

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

DETERMINATION DE L'ACIDITE
DES HUILES MINIRALES USEES

Proposé par :

Mme. Veleva

Etudié par :

BOURAHLA M'hamed

Dirigé par :

Mme. Veleva

PROMOTION : juin 1986

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
وَالصَّلَاةِ وَالسَّلَامِ عَلَى أَشْرَفِ المرسلين

DEDICACES

A mes parents

A mon frere MOHAMED , A mon ami FOUAD

A mes professeurs

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui contribuèrent à concrétiser ce projet

A tous ceux dont j'ai tu les noms mais que je n'oublierai
point

Je dédie ce modeste travail.

REMERCIEMENTS

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Mme.VELEVA pour m'avoir guidée tout au long de ce travail ainsi que pour les précieux conseils qu'elle ma prodiguée.

Mes remerciements s'adressent également à :

Mme.MOHELLEBI pour avoir bien voulu acceptée de présider

le jury,

Mme.MEZIANI,

Mme.HADDOUM,

Mr.GZYWNA ,

pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE

المصلحة

PROMOTEUR : Mme M. VELEVA

موجه

ELEVE INGENIEUR: BOURAHLA M'HAMED

تلميذ مهندس

الموضوع : تعيين حموضة الزيوت المعدنية المستعملة
الملخص : يحتوي هذا العمل على تعيين حموضة الزيوت المستعملة .
هذا التعيين أجري باستعمال طريقتين : الأولى تستخدم
كوسيطاً للتحليل المذيبي المزوج 80% ثنائي مثيل الكبريتوكسيد
2% ماء وثانية تستخدم المذيب المزوج تولوين -
2 بروبنول - ماء .

Sujet: DETERMINATION DE L'ACIDITE DES HUILES MINERALES USEES

Résumé: Le présent travail consiste en la détermination de l'acidité des huiles usées. Cette détermination est effectuée par l'application de deux méthodes: l'une utilise comme milieu d'analyse le solvant mixte 80% Dimethylsulfoxide (DMSO)-20% Eau et l'autre utilise le solvant mixte Toluène-Isopropanol-Eau .

Subject: DETERMINATION OF USED OIL MINERAL ACIDITY

Abstract: This work consists on determining acidity of used oils. This determination is mad by the application of two methods: the first one uses on analyse field mixt solvent 80% Dimethylsulfoxide (DMSO)-20% Water and the second one uses mixt solvent toluen-2-Propanol-Water.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE	
I. THEORIE DES ACIDES ET DES BASES DANS UN SOLVANT AMPHYPROTIQUE	
1. Force des acides et des bases	3
2. Fonction d'acidité et pH-échelle dans un solvant amphyprotique	3
3. Equation quantitative de Bronsted	6
4. Choix du solvant	8
II. PREVISION DES CONDITIONS D'UN TITRAGE PROTOLYTIQUE DANS LE SOLVANT MIXTE 80% DMSO-20% EAU	
1. Courbe théorique de titrage	9
2. Le solvant mixte 80% DMSO-20% EAU	10
3. Courbe théorique de titrage d'un acide faible par une base forte dans le solvant 80% DMSO-20% EAU	12
III. ACIDITE DES PRODUITS PETROLIERS	
1. Origine de l'acidité des produits pétroliers	14
2. Acidité de l'huile usée	14
3. Méthodes de mesure de l'indice d'acide des huiles usées	15
IV. LA METHODE POTENTIOMETRIQUE DE REPERAGE DU POINT EQUIVALENT	
1. La potentiométrie	16
2. L'électrode de verre	16
3. Titration potentiométrique	19

PARTIE EXPERIMENTALE	
I. PRODUITS ET SOLUTIONS UTILISES	
1. Pour la méthode ASTM D665-58	22
2. Pour la méthode au solvant DMSO-EAU	23
II. APPAREILLAGE	24
III. STANDARDISATION DES TITRANTS ET ECHELLE DES SOLVANTS	24
IV. PRECISION DES RESULTATS	25
V. QUELQUES INDICATIONS SUR LA METHODE DE TRAVAIL	26
VI. TITRAGE DE L'HUILE USEE PAR LA METHODE ASTM D665-58	27
VII. TITRAGE DE L'HUILE USEE DANS LE SOLVANT MIXTE 80% DMSO-20% EAU	
1. Essais sur 5g d'échantillon	28
.masse échantillon	28
.volume solvant	29
2. Essais de titrage inverse	30
3. Essais 10g d'échantillon	31
4. Essais 10g d'échantillon, titrant 0.1N	32
CONCLUSION	33

INTRODUCTION

L'étude de l'acidité des huiles minérales usées fait partie d'une recherche scientifique générale sur la possibilité de récupérer ces huiles, recherche proposée par le département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'ALGER.

L'acidité ou l'indice d'acide est une des caractéristiques essentielles des huiles industrielles et dans la plupart des cas c'est la plus importante détermination. Pour des huiles différentes, l'acidité peut ne pas être la même mais elle ne doit jamais dépasser certaines limites établies et standardisées par des normes et conventions internationales.

Il existe plusieurs méthodes analytiques pour le dosage de l'acidité des huiles. Généralement, ce sont des méthodes volumétriques. Le titrant représente une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) dissout dans un solvant organique. L'échantillon est dissout également dans un milieu non-aqueux. Ces méthodes diffèrent donc par le solvant utilisé comme milieu d'analyse et par les conséquences qu'entraîne ce choix du solvant.

L'analyse volumétrique des protolytes est une des méthodes les plus répandues dans la pratique analytique. Son essor est dû notamment à l'utilisation des solvants non-aqueux. Ces solvants dissolvent parfois plus complètement les substances inorganiques et surtout organiques d'une part et d'autre part faisant varier leurs propriétés acido-basiques. Les variations des propriétés physico-chimiques des substances sous l'influence du solvant offre le choix de plusieurs facteurs élargissant les possibilités de trouver des conditions optimales pour leurs dosages.

Cette étude sur la détermination de l'indice d'acide de l'huile usée a comme but l'application de deux méthodes: la première utilise comme milieu le solvant mixte 80% diméthylsulfoxyde(DMSO)-20% EAU, la deuxième utilise le solvant mixte toluène-isopropanol-eau.

PARTIE
THEORIQUE

I-THEORIE DES ACIDES ET DES BASES DANS UN SOLVANT AMPHYPROTIQUE

1-Force des acides et des bases

Selon BRONSTED (1923) l'interaction acido-basique est décrite par l'équation:



où A_1/B_2 et A_2/B_1 sont deux couples acido-basiques conjugués réagissants. Toutes les réactions correspondantes à cette équation sont appelées réactions de transfert de protons ou réactions protolytiques, l'acide étant le donneur et la base l'accepteur de protons. La réaction analytique du dosage d'un acide est décrite par la même réaction (1). L'un des couples étant la substance à doser et l'autre le titrant. La réaction du titrage est d'autant plus complète que la constante d'équilibre

$$K = \frac{[B_1] \cdot [A_2]}{[A_1] \cdot [B_2]} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$$

est plus grande. Les symboles K_{A1} et K_{A2} sont les constantes d'acidités des deux couples réagissants. Leur protolyse dans un solvant amphiprotique (SH) étant :



La force des couples est exprimée par rapport au couple SH_2^+/SH du solvant et qui joue le rôle d'un couple standard (1)

$$K_{A1} = \frac{[B_1] \cdot [SH_2^+]}{[A_1]} \quad ; \quad K_{A2} = \frac{[B_2] \cdot [SH_2^+]}{[A_2]}$$

2- Fonction d'acidité et pH-échelle dans un solvant amphiprotique

La fonction d'acidité en solution aqueuse (1)

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log [H^+] \cdot \gamma_{H^+}$$

représente le cologarithme de l'activité du proton. En raison de l'impossibilité de connaître la valeur absolue du coefficient d'activité γ_{H^+} dans un solvant non-aqueux; la fonction d'activité

a toujours une valeur conditionnelle de la concentration et elle s'écrit comme(1)

$$pC_H^+ = -\log |SH_2^+|$$

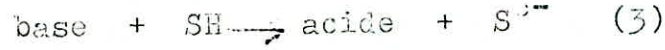
En présence d'un acide fort dans ce solvant et en vertu de la réaction complète(1)



où l'acide fort réagit complètement avec le solvant et se transforme ainsi totalement en ion lionium (SH₂⁺). La fonction d'acidité sera(1)

$$pC_H^+ = -\log C_A \quad C_A : \text{concentration molaire de l'acide}$$

Pour des bases fortes et en vertu de la réaction complète



la fonction d'acidité sera:

$$pC_H^+ = pK_{SH} + \log \cdot C_B$$

C_B: concentration molaire de la base
pK_{SH}: constante d'autoprotolyse du solvant

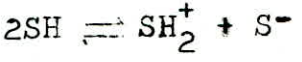
Pour un couple acido-basique conjugué la fonction d'acidité sera:

$$pC_H^+ = pK_A + \log \frac{C_B + |SH_2^+| - K_{SH} / |SH_2^+|}{C_A + |SH_2^+| + K_{SH} / |SH_2^+|}$$

pK_A : la constante d'acidité du couple acide-base dans le solvant (SH)

L'échelle d'acidité d'un solvant amphiprotique qui possède deux acides-bases SH₂⁺/SH et SH/S⁻ est toujours limitée par sa constante d'autoprotolyse(1) K_{SH} = |SH₂⁺| · |S⁻|

correspondante à sa réaction autoprotolytique(1)



En ajoutant un acide fort (pK_A < 0) dans le solvant amphiprotique il se produit la réaction (2) qui est complètement déplacée à droite, c'est-à-dire que la concentration de l'ion lionium (SH₂⁺) est égale à la concentration (C_A) de l'acide. En ajoutant une base forte dans le solvant celle-ci se transforme en ion liant (S⁻) suivant la réaction(3) et par conséquent |S⁻| = C_B. Pour des concentrations limites de l'acide et de la base (une fois molaire)

Dans des solutions plus concentrées la loi d'action de masse n'est plus valable à cause des interactions électrostatiques. Le coté acide de l'échelle est limité par les propriétés basiques du solvant, l'acide étant transformé en ion (SH₂⁺)(1)

$$[SH_2^+] = 1M \quad pC_H = -\log SH_2^+ = 0$$

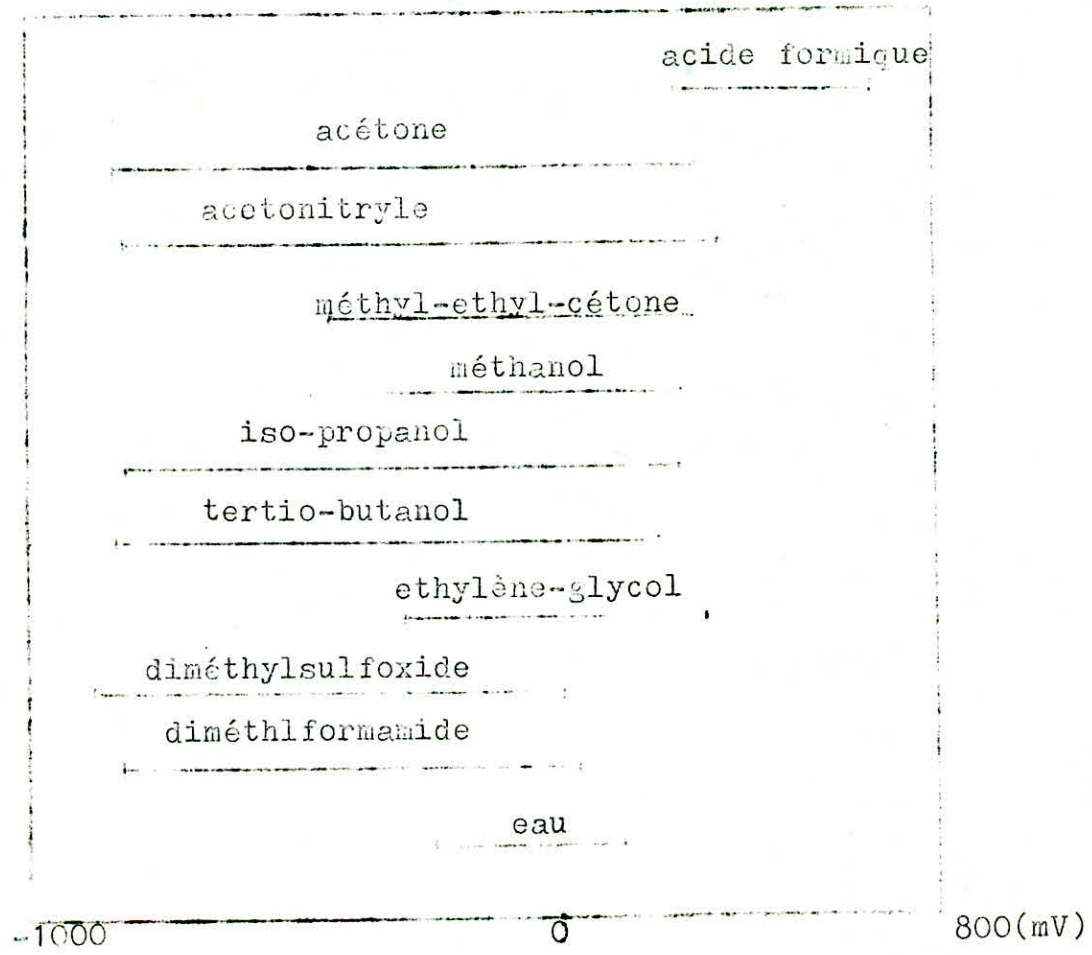
et le coté basique de cette échelle est limité par les propriétés acide du solvant donc par la concentration de l'ion liate de celui-ci puisque la base forte s'est complètement transformé en ion (S⁻)

$$[S^-] = 1M \quad [SH_2^+] = \frac{K_{SH}}{[S^-]} = K_{SH}$$

De ce fait il est évident que chaque échelle d'acidité d'un solvant amphiprotique a une longueur (en unité pC_H) correspondante à sa constante d'autoprotolyse. Il est aussi évident que cette échelle d'acidité est bien déterminée seulement pour les solvants où il est possible d'avoir des ions lionium et liate.

Les solvants différent donc par la **longueur** de leur échelle d'acidité et par ~~leur propre constante d'autoprotolyse~~ la position **de** ces échelles l'une par rapport à l'autre, différence dû à leur propre constante d'autoprotolyse et à leur propre acidité ou basicité. Le tableau ci-dessous en donne un exemple pour quelques solvants amphiprotique(1).

