "  
Dunod , Paris 1955
- [5] SEMINAIRE DE CHIMIE INDUSTRIELLE  
" Louvain La Neuve 1977.
- [6] Renseignements pris auprès du CNID  
" produits d'entretien "
- [7] A. DAVIDSON et B. P. MILWIDSKY  
" Synthetic Detergents "  
London 1972
- [8] MARSHALL SITTING  
" Detergent manufacture including zeolites ,  
and other New Materials "  
chemical Technology Review N° 128  
NOYES DATA CORPORATION 1979



[9] "Detergent et Agents de Surface"  
SEMINAIRE Industriel "20 et 21 octobre 1985"

[10] M.N. KHRAMKINA  
"Laboratory Manual of Organic Synthesis"  
Russian Edition 1977

[11] SE. CHITOUR  
"Chimie des Surfaces"  
O.P.U. 1981

[12] JOHN D. ROBERTS  
"Chimie Organique moderne" Paris 1977

[13] L.H.K. REKAB et F. BOUAKRA  
Projet de fin d'Etude: "Contribution à la production  
d'alpha olefines et de leur sulfonation pour  
l'elaboration de tensio-actifs"  
Promotion JANVIER 1988

[14] A. BENSAFI  
Projet de fin d'Etude: "Contribution à la determina-  
tion de coupes petrolieres pouvant servir de base  
à l'elaboration d'un detergent"  
Promotion JUIN 1977.