Tableau empirique des échelles d'acidités de quelques solvants



3-Equation quantitative de BRONSTED

Pour déterminer la force des acides et des bases BRONSTED choisit comme solvant un milieu hypothétique avec une constante dielectrique infiniment grande ($\epsilon \rightarrow \infty$). Dans un tel milieu, la force des protolytes ne dépend que de leur propre acidité et de la basicité du solvant. Avec une simplification l'équation de BRONSTED s'écrit (1)

$$pK_A = pK_A^\infty - pK(SH_2^+) - \frac{B(z-1)}{\epsilon}$$

pK_A : la propre constante d'acidité du protolyte dans le solvant envisagé

pK_A^∞ : la propre constante d'acidité du protolyte dans le solvant hypothétique

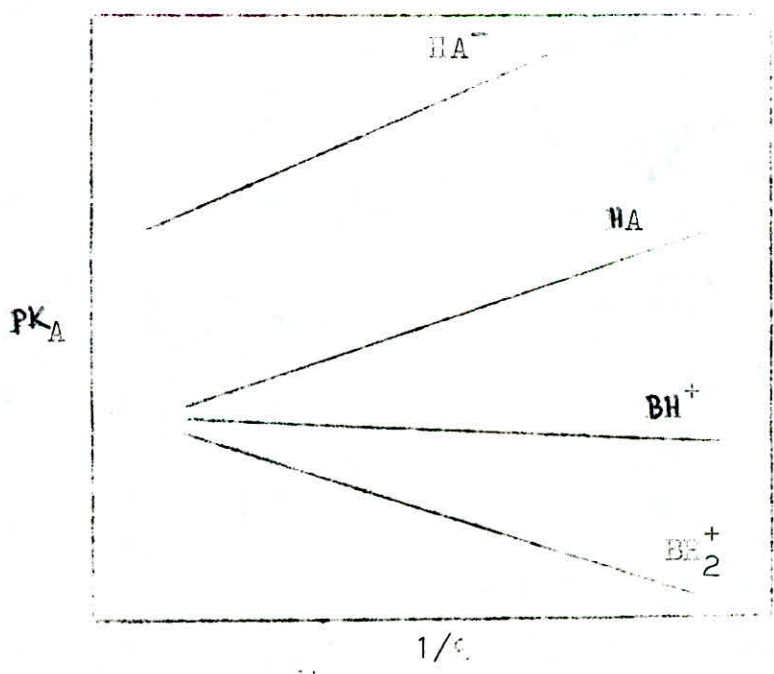
$pK_{SH_2}^{\infty}$: la propre constante d'acidité du proton solvaté dans le milieu hypothétique

B: la constante de BORN pour les interactions ioniques

Z: la charge électrique de l'acide

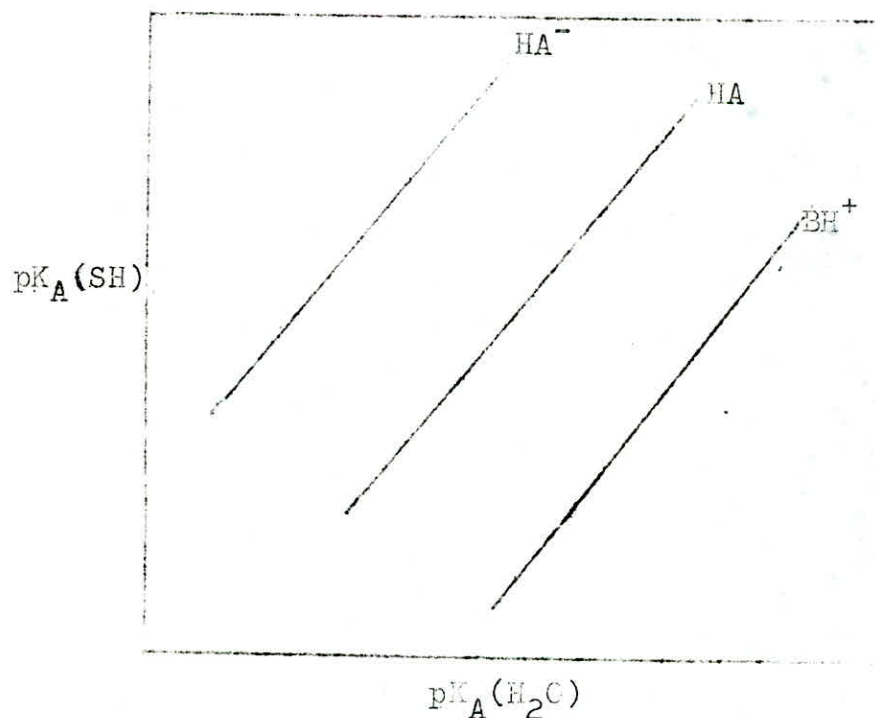
ϵ : la constante dielectrique du solvant

De l'equation ci-dessus il s'en suit que la force d'un couple acido-basique de céder ses protons dépend à la fois de sa propre acidité et de la basicité du solvant. La constante dielectrique du solvant joue également un rôle important. L'évolution de la force des protolytes pour les différents types d'acides (HA^{-} , HA , BH^{+} , BH_2^{+} etc) en fonction de la constante dielectrique est donnée par la figure suivante (1)



Etant donné que pK_A^{∞} et $pK_{SH_2}^{\infty}$ ont des valeurs constantes pour un même protolyte il s'en suit que dans un transfert de protons des acides du type BH dans des solvants différents ils gardent leur force (leur pK_A reste le même), tandis que pour les acides (HA^{-}) et (HA), leur force diminue dans un transfert à un autre solvant dont la constante dielectrique est plus faible. Par ra-

-pport à un transfert de l'eau dans un solvant avec une constante dielectrique plus faible cette relation peut-être représentée graphiquement de la façon suivante(1)



Ainsi dans les solvants avec des propriétés acides la basicité des protolytes augmente et dans les solvants basiques l'acidité des protolytes augmente. En changeant de solvant on peut donc faire varier les propriétés acido-basiques de ces protolytes. Ce fait est très important du point de vue d'un dosage analytique. Il offre des possibilités considérables pour l'amélioration des conditions d'un titrage en choisissant plus précisément le solvant comme milieu pour effectuer la réaction de ce titrage.

4 - Choix du solvant

Toute réaction analytique se produit après une mise en solution de la substance à doser. L'utilisation des milieux non-aqueux est une méthode récente et de plus en plus utilisée grâce à la théorie qui se développe de manière continue. Ainsi la

pratique analytique offre plusieurs solvants comme milieu convenable pour un titrage des acides. Par exemple les alcools comme le méthanol, l'éthanol ou les alcools en mélange avec de l'eau ou tout autre solvant conviennent pour des acides de $pK_A(H_2O)$ inférieur à sept (7). Pour les acides plus faibles ($7 < pK_A(H_2O) < 11$) le solvant proposé est le butanol tertiaire. Les autres substances de $pK_A(H_2O) > 11$ sont dissoutes dans des solvants tels que le diméthylsulfoxyde ou le diméthylformamide (1).

La prévision des conditions de titrage dans les solvants amphiprotiques (de constante diélectrique $\epsilon \approx 20$) peut se faire en considérant certains facteurs comme la concentration, la constante d'acidité du protolyte et la constante d'autoprotolyse du solvant. Le choix d'un solvant ne se fait ainsi qu'en connaissant en détails ses propriétés et ses effets.

II. PREVISION DES CONDITIONS D'UN TITRAGE PROTOLYTIQUE DANS LE SOLVANT MIXTE 80% DMSO-20% EAU

1. Courbe théorique de titrage

Chaque titrage acido-basique possède sa réaction d'échange de protons entre les deux couples réagissants (2)



La connaissance de l'évolution des concentrations des composés mis en jeu au cours de la réaction de titrage est importante pour prévoir les possibilités offertes à ce dosage. La représentation graphique: quantité (Y) de titrant ajouté ou degré d'avancement de la réaction en fonction du pH représente justement la courbe de titration de la réaction protolytique étudiée. Cette courbe permet (2)

_de déterminer la quaitativité de la réaction,

_de séparer plusieurs substances,

_de connaitre la précision du dosage,

_le repérage du point équivalent,

_de savoir quel produit sera suivit au cours du titrage.

Pour tracer la courbe d'un titrage protolytique il nécessaire de connaitre tous les équilibres acides-bases existants dans le système donné. Les courbes de titrages qui sont tracées sur la base des constantes d'équilibres avec des concentrations données à priori sont appelées courbes théoriques de titrage(2).

La partie équivalente de la courbe théorique de titrage est la partie la plus importante car c'est le moment où se réalise la réaction stoechiométrique de transfert de protons. C'est la partie de la courbe où pour une précision de 1% du dosage l'avancement (Y) de la réaction est entre les valeurs 99% et 101% (Y=0,99 à Y=1,01) et pour une précision de 0,1% elle est entre les valeurs 99,9% et 101,1%. La réaction est d'autant plus complète et la précision du dosage d'autant plus grande que la partie équivalente est plus longue. Cette longueur dépend de l'échelle d'acidité du solvant et des constantes d'acidités des protolytes réagissants(2).

2-Le solvant mixte 80% DMSO-20% EAU

Le diméthylsulfoxyde a aquis un intérêt croissant envers les moyens de titration des acides et des bases largement à cause de son excellente aptitude de dissoudre beaucoup de substances organiques et inorganiques. De plus l'étendue de son échelle de pH est de 33,3 unités et sa constante dielectrique est relativement élevée ($\epsilon=45,93$). La réaction d'autoprotolyse du DMSO comme solvant pur est:



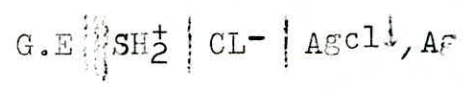
Du fait de certains inconvénients du diméthylsulfoxyde prit comme solvant pur (hygroscopie élevée, réponse très lente de l'électrode de verre, non reproductibilité des résultats) les études se tournées vers le comportement acido-basique du solvant mixte diméthylsulfoxyde-eau. L'étude approfondie de l'équilibre protolytique du solvant 80% DMSO-20% EAU a montrée qu'il possède les propriétés les plus intéressantes pour des buts analytiques (3-5)

- il a une constante diélectrique proche de celle de l'eau ($\epsilon=65$) et par conséquent la constante d'acidité des couples acides-bases ne changent pas trop lors d'un transfert de ces substances de l'eau dans le solvant mixte.

- son échelle de pH est de 18.40 unités possédant ainsi 4.40 unités de plus que l'eau (14 unités de pH). Toute cette échelle est couverte par des indicateurs colorés pour le repérage du point équivalent.

- il est le seul solvant amphiprotique qui est le plus basique que l'eau, ce qui assure une force relative des acides plus élevée dans ce solvant par rapport aux autres solvants.

- la cellule classique pour la détermination potentiométrique du pH dans l'eau



convient parfaitement pour le solvant mixte.

- les constantes d'acidités de plusieurs classes d'acides sont connus et la valeur de la diminution de leur force à un transfert de l'eau vers le solvant mixte est déterminée:

$$pK_A = pK_A(SH) - pK_A(H_2O)$$

- il est non hygroscopique, se prépare et se conserve facilement (3-5).

3. Courbe théorique de titrage d'un acide faible par une base forte dans le solvant 80% DMSO-20% EAU

L'acidité de l'huile usée étant faible son dosage convient par une base forte. Les équations servant à tracer cette courbe théorique dans le solvant mixte sont équivalentes à celle relatif dans une solution aqueuse. Soit (Y) le nombre de mole de titrant pour une mole de protolyte à doser. Suivant les valeurs de (Y) nous aurons différentes équations donnant le pH en fonction de la concentration des protolytes réagissants. Ces équations sont données dans le tableau ci-dessous:

$Y=0$	solution d'acide faible	$pH = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2}\log(1-Y).C$
$0 < Y < 1$	solution tampon	$pH = pK_A + \log \frac{Y.C}{(1-Y).C}$
$Y=1$	solution de base faible	$pH = \frac{1}{2}pK_{SH} + \frac{1}{2}pK_A + \frac{1}{2}\log C$
$Y > 1$	solution de base forte	$pH = pK_{SH} + \log(Y-1).C$

pK_A : constante d'acidité du protolyte à doser.

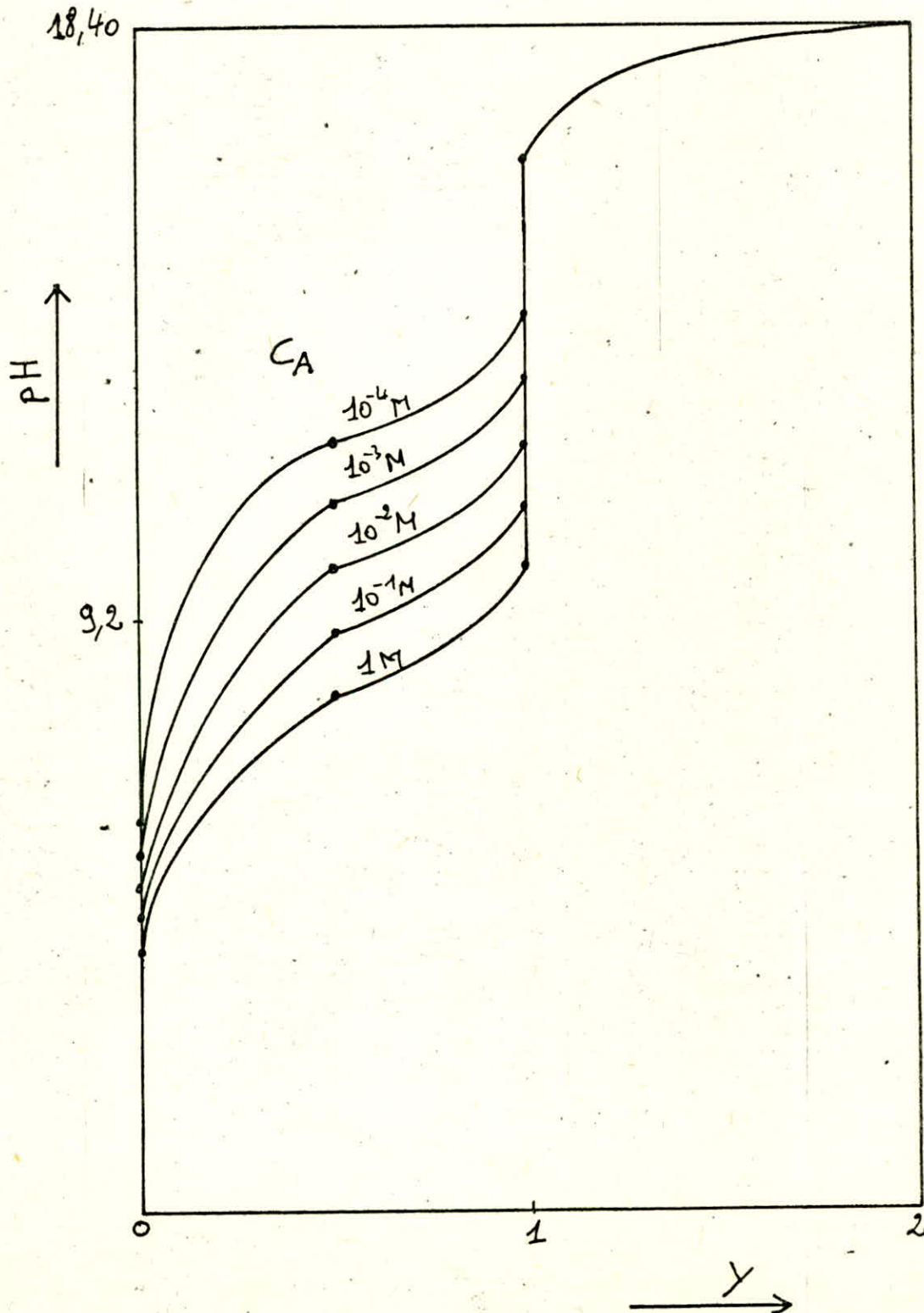
pK_{SH} : constante d'autoprotolyse du solvant envisagé.

C: concentration des solutions utilisées.

- courbes de titrages pour différentes concentrations

Comme exemple le protolyte prit est l'acide acétique de valeur de $pK_A(SH) = 8,02$. Le titrant est une base forte de concentration une fois molaire (1M). Pour des concentration de l'acide $C_A = 1M$ à $C_A = 10^{-4}$, la figure (1) montre qu'au grande dilutions la partie équivalente de la courbe rétricie. Le point équivalent sera ainsi moins facile à déterminer.

FIG(1)- Courbe théorique de titrage d'un acide faible ($pK_A=8,0$)
par une base forte dans le solvant mixte
80% DMF - 20% eau pour différentes concentrations.
(Ligne en pointillé titrage dans l'eau).



...courbes de titrages pour différents pK_A

La figure(2) montre aussi qu'en titrant des acides de plus en plus faible la partie équivalente devient moins longue (la concentration de la solution de base forte est toujours 1M)

Ces deux exemples montrent qu'à partir d'une certaine concentration et d'une certaine valeur de pK_A le titrage des acides faibles n'est plus possible. Toutefois la longueur de la partie équivalente dans le solvant mixte est assez élevé pour permettre un large choix de substances à doser.

_titrage dans l'eau et dans le solvant mixte:

La figure(3) concerne le titrage de l'acide acétique(1M) par une base forte(1M). Les valeurs de leur force dans l'eau et dans le solvant mixte 80% DMSO-20% EAU sont (3)

$$pK_A(H_2O)=4,76$$

$$pK_A(SH)=8,02$$

La figure montre la différence de longueur de la partie équivalente pour les deux solvants: elle est de 1,4 unités de pH.

Le point équivalent sera mieux déterminé dans le solvant organique que dans l'eau.

FIG(2) - Courbe théorique de titrage d'un acide faible quelconque ($pK_A = 5 \text{ à } 10$) par une base forte dans le solvant mixte 80% DMSO - 20% eau.

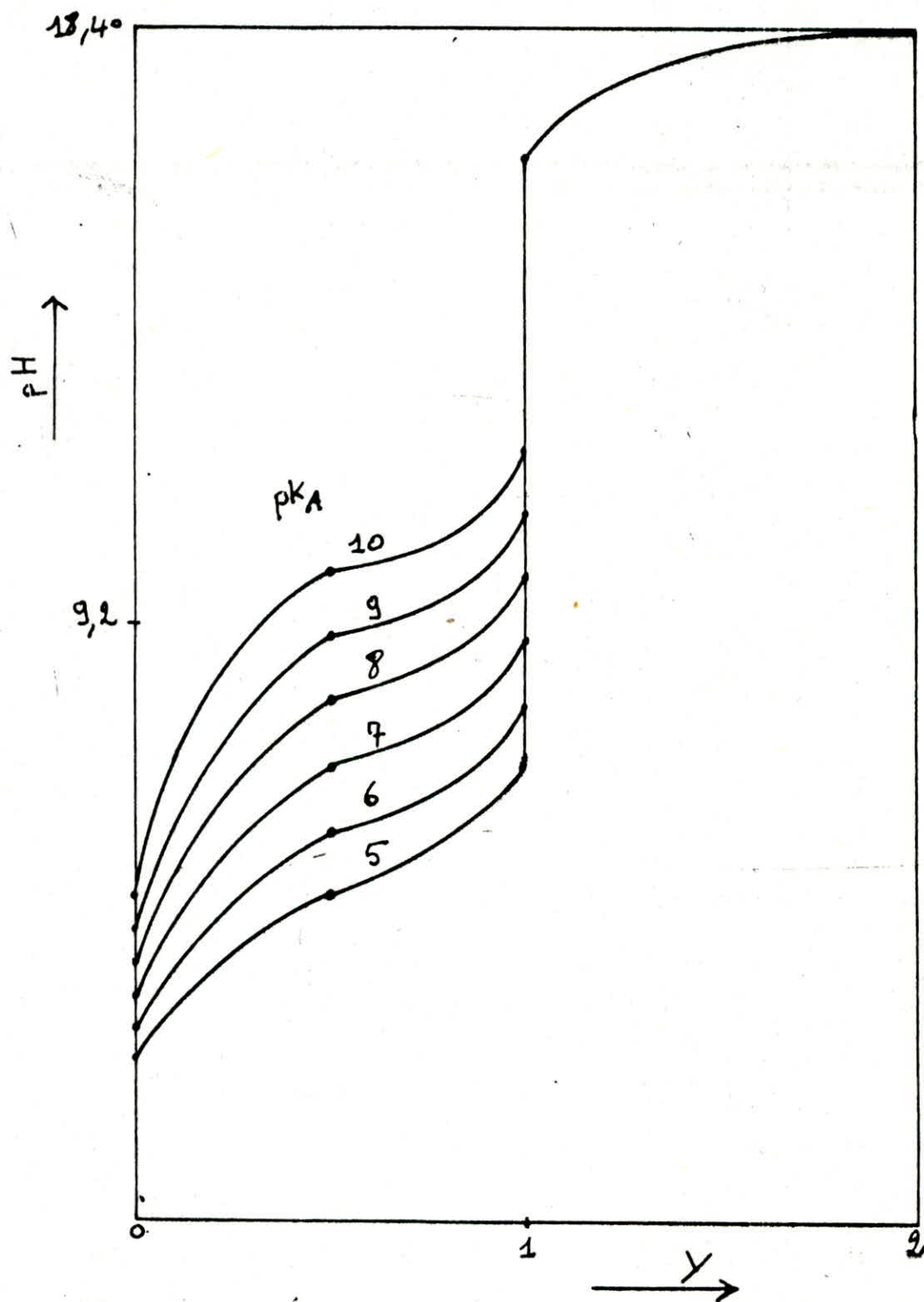
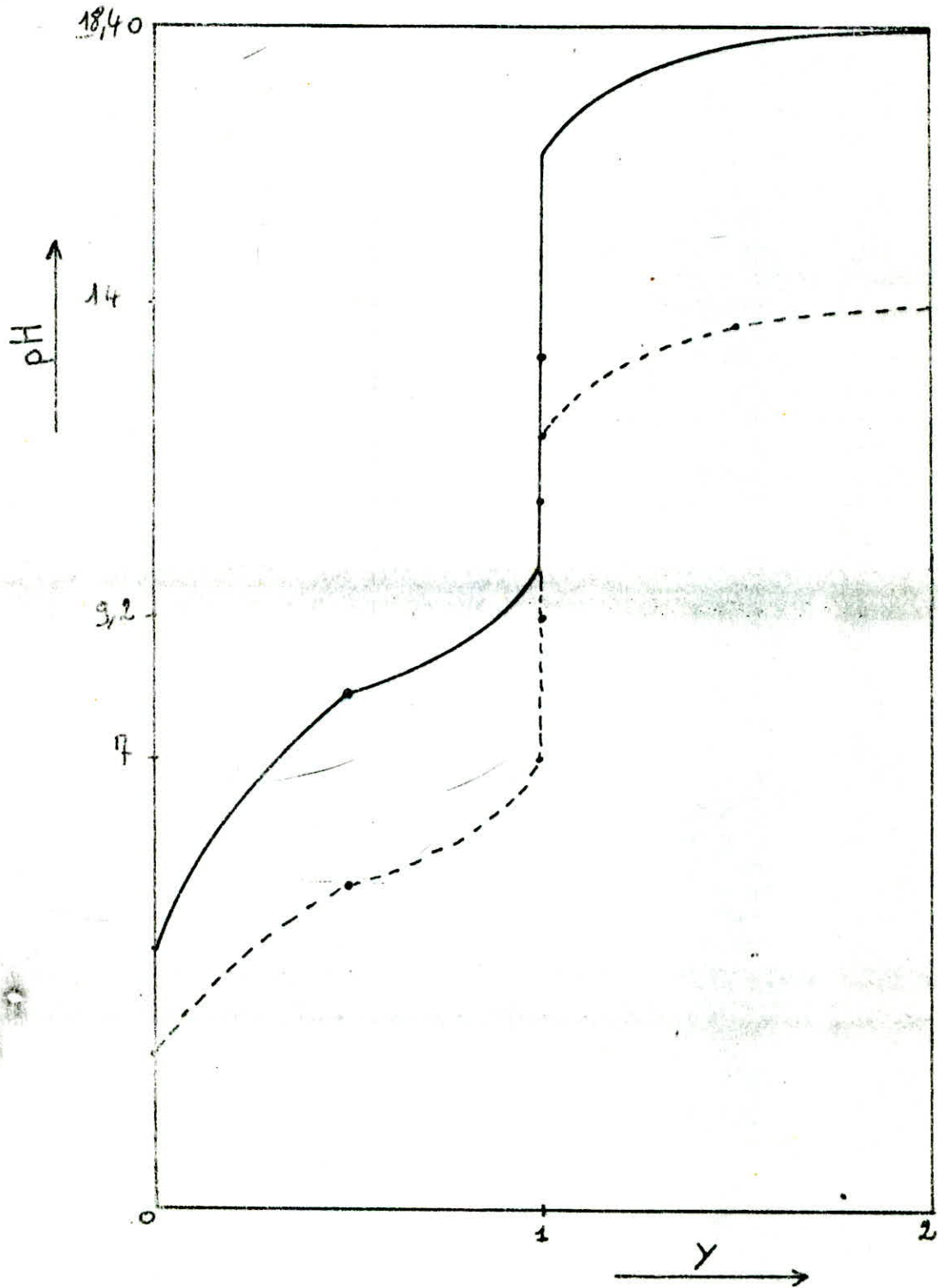


FIG (3). Courbe théorique de titrage d'un acide faible ($pK_A=4,8$) dans l'eau et dans le solvant 80% DMSO - 20% eau ($pK_A=8,0$) par une base forte



III-ACIDITE DES PRODUITS PETROLIERS

1-Origine de l'acidité des produits pétroliers

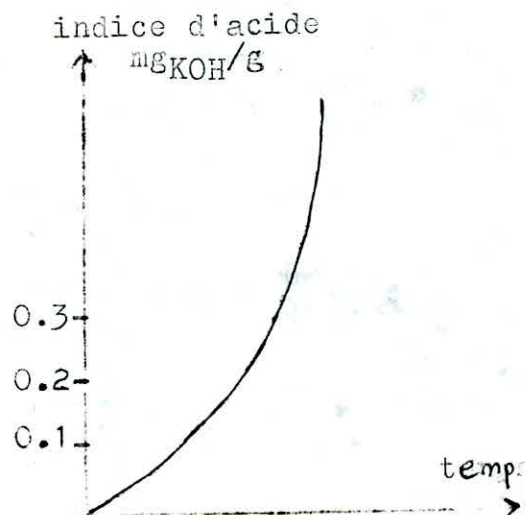
L'acidité du pétrole et des fractions pétrolières est due aux acides naphthéniques et organiques qui y sont présents. Parfois elle provient des acides sulfoniques et minéraux obtenus au cours du processus de purification des produits pétroliers et ce par l'utilisation de l'acide sulfurique comme agent purificateur. Les acides sulfoniques et les sels se dissolvent dans le produit pétrolier en augmentant son acidité. Ces acides sont de type (HA) tel que l'acide acétique, (H_2A) tel que l'acide sulfurique, (HA^-) tel que l'anion CH_3COO^- , (BH^+) tel que l'ion NH_4^+ (6) etc.

L'acidité ou l'indice d'acide est exprimée par la quantité de (KOH) en milligramme qui est nécessaire pour neutraliser complètement les acides soit dans (100g) soit dans (1g) d'échantillon (6).

2-Acidité de l'huile usée

La connaissance de l'indice d'acide des huiles industrielles est importante. L'acidité peut être dangereuse car l'huile acide peut attaquer plusieurs systèmes importants de l'installation.

Cette acidité évolue en fonction du temps et peut atteindre un seuil critique où les pièces mécaniques, qu'elle lubrifie, s'usent pouvant conduire ainsi à des conséquences graves (7).



évolution de l'acidité des huiles usées en fonction du temps

3. Méthodes de mesure de l'indice d'acide des huiles usées

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'indice d'acide de l'huile suivant le solvant utilisé:

— méthode correspondant à l'ASTM D665-58 avec comme solvant le toluène-isopropanol-eau et comme titrant une solution décimor-
male d'hydroxyde de potassium dans l'isopropanol.

— méthode utilisant le solvant alcool éthylique. Le titrant est une solution de KOH dans l'alcool-benzène. L'indicateur coloré est la phénolphtaleine (6).

— méthode récente utilisant le solvant 80% DMSO-20% EAU. Le titrant est une solution de KOH-DMSO (8).

La relation donnant l'indice d'acide (I_a) est:

$$I_a = \frac{V_{eq} \cdot N \cdot ME}{m}$$

I_a : exprimé en mg de KOH/g d'échantillon

V_{eq} : volume équivalent

N : normalité de la solution titrante

ME : masse équivalente du titrant KOH

m : masse de l'échantillon d'huile

Pour l'ASTM D665-58 il faut tenir compte de l'acidité du solvant. Le volume équivalent sera dans ce cas:

$$V_{eq} = A - A'$$

A : volume équivalent obtenu au cours de l'essai

A' : volume équivalent obtenu au cours de l'essai à blanc.

IV. LA METHODE POTENTIOMETRIQUE DE REPERAGE DU POINT EQUIVALENT

1. LA POTENTIOMETRIE

La potentiométrie consiste à mesurer, à intensité constante ou nulle, la différence de potentiel entre deux électrodes dont l'une est le plus souvent à un potentiel constant et connu. De cette façon on atteint le potentiel de la deuxième électrode(9)

Le potentiel d'une électrode à un courant dépend de la concentration de la substance électroactive dans la solution. Cette électrode porte le nom d'électrode indicatrice. L'autre avec un potentiel constant indépendant du milieu dans lequel il est plongé est l'électrode de référence(11).

La détermination du point équivalent constitue l'application la plus importante de la potentiométrie(12).

2. L'électrode de verre

La découverte de cette électrode et son étude systématique a permis son développement et son application pratique à la mesure de pH. On réalise une telle électrode à l'aide d'une mince membrane de verre séparant deux solutions de pH différent. La différence de potentiel qui s'établit par diffusion des ions(H^+) à travers la paroi de verre est utilisée comme une mesure de pH(10).

La nature du verre utilisé influe considérablement sur la réponse de l'électrode. L'épaisseur moyenne de la membrane est souvent de 0.01 à 0.03 mm. Celle-ci a une résistance très élevée (de 10 à 500 mégohms) qui augmente beaucoup quand on sèche l'électrode. Ainsi pour obtenir une bonne réponse les verres sont toujours maintenus dans une atmosphère humide (on conserve les électrodes de verre dans de l'eau ou dans une solution saline)(10).

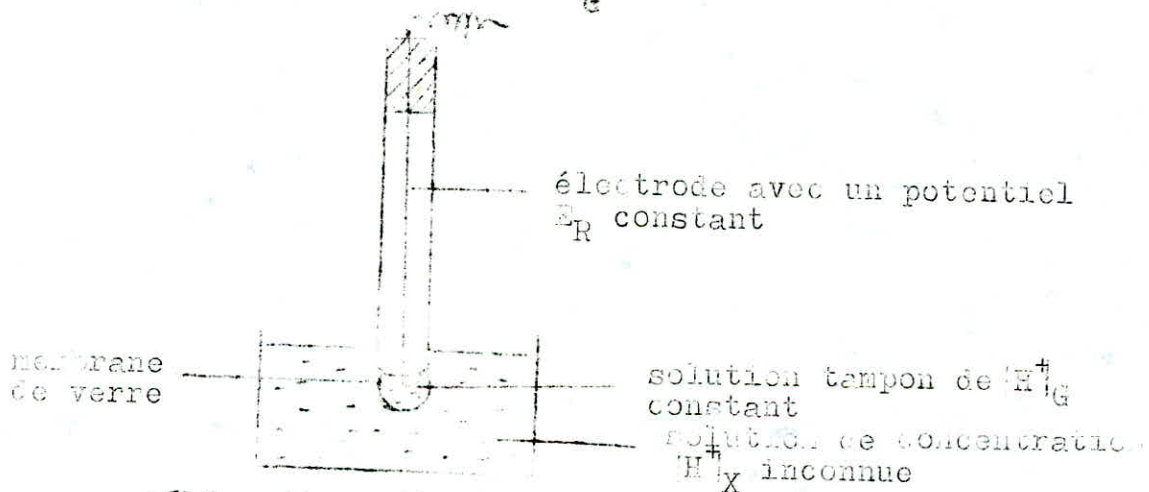
..potentiel de l'electrode de verre

Le pH étant une fonction de la concentration du proton (H^+) l'electrode indicatrice représente une électrode dont le potentiel dépend de cette concentration. Le potentiel d'une membrane est donné par(11)

$$E_G = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \cdot \frac{|A_1|}{|A_2|}$$

A_1 et A_2 sont les deux concentrations différentes pour un ion se trouvant des deux cotés de la membrane. Ce potentiel sera égale à :

$$E_G = E_R + 0.06 \log \cdot \frac{|H^+|_X}{|H^+|_G}$$



Δ Schéma d'une électrode de verre plongeant dans une solution.

Puisque les valeurs E_R et $|H^+|_G$ sont constant le potentiel de l'electrode s'ecrira (11)

$$E_G = E_G^\circ + 0.06 \text{pH} \quad E^\circ : \text{potentiel standard de l'electrode}$$

Comme électrode de référence on utilise soit l'electrode de calomel saturé soit l'electrode argent-chlorure d'argent avec un potentiel standard (E_{st}) constant dans la cellule. Le potentiel de

celle-ci sera égale à:

$$E = E_{st} - E_G = E_{ST} - E^{\circ} + 0.06 \text{pH.}$$

Les potentiels E_{st} et E_G° étant constant pour une cellule donnée alors on aura:

$$E = E^{\circ} + 0.06 \text{pH.}$$

le potentiel E° est nommé constante de la cellule. Celle ci est mesuré par rapport à un potentiel standard d'une solution tampon de pH connu avec précision:

$$E_{st} = E^{\circ} + 0.06 \text{pH}_{st} \quad (1)$$

(mesuré) (connu)

Le potentiel d'une solution(X)à tester sera:

$$E_X = E^{\circ} + 0.06 \text{pH}_X \quad (2)$$

En reliant (1) et (2) il vient finalement(11)

$$\text{pH}_X = \frac{E_X - E_{st} + 0.06 \text{pH}_{st}}{0.06}$$

3. Titrage potentiométrique

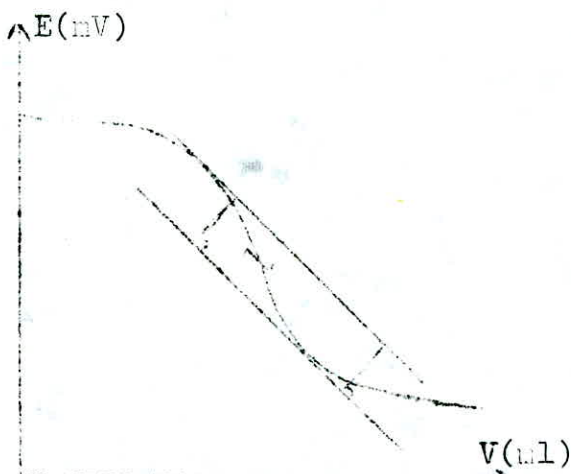
Un titrage potentiométrique comprend une ou plusieurs réactions indicatrices. Si celles-ci font intervenir le corps à doser ou le réactif, ou les produits de la réaction, le potentiel mesuré varie au cours du titrage et le point équivalent est indiqué par un point singulier de la courbe: potentiel en fonction de la quantité de réactif ajouté (12).

Le potentiel varie peu au cours du titrage, puis brusquement au voisinage du point équivalent. Dans la plupart des cas ce point est déterminé en appliquant une méthode graphique (12).

Il existe plusieurs méthodes graphique pour le repérage du

point équivalent. Parmi celles-ci on cite:

...la méthode des tangentes: on trace les tangentes à 45° aux paliers de la courbe expérimentale de titrage. Ensuite on trace deux perpendiculaires à ces (deux) tangentes, puis on joint ces perpendiculaires par leurs milieux par une droite. L'intersection de cette droite avec la courbe donne le point équivalent.



Courbe de titrage expérimentale, repérage du point équivalent.

...la méthode de Gran: elle consiste en une transformation de la courbe de titrage en deux droites se coupant ou non à l'axe des abscisses pour donner le volume équivalent à partir de fonctions mathématiques déterminées (6,11).

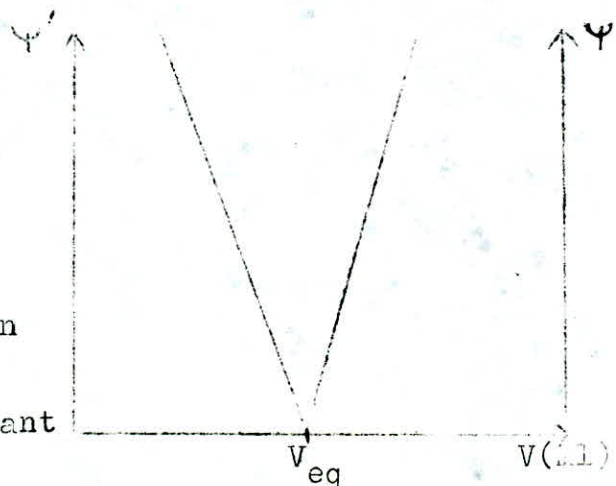
$$\Psi' = V_b \cdot 10^{+E/0.0596}$$

$$\Psi = V_t \cdot 10^{-E/0.0596}$$

E: potentiel de la solution à doser

V_b : volume base ou du titrant ajouté

V_t : volume totale (solvant + titrant ajouté)



Droites de GRAN pour le repérage du point équivalent.

..Avantages de la méthode potentiométrique:

La méthode potentiométrique de repérage du point(ou volume) équivalent dans un titrage acido-basique est avantageuse quand les réactions de ce titrage sont moins complète ou bien quand les indicateurs colorés ne sont pas disponibles ou ne conviennent pas(c'est-à-dire que la solution testé ne permet pas de visualiser le virage de l'indicateur coloré)(1;).

PARTIE
EXPERIMENTALE

I. Produits et solutions utilisés

1. Pour la méthode ASTM D665-58

Les produits utilisés sont des produits purs d'analyse:

- KOH en pastille
- Isopropanol
- Toluène
- M-Nitrophénol (poudre jaune)

Les solutions préparées sont:

- Le titrant: Nous dissolvons 1,5 g environ de pastille de KOH dans 250 ml d'isopropanol en chauffant. Nous laissons reposer 2 jours puis nous filtrons au travers d'un entonnoir en verre fritté.

- Le solvant: À 500 ml de toluène, nous ajoutons 495 ml d'alcool isopropylique et 5 ml d'eau distillée ensuite nous homogénéisons.

→ Solution mère tampon basique: Nous pesons 2,7g environ de m-nitrophénol que nous transférons dans une fiole jaugée de 100 ml. Nous y ajoutons 10 ml de propanol-2 puis une quantité égale à 50/N2 d'une solution alcoolique de KOH tout en agitant puis nous étendons jusqu'au trait de jauge avec de l'isopropanol. N2 est la normalité d'une solution de KOH préparé en pesant environ 1,2g de pastille de KOH dans 100 ml de propanol-2. Pour trouver la valeur de N2, nous avons fait un titrage direct (avec indicateur coloré). Nous avons trouvé une normalité $N_2 = 0,18$. La valeur de potentiel donnée par cette solution tampon est de -138 mV.

2 - Pour la méthode au solvant DMSO-eau

Les produits utilisés sont aussi des produits purs d'analyse:

- Hcl titrisol 0,1N
- KOH titrisol 1N
- Diméthylsulfoxide

Les solutions préparées sont:

- Solution aqueuse d'Hcl 0,1N
- Solution aqueuse de KOH 0,1N: Nous diluons 10 fois 100 ml de solution de KOH 1N dans une fiole jaugée de un litre.

- Les titrants:

- Solution d'Hcl 0,01N préparée dans le DMSO: Nous diluons 10 fois 50ml d'Hcl 0,1N aqueux dans une fiole jaugée de 500ml.

- Solution de KOH 0,01N préparée dans le DMSO: Nous diluons 10 fois 100 ml de KOH 0,1N aqueux dans une fiole jaugée de un litre.

- Solution de KOH 0,1N dans le DMSO: Nous diluons 10 fois 25ml de KOH 1N aqueux dans une fiole jaugée de 250ml.

- Le solvant: Dans une fiole d'un litre, nous versons 200 ml d'eau distillée et 800ml de diméthylsulfoxide puis nous homogénéisons la solution.

N.B: L'eau utilisée est une eau distillée et bouillie pour éliminer le gaz CO₂.

II - APPAREILLAGE

La mesure du potentiel est faite avec le pH-mètre-millivoltmètre Tacussel de type U9N avec une précision de $\pm 0,5\text{mV}$ et des électrodes Tacussel_électrode de verre-électrode chlorure d'argent combinées.

La mesure du volume est faite avec une burette de précision égale à $\pm 0.01\text{ mL}$. Les solutions sont agitées avec l'agitateur électromagnétique (voir schéma de l'appareillage).

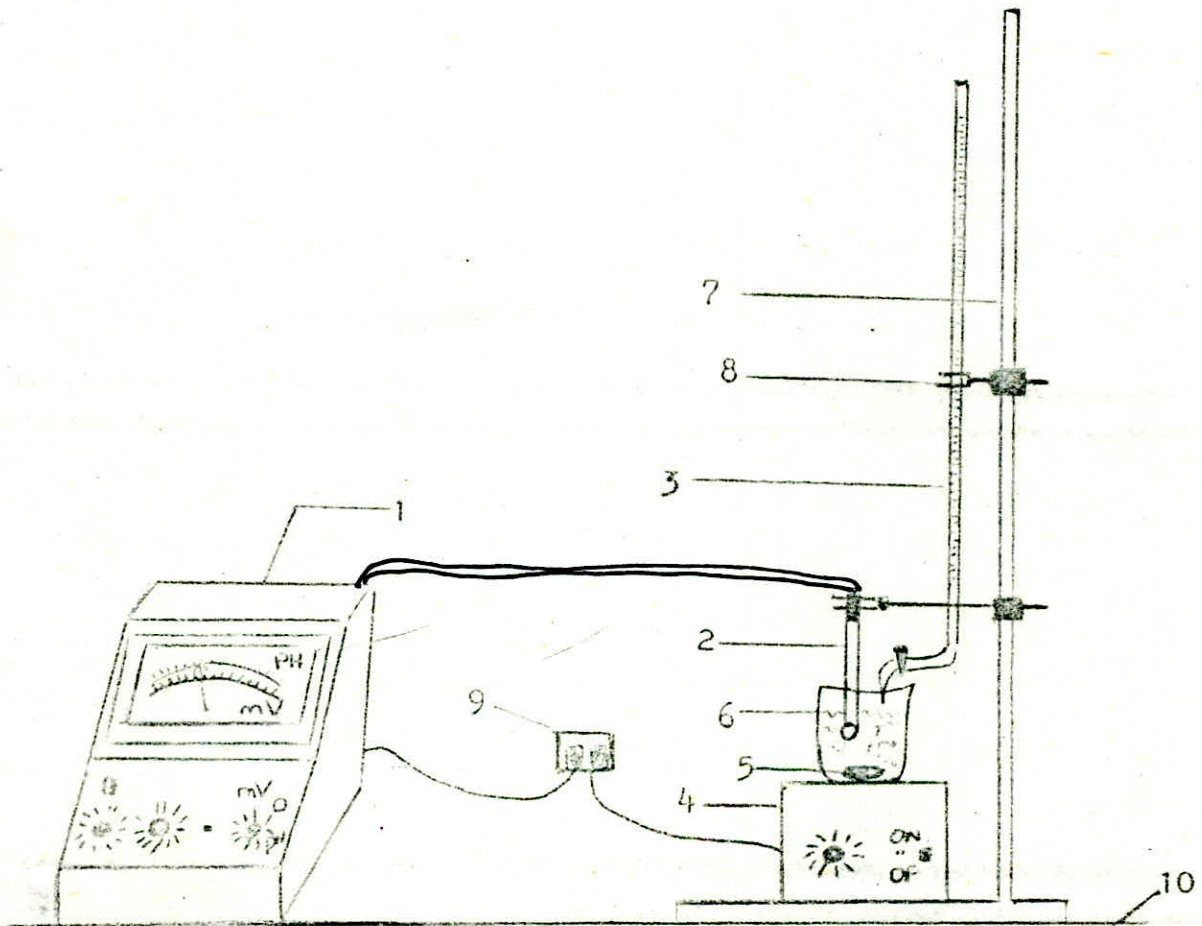
III - Standardisation des titrants et échelle des solvants

Les solutions préparées à partir des titrisols ne sont pas étalonnées car la précision de la normalité de ceux-ci est de $\pm 0,001\text{ N}$. La seule solution que nous avons standardisé est la solution de KOH $0,1\text{N}$ dans le propanol-2 étalonné potentiométriquement par HCl $0,1\text{N}$ aqueux. Les résultats de ce titrage sont donnés dans le tableau (1_0) et la courbe correspondante $E=f(V)$ figure (4). Le volume équivalent trouvé par la méthode des tangentes est de $9,10\text{ ml}$ et la normalité précise de la solution de $0,0091\text{N}$.

De la courbe figure (4) nous déduisons l'échelle du solvant (isopropanol) et qui est égale à 540 mV . Ceci pour une concentration $0,1\text{M}$. Pour une concentration 1M , nous ajoutons 60 mV pour le côté basique et 60 mV pour le côté acide ce qui nous donne une échelle égale à 660 mV .

Le titrage de la solution HCl $0,01\text{N}$ dans le DMSO par KOH $0,01\text{N}$ dans le DMSO (tableau "1" et courbe figure (5)) a donné une échelle du solvant DMSO égale à 604 mV . Ceci pour une concentration 10^{-2}M . Pour une concentration 1M , nous ajoutons 240 mV . L'échelle du DMSO devient égale à 844 mV .

SCHEMA DE L'APPAREILLAGE UTILISE AU COURS DU TITRAGE
DES ACIDES DANS LES HUILES USEES.



Légende

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| 1- pH-mètre millivoltmètre | 6- b cher de 100 ou 250ml |
| 2- électrode de verre | 7- statif |
| 3- burette de 25 ml | 8- noix |
| 4- moteur de l'agitateur magnétique | 9- alimentation secteur |
| 5- barreau magnétique | 10- support |

Tableau I.C: potentiel en fonction du volume de l'essai de standardisation de la solution KOH-ISOPROPANOL par HCL aqueux 0.1N

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-248	8.0	-216
0.5	-246	9.0	-50
1.0	-246	10	+274
2.0	-246	11	+278
2.7	-244	12	+284
4.0	-242	13	+286
5.0	-236	14	+289
6.0	-234	15	+292
7.0	-224	16	+292

Tableau "1": résultats du titrage de la solution d'HCL-DMSO(0.01F) par KOH-DMSO(0.01); potentiel en fonction du volume d'acide ajouté.

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	+182	25.0	+124
0.6	+182	25.7	-10
2.0	+184	26.0	-90
3.0	+184	26.4	-158
4.5	+182	26.6	-182
5.0	+182	28.0	-308
6.0	+181	29.0	-382
8.0	+180	30.0	-392
10.0	+178	34.0	-404
12.0	+174	37.0	-408
15.0	+170	40.0	-418
19.0	+162	42.0	-420
20.0	+158	45.0	-422
22.0	+150	48.0	"
27.0	+145	50.0	"
24.0	+138		

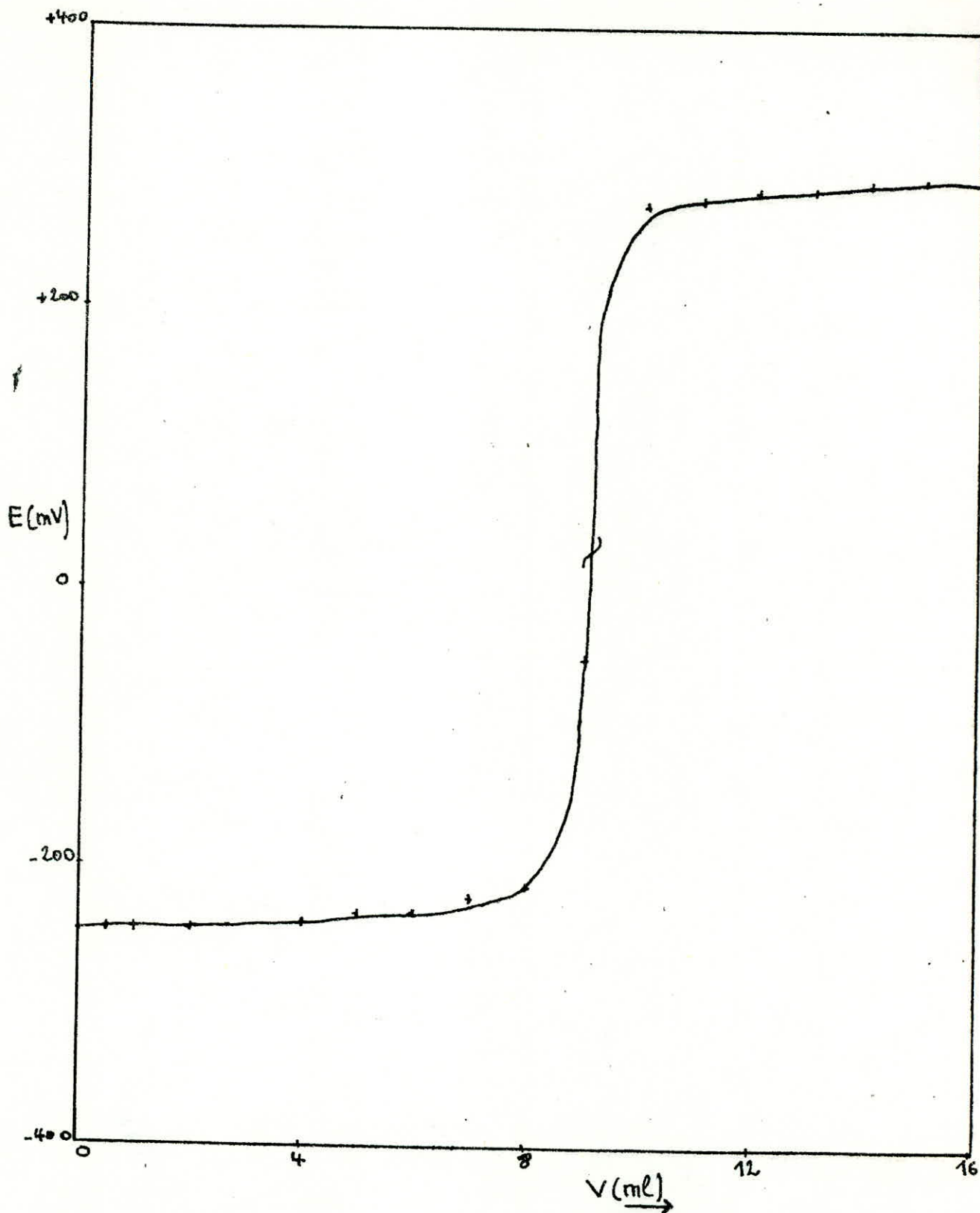


Fig (4) - standardisation de la solution de KOH-isopropanol par la solution d'HCl aqueux (0,1 N)

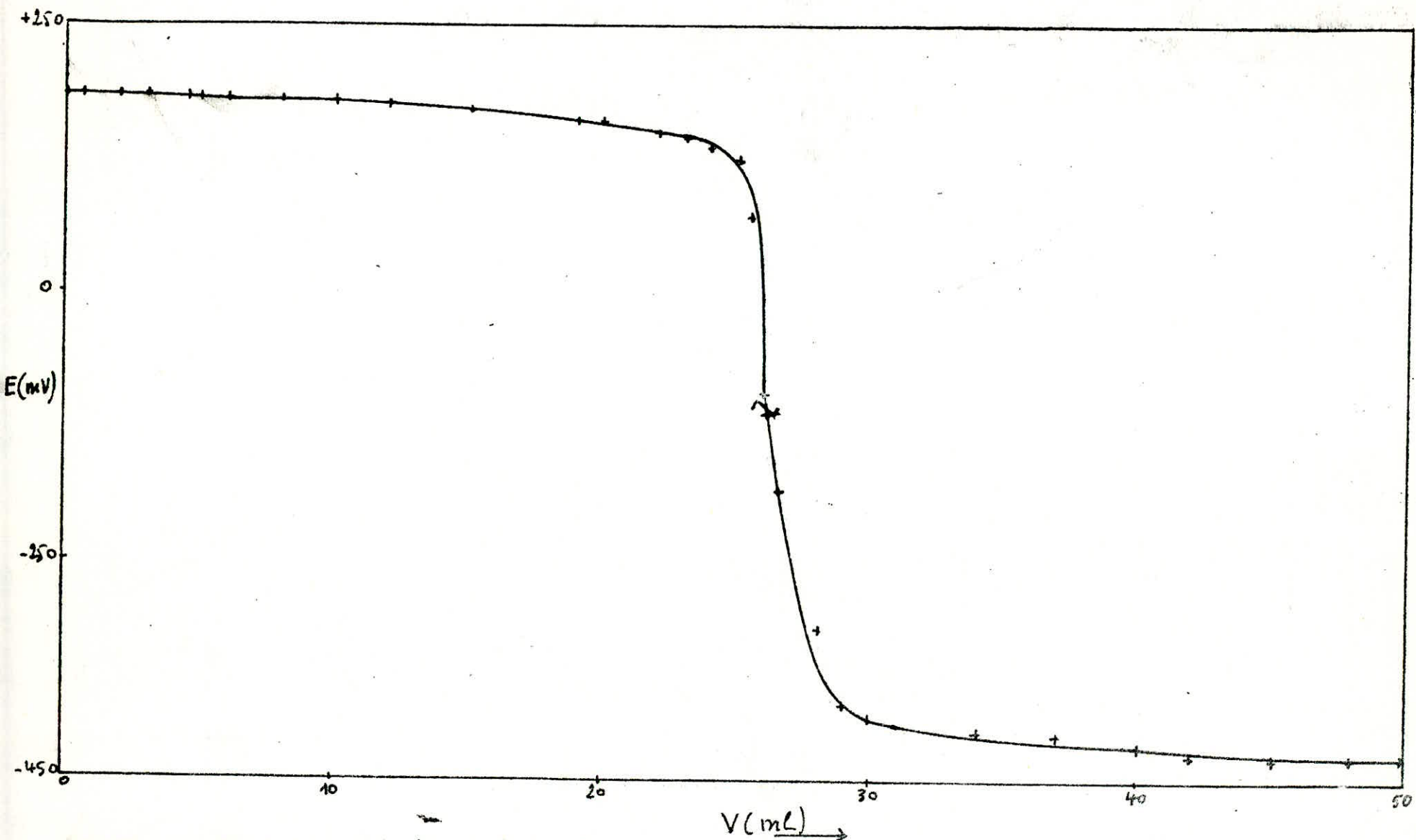


Fig (5) - courbe de titrage de l'acide fort HCl-DMSO (0,01N) par la base forte KOH-DMSO (0,01N)

IV - Précision des résultats

La précision des résultats est calculée par des méthodes statistiques.

Limites de confiance d'un résultat individuel x_i :

$$\bar{x} - s.t \leq x_i \leq \bar{x} + s.t$$
$$s: \text{écart-type avec } s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

n : nombre de mesures

\bar{x} : valeur moyenne de x_i

t : coefficient, $t = f(n, P\%)$

Limites de confiance sur la moyenne \bar{x} :

$$\bar{x} - sm.t \leq \bar{x} \leq \bar{x} + sm.t$$
$$sm - \text{écart-type moyen, } sm = s/\sqrt{n}$$

L'incertitude relative ou précision des résultats est calculée par : $\frac{sm.t}{\bar{x}} \cdot 100$

Pour nos calculs \bar{x} est l'indice d'acide moyen \bar{I}_a . Les valeurs du coefficient t à 95% de probabilité sont prises du tableau (B). Les calculs pratiques de \bar{I}_a et s sont établis à l'aide du mode statistique de la calculatrice.

Les erreurs grossières de certains résultats sont rejetées en appliquant le test T. Nous calculons la valeur T_{xi} d'un résultat individuel par: $T_{xi} = (x_i - \bar{x}) / s$.

Si la valeur T_{xi} est inférieure à $T(n, 95\%P)$ donné par les tables, le résultat n'est pas une erreur grossière et il n'est pas rejeté. Les valeurs $T(n, 95\%P)$ sont prises du tableau (A).

Tableau(A) : valeurs du coefficient T(n,95%P)

n	3	4	5	6	7	8	9	10
T	1.41	1.69	1.87	2.00	2.09	2.17	2.24	2.29

Tableau(B) :valeurs du coefficient t(n,95%)

n-1	1	2	3	4	5	6	10	20	∞
t	12.7	4.3	3.2	2.8	2.6	2.5	2.2	2.1	1.96

V - Quelques indications sur la méthode de travail

L'huile usée utilisée dans ce travail est l'huile NAPHTELIA SAE 50 vidangée d'un moteur d'une voiture de marque Volkswagen.

Tout au long de cette étude, nous chauffons modérément l'huile avec agitation avant de faire les pesées. La prise d'essai mise avec le solvant est agitée mécaniquement avant chaque titrage, pendant 5 à 10 minutes pour permettre une plus grande dissolution de l'échantillon.

En ce qui concerne l'électrode de verre, nous lavons celle-ci, après chaque expérience, avec de l'eau savonneuse puis nous rinçons avec de l'eau distillée et essuyons à l'aide de papier filtre propre. Avant d'effectuer un autre titrage nous laissons l'électrode plongée pendant quelques minutes dans de l'eau distillée ou dans une solution aqueuse d'HCl 0,1N.

Pour tous les essais de titrage effectués, l'allure des courbes $E=f(V)$ est toujours la même, c'est pourquoi nous n'avons sélectionné qu'une seule courbe pour chaque série d'expériences et sa droite de Gran (*) correspondante.

Nous avons calculé et tracé uniquement la branche basique (*) de la fonction de Gran, car c'est elle qui nous donne le volume équivalent pour déterminer l'indice d'acide total.

VI. Titrage de l'huile usée par la méthode ASTM D665-58

.nombre d'essais: 5

.masse échantillon: 10g environ

.solution titrante: KOH 0.091N dans l'isopropanol

.volume solvant: 62.5 ml

.volume équivalent de l'essai à blanc: $A' = 1.80$ ml obtenu pour 40ml de solvant. Pour un volume de 62.5ml nous avons:

$$A' = 1.80 \cdot \frac{62.5}{40} = 2.80 \text{ml}$$

.valeurs du potentiel en fonction du volume de titrant ajouté: tableaux(1.2) à (1.5)

.coube representative: figure(6) correspondante au tableau(1.2)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant:

prise d'essai (g)	A (ml)	$V_{eq} = A - A'$ (ml)	I_a (mgKOH/g)
10.015	5.78	2.98	1.52
10.020	6.02	3.22	1.64
10.011	6.30	3.50	1.78
9.952	5.86	3.06	1.57
9.997	5.55	2.75	1.40

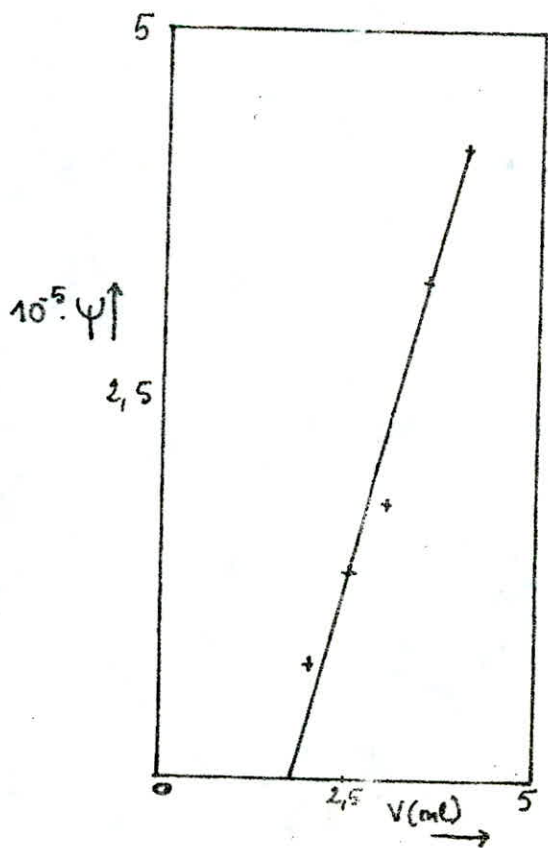
indice d'acide moyen $\bar{I}_a = 1.58$ mgKOH/g

precision: 11.0%

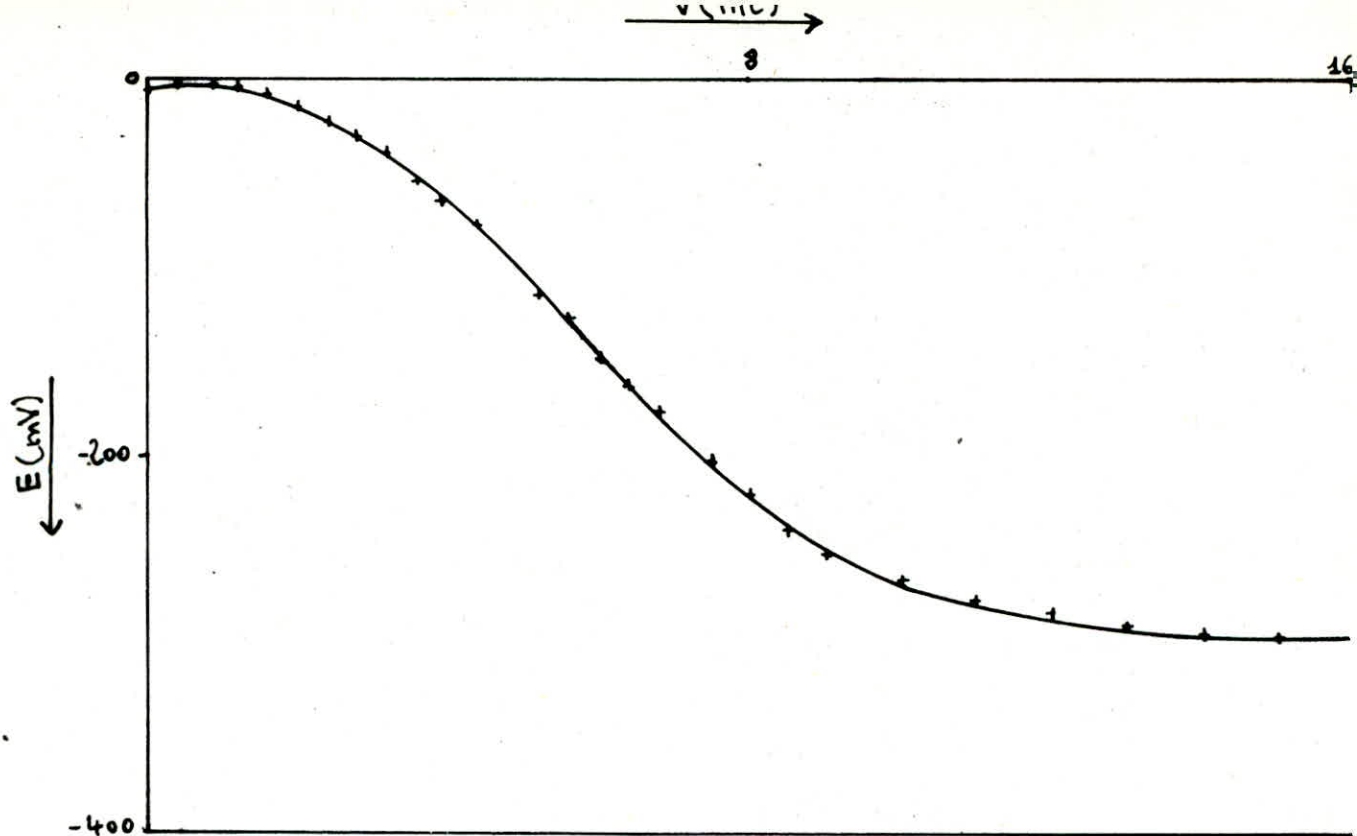
I_a (mgKOH/g) = 1.58 \pm 0.11

tableau 1.1 : potentiel en fonction du volume de titrage à blanc du solvant mélangé toluène-isopropanol-eau par KOH -isopropanol 0,1N et fonction de Gran correspondante.

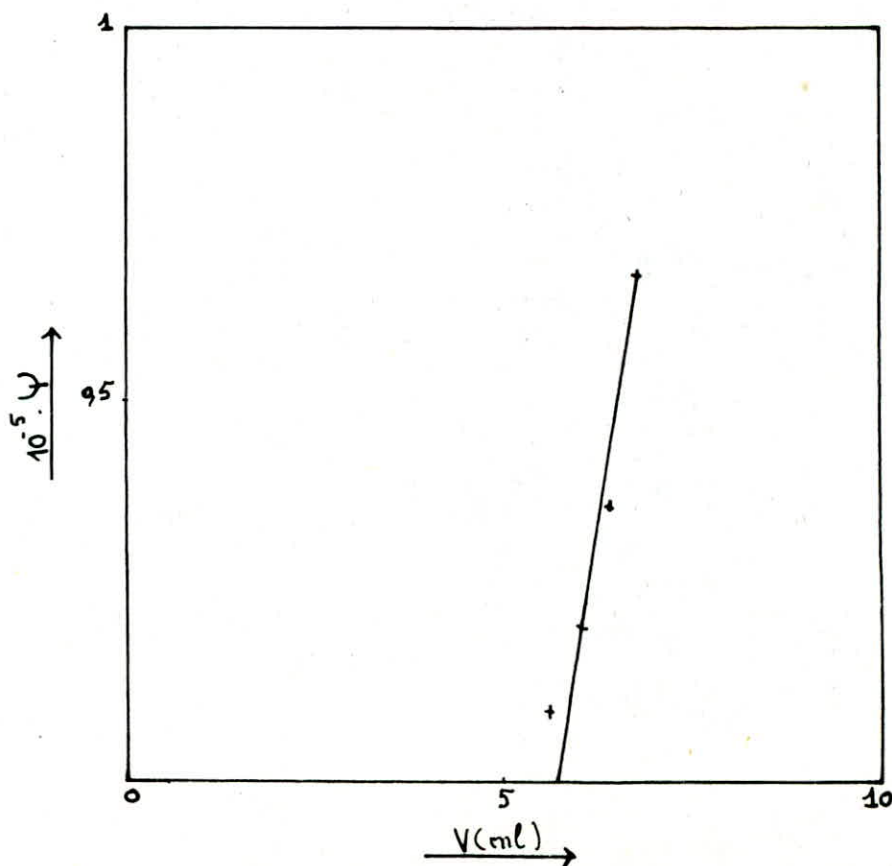
V(ml)	E(mV)	$10^5 \psi$	V(ml)	E(mV)	$10^5 \psi$
0	-58		3,5	-230	3,30
0,5	-108		4,0	-237	4,20
1,0	-154		4,5	-246	
1,5	-184		5,0	-254	
2,0	-194	1,75	6,0	-260	
2,5	-208	1,36	7,0	-272	
3,0	-216	1,81	8,0	-280	



Droite de Gran correspondante à l'essai à blanc du solvant toluène-isopropanol-eau.



Fig(6)- courbe de titrage de l'huile usée dans le solvant mixte toluène-isopropanol-eau par KOH-isopropanol (0,1N)



Droite de GRAN correspondant à la courbe de la figure (6)

Tableau(1.2): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-ISOPROPANOL 0.091N ajouté dans le solvant toluène-isopropanol-eau, masse d'échantillon d'huile usée m=9.952g

V(ml)	0.00	0.40	0.85	1.20	1.60	2.00	2.40	2.80	3.20
E(mV)	-5	-2	-2	-4	-8	-14	-22	-28.5	-38
V(ml)	3.60	3.90	4.40	4.80	5.20	5.60	6.05	6.40	6.80
E(mV)	-54	-64	-76	-95	-113	-126	-148	-162	-178
$10^{-5} \cdot V$						0.09	0.20	0.36	0.67
V(ml)	7.50	8.00	8.50	9.00	9.50	10.0	11.0	12.0	13.0
E(mV)	-202	-220	-238	-252	-260	-266	-275	-282	-290
V(ml)	14.0	15.0	16.0	—	—	—	—	—	—
E(mV)	-294	-296	-296	—	—	—	—	—	—

Tableau(1.3): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-ISOPROPANOL 0.091N dans le solvant toluène-isopropanol-eau, m=10.011g

V(ml)	0.00	0.40	0.80	1.20	1.55	2.00	2.40	3.25
E(mV)	+16	+34	+34	+28	+18	+8	-4	-11
V(ml)	3.60	4.00	4.40	4.80	5.20	5.60	6.00	6.40
E(mV)	-38	-46	-64	-64	-94	-112	-130	-146
V(ml)	6.80	7.50	8.00	9.00	9.50	10.0	11.0	12.0
E(mV)	-150	-192	-214	-226	-246	-254	-264	-272
V(ml)	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0	—	—
E(mV)	-278	-282	-288	-292	-294	-294	—	—

Tableau(1.4): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-ISOPROPANOL 0.091N dans le solvant toluène-isopropanol-eau, m=10.200g

V(ml)	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00	2.40	2.80
E(mV)	+7	+6	+4	+4	-4	-10	-19	-28
V(ml)	3.20	4.00	4.40	4.80	5.20	5.60	6.00	6.40
E(mV)	-38	-48	-62	-72	-86	-102	-118	-156
V(ml)	6.80	7.20	7.60	8.00	8.50	9.00	9.50	10.0
E(mV)	-176	-190	-204	-218	-234	-244	-252	-258
V(ml)	10.5	11.2	12.0	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0
E(mV)	-265	-274	-284	-288	-294	-298	-303	-308
V(ml)	18.0	19.0	20.0	—	—	—	—	—
E(mV)	-314	-316	-317	—	—	—	—	—

Tableau(1.5): potentiel en fonction du volume de PFOH-ISOPRO-
FANCL 0.091N dans le solvant toluène-isopropanol-
eau, m=9.997g

V(ml)	0.00	0.40	0.60	0.80	1.15	1.40	1.80	2.00
E(mV)	+18	+28	+34	+34	+28	+14	+6	-2
V(ml)	2.20	2.60	3.00	3.40	3.90	4.20	4.60	5.00
E(mV)	-10	-22	-34	-48	-64	-78	-96	-116
V(ml)	5.40	5.80	6.20	6.60	7.00	7.50	8.00	8.50
E(mV)	-138	-156	-172	-190	-208	-230	-242	-252
V(ml)	9.00	9.50	10.03	11.0	12.0	13.0	14.0	15.05
E(mV)	-258	-264	-270	-278	-284	-288	-294	-294

Tableau(1.6): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-
ISOPROFANCL 0.09091N dans le solvant toluène-iso-
-propanol-eau, m=10.015g

V(ml)	0.00	0.40	0.80	1.20	1.50	2.00	2.40	2.80
E(mV)	-2	-2	-2	-4	-8	-12	-20	-28
V(ml)	3.20	3.60	4.00	4.40	4.80	5.20	5.60	6.00
E(mV)	-38	-50	-64	-78	-96	-114	-134	-150
V(ml)	6.40	6.80	7.20	7.60	7.90	8.40	8.8	9.20
E(mV)	-164	-182	-202	-214	-226	-242	-248	-258
V(ml)	9.60	9.60	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0	13.0
E(mV)	-268	-268	-270	-274	-278	-282	-286	-292
V(ml)	14.05	15.0	—	—	—	—	—	—
E(mV)	-296	-297	—	—	—	—	—	—

VII. Titrage de l'huile usée dans le solvant 80%DMSO-20%EAU

1. Essais sur 5g d'échantillon

.volume solvant: 40ml

.solution titrante: KOH 0.01N dans le DMSO

.nombre d'essais: 7

.résultats des essais, potentiel en fonction du volume de titrant ajouté: tableaux (4.0) à (4.6)

.courbe représentative: figure(9) correspondant au tableau(4.0)

Les résultats obtenus sont:

prise d'essai (g)	V_{eq} (ml)	I_a (mgKOH/g)
4.995	5.82	0.65
4.965	8.20	0.92
5.046	5.65	0.63
5.000	5.20	0.58
5.035	12.56	1.40
5.087	7.70	0.85
5.031	14.55	1.62

$$\bar{I}_a = 0.95 \text{ mg KOH/g}$$

precision: 39.0%

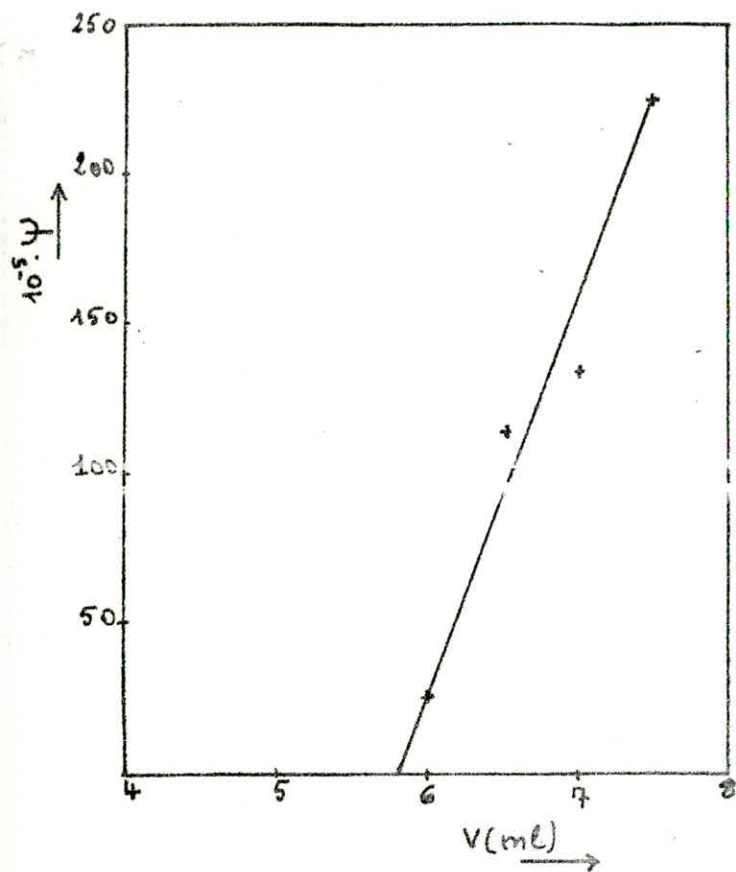
$$I_a(\text{mgKOH/g}) = 0.95 \pm 0.39$$

La précision de ce titrage étant faible, nous avons fait des essais pour trouver des ^{conditions} optimales de dosage en variant certains paramètres:

..masse échantillon

.volume solvant constant: 40 ml

.titrant: KOH 0.01N



Droite de Gran correspondante à la courbe de la figure (9)

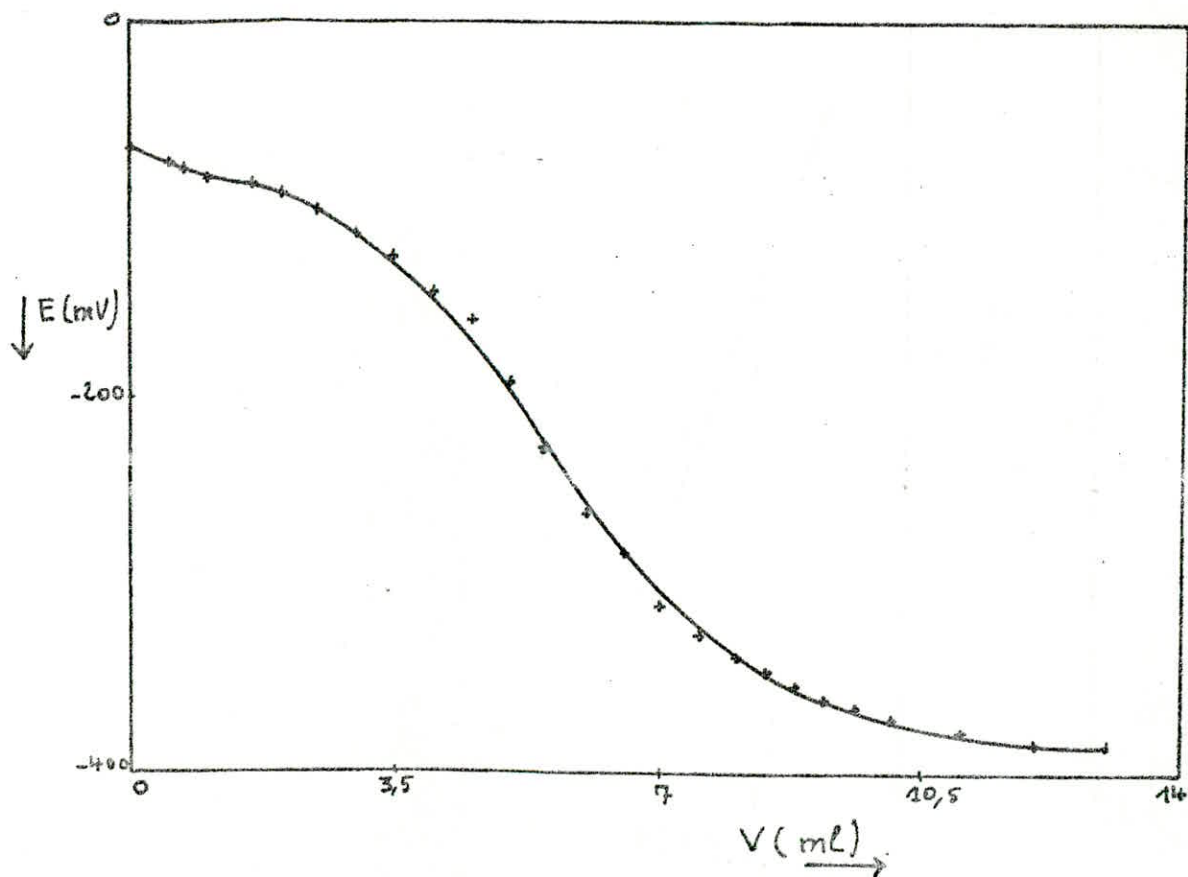


Fig (9) - courbe de titrage des acides dans l'huile usée dans le solvant mixte 80% DMSO - 20% EAU par KOH - DMSO (0,03N)

Les tableaux (4.0) à (4.7) représentent les résultats du potentiel en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N dans 40ml du solvant 8% DMSO-20% EAU pour 5g d'échantillon d'huile usée

Tableau(4.0); m=4.995g

V(ml)	E(mV)	$10^{-5} \cdot V$
0.0	-65	
0.5	-75	
1.0	-82	
1.6	-86	
2.0	-91	
2.5	-100	
3.02	-112	
3.5	-124	
4.0	-143	
5.0	-192	
5.5	-227	
6.0	-262	25.07
6.51	-292	114.29
7.0	-312	135.0
7.5	-325	309.2
8.0	-338	
8.4	-346	
8.8	-354	
9.2	-361	
9.6	-366	
10.1	-372	
11.0	-378	
12.0	-384	
13.0	-385	

Tableau(4.1); m=5.087g

V(ml)	E(mV)
0.0	-58
0.2	-56
0.4	-58
0.8	-72
1.0	-75
1.2	-76
1.4	-81
2.0	-88
2.6	-98
3.0	-105
3.6	-118
4.0	-126
4.6	-142
5.0	-158
5.6	-182
6.01	-204
6.6	-240
7.0	-268
8.0	-322
9.0	-356
10.0	-375
11.0	-382
12.0	-386
13.0	-390
14.0	-392
15.0	"

Tableau(4.2); m=4.965g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E5Mv)
0.0	-62	6.8	-234
0.4	56	7.0	-238
0.8	66	7.2	-242
1.0	72	7.4	-248
1.4	80	8.02	-272
1.8	84	8.2	-282
1.8	84	9.0	-312
2.0	88	10.0	-342
2.0	88	11.0	-362
2.6	98	12.0	-372
3.0	107	13.5	-380
3.6	120	14.0	-382
4.0	133	15.0	-385
5.0	168		
6.0	205		

Tableau(4.3); m=5.000g

V(ml)	E(mV)
0.0	-40
0.4	"
0.6	-42
0.8	-52
1.0	-62
1.4	-76
1.6	-82
1.8	-90
2.0	-98
2.4	-112
2.8	-132
3.0	-145
3.6	-172
4.0	-195
4.4	-230
4.6	-252
5.0	-284
5.2	-305
5.4	-312
6.0	-346
7.0	-368
8.0	-375
9.0	-380
10.0	-382
12.0	-382

Tableau(4.4); m=5.046g

V(ml)	E(mV)
0.0	-42
0.2	-55
0.6	-68
1.0	-72
1.4	-82
1.8	-90
2.0	-97
2.4	-112
2.4	-125
2.8	-140
3.0	-152
3.6	-178
4.0	-198
5.0	-260
5.4	-282
5.6	-294
5.8	-304
6.0	-312
6.2	-320
7.0	-342
8.0	-352
9.0	-360
10.0	-362
12.0	-366

Tableau(4.5); m=5.031g

V(ml)	E(mV)
0.0	-65
0.2	-62
0.8	-62
1.0	-65
1.3	-68
1.6	-70
1.8	-72
2.0	-74
3.0	-84
4.0	-96
5.0	-106
6.0	-118
7.0	-130
8.2	-155
9.0	-172
10.2	-194
11.0	-208
12.0	-220
13.0	-230
14.0	-262
15.0	-298
16.0	-318
17.0	-348
18.0	-349

Tableau(4.6); m=5.035g

V(ml)	E(mV)
0.0	-62
0.4	-82
1.0	-86
1.4	-88
2.0	-96
3.0	-105
4.0	-124
5.0	-138
6.0	-152
7.0	-164
8.0	-174
9.0	-179
10.0	-190
11.0	-208
12.0	-228
13.0	-254
13.5	-270
14.0	-283
14.5	-292
15.0	-302
16.0	-312
-	-

.valeurs potentiel en fonction du volume de titrant ajouté:
tableaux (2.0) à (2.3)

.courbe representative: figure(7) se rapportant au tableau(2.0)

Les résultats obtenus sont:

prise d'essai (g)	V _{eq} (ml)	Ia (mgKOH/g)
2.060	5.50	1.50
3.020	7.65	1.42
4.050	7.45	1.03
5.027	8.25	0.92

Nous voyons que quand la masse augmente l'indice d'acide diminue. Ceci est du à ce que le volume pris de solvant ne suffit pas à dissoudre tout l'acide contenu dans l'huile.

..volume solvant

.masse échantillon constante: 2g environ

.titrant: KOH 0.01N dans le DMSO

.valeurs potentiel en fonction du volume titrant: tableau(3.0)
à (3.4)

.courbe representative: figure(8) se rapportant au tabl.(3.0)

Les résultats obtenus sont:

prise d'essai (g)	Volume solvant (ml)	V _{eq} (ml)	Ia (mgKOH/g)
2.009	40	3.20	0.89
2.004	50	4.05	1.12
2.010	60	6.42	1.78
2.040	70	7.85	2.16
1.993	80	5.70	1.60

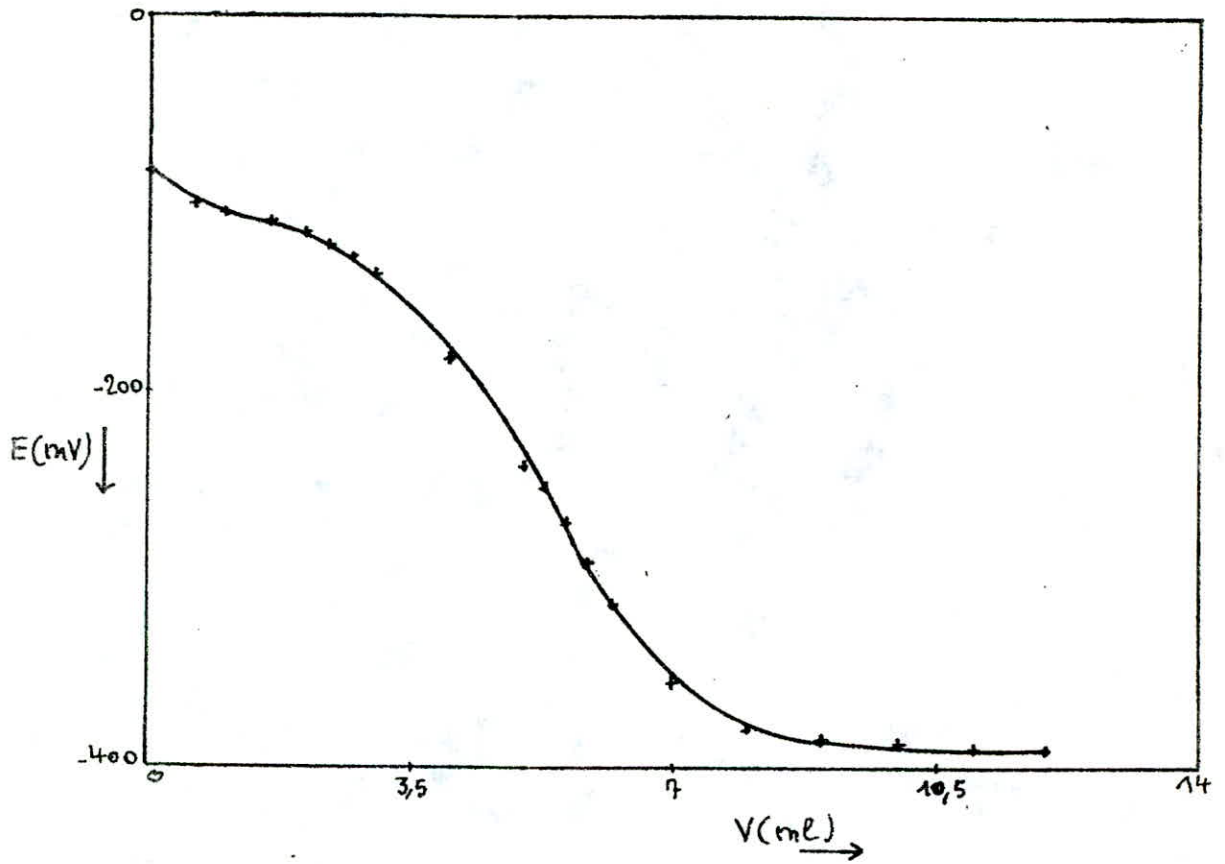
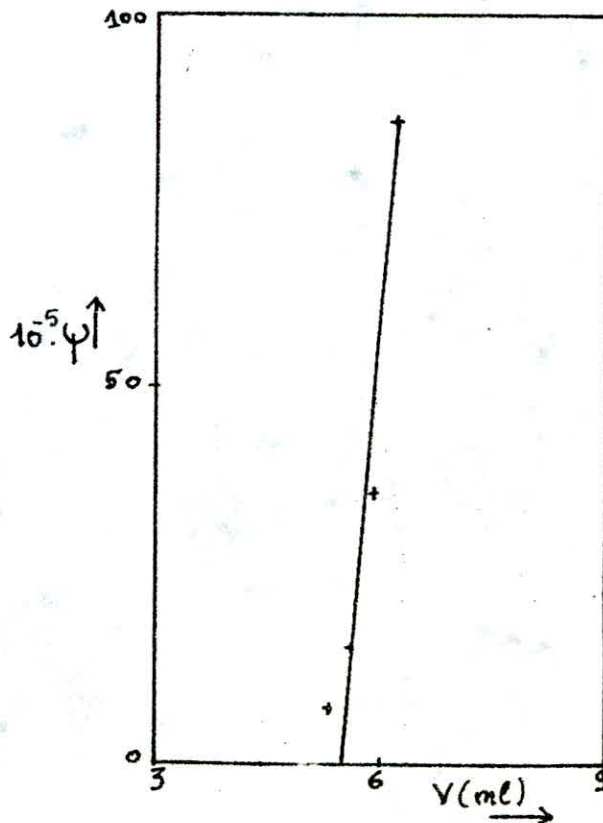


Fig (7) - courbe de titrage des acides de l'huile usée dans le solvant mixte 80% DMSO / 20% EAU par KOH-DMSO (0,01 N)



Droite de GRAN correspondante à la courbe de la figure (7)

Tableau(2.0): potentiel en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N ajouté dans 40 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=2.060g, et fonction de Gran correspondante.

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)	$10^{-5} \psi$
0.0	-82	5.3	-240	7.7
0.6	-100	5.6	-270	15.4
1.0	-104	5.9	-292	36.0
1.6	-109	6.2	-314	36.0
2.1	-115			
2.4	-123	7.0	-355	
2.7	-130	8.0	-380	
3.0	-138	9.0	-386	
4.0	-184	10.0	-388	
5.0	-240	11.0	-390	
		12.0	-392	

Tableau(2.1): potentiel en fonction de ml de KOH-DMSO 0.01N ajouté dans 40 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=3.020g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-80	7.2	-198
0.6	-82	8.0	-232
1.2	-84	8.3	-246
1.8	-90	8.6	-258
2.4	-96	8.9	-272
3.02	-104	9.2	-286
4.2	-120	10.1	-325
5.1	-142	11.0	-356
6.0	-164	12.0	-372
		13.0	-380

m: masse d'échantillon d'huile usée
NAPHTILIA SAE 50.

Tableau(2.2): potentiel en fonction de ml de KOH-DMSO 0.01N
ajouté dans 40 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=4.050g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-74	5.1	-144
0.6	-76	6.0	-172
0.9	-84	7.2	-218
1.2	-86	8.1	-252
1.5	-90	9.1	-306
1.8	-92	10.0	-340
2.1	-95	11.0	-365
3.0	-104	12.1	-372
4.2	-122	13.0	-378
4.5	-135	14.0	-380

Tableau(2.3): potentiel en fonction de ml de KOH-DMSO 0.01N
ajouté dans 40 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=5.027g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-74	6.0	-158
0.5	-84	7.2	-200
0.8	-86	8.4	-239
1.2	-87	8.7	-248
1.8	-90	9.0	-260
2.4	-96	9.5	-274
2.7	-98	10.0	-290
3.0	-102	11.0	-322
3.9	-112	12.0	-348
4.5	-122	13.0	-362
5.0	-130	14.0	-364

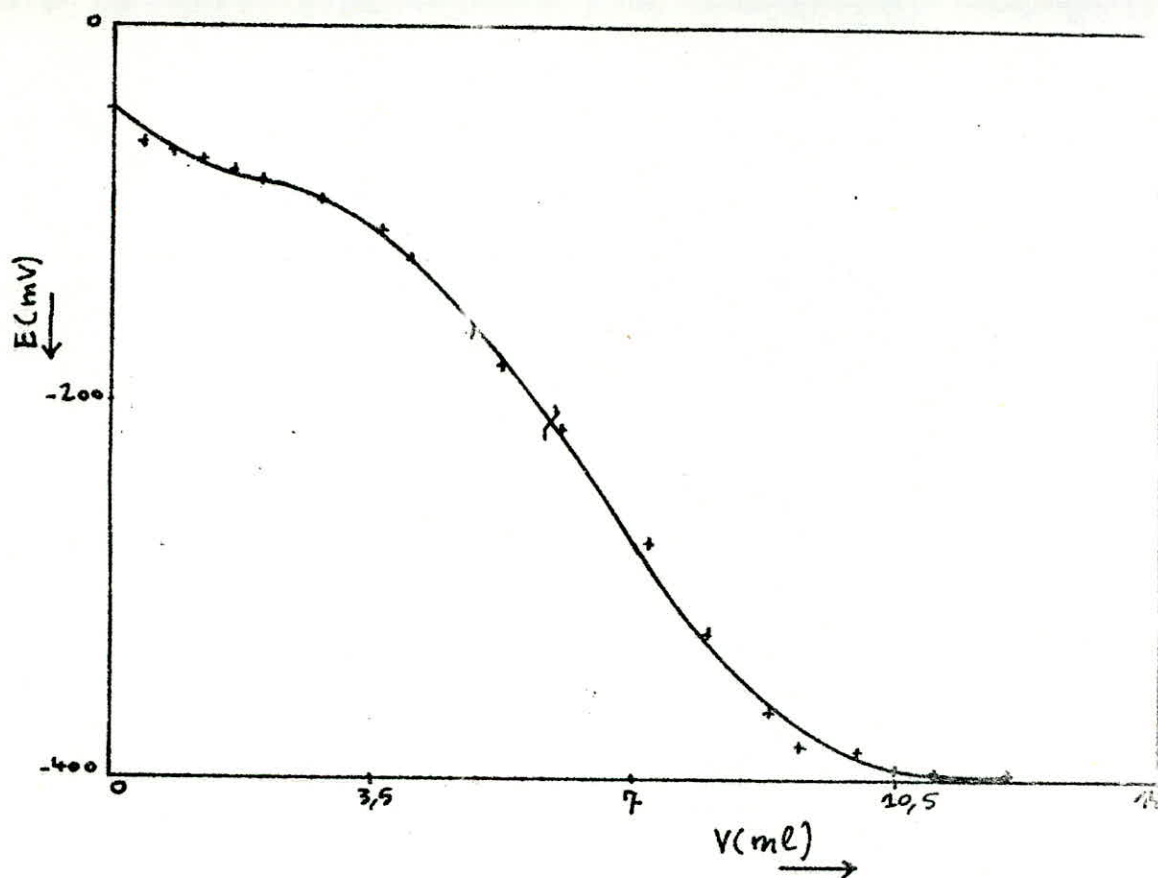
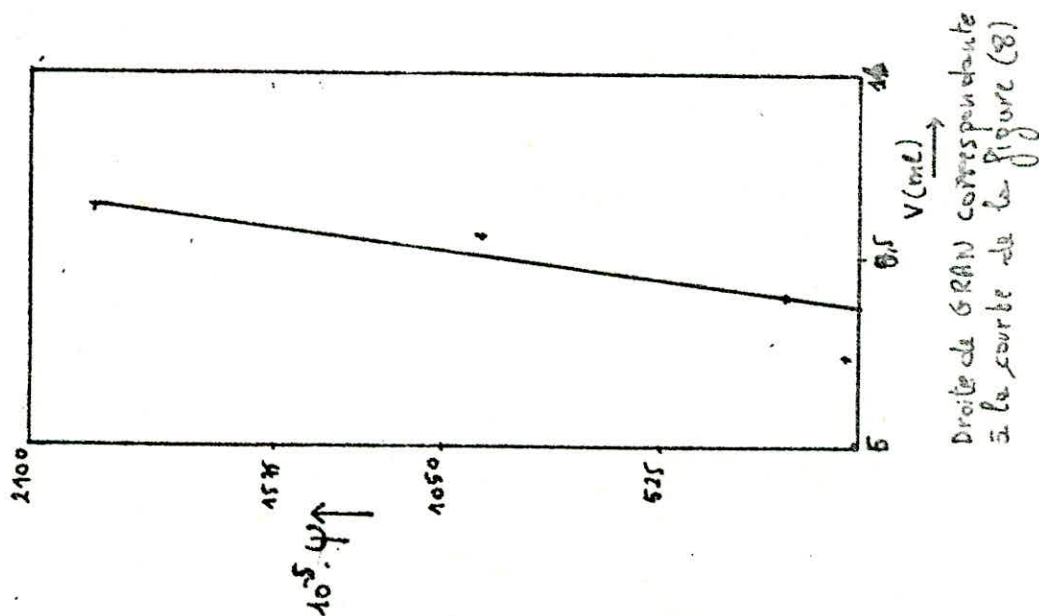


Fig (8) - courbe de titrage des acides dans l'huile usée dans le solvant mixte 80% DMSO - 20% EAU par KOH - DMSO (0,02 N)



Tableau(3.0): potentiel en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N ajouté dans 70 ml de 80% DMSO-2% EAU, m=2.040g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)	$10^{-5} \psi$
0.0	-45	5.2	-180	
0.4	-62	6.0	-214	
0.8	-65	7.2	-274	30.5
1.2	-72	8.0	-322	197.1
1.6	-76	8.8	-364	1009.0
2.0	-82	9.2	-382	2033
2.8	-92	10.0	-386	
3.6	-108	10.5	-396	
4.0	-124	11.0	-398	
4.8	-152	12.0	-398	

Tableau(3.1): potentiel en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N ajouté dans 40 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=2.009g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-54	4.0	-362
0.4	-62	4.5	-372
0.8	-78	5.0	-378
1.2	-92	5.5	-379
1.6	-116	6.0	-380
2.0	-150	6.5	-381
2.4	-172	7.0	-382
2.8	-222	8.0	-382
3.2	-292	9.0	-384
3.6	-292	10.0	-386

Tableau(3.2): potentiel en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N ajouté dans 50 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=2.004g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-55	4.4	-338
0.4	-72	4.8	-356
0.8	-78	5.2	-355
1.2	-84	5.6	-370
1.6	-95	6.0	-374
2.0	-110	6.5	-376
2.4	-132	7.05	-377
3.2	-222	8.0	-378
3.6	-280	9.0	-378
4.0	-280	10.0	-379

Tableau(3.3): potentiel en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N
ajouté dans 60 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=2.010g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-54	6.0	-240
0.4	-78	6.5	-288
0.8	-80	6.8	-320
1.2	-82	7.0	-342
2.0	-92	7.8	-374
2.8	-114	8.2	-380
3.2	-124	9.0	-382
4.0	-150	10.0	-386
4.4	-162	11.0	-390
5.2	-188	12.0	-390

Tableau(3.4): potentiel en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N
ajouté dans 60 ml de 80% DMSO-20% EAU, m=1.993g

V(ml)	E(mV)	V(ml)	E(mV)
0.0	-50	5.4	-268
0.4	-78	5.8	-308
0.8	-94	6.2	-334
1.4	-104	7.0	-382
2.2	-122	7.5	-384
2.6	-130	8.0	-390
3.0	-144	9.0	-396
3.4	-154	10.0	-398
4.2	-200	11.0	-398
5.0	-242	—	—

D'après le tableau ci-dessus nous remarquons qu'à partir d'un volume de solvant de 60 ml l'évolution de l'indice d'acide n'est plus régulière. Ce volume convient donc pour ce titrage.

2. Essais de titrage inverse

.nombre d'essais: 6

.volume solvant: 30 ml + 15 ml de KOH 0.01N dans le DMSO

.titrant: HCL 0.01N dans le DMSO

.masse échantillon: 2g environ

.valeurs du potentiel en fonction du volume de titrant

ajouté: tableaux (5.0) à (5.5)

.courbe représentative: figure(10) correspondant au tabl.(5.0)

Résultats obtenus:

prise d'essai (g)	V_{eq} (ml)	I_a (mgKOH/g)
1.997	4.75	1.33
1.966	4.80	1.37
2.015	4.57	1.27
2.040	5.34	1.47
2.058	4.02	1.10
2.030	5.78	1.60

$$\bar{I}_a = 1.36 \text{ mgKOH/g}$$

precision: 13.4%

$$I_a(\text{mgKOH/g}) = 1.36 \pm 0.13$$

..le volume équivalent est calculé par la différence

$$(V_2 - V_1)$$

..les volumes V_1 et V_2 sont déterminés par la méthode des tangentes.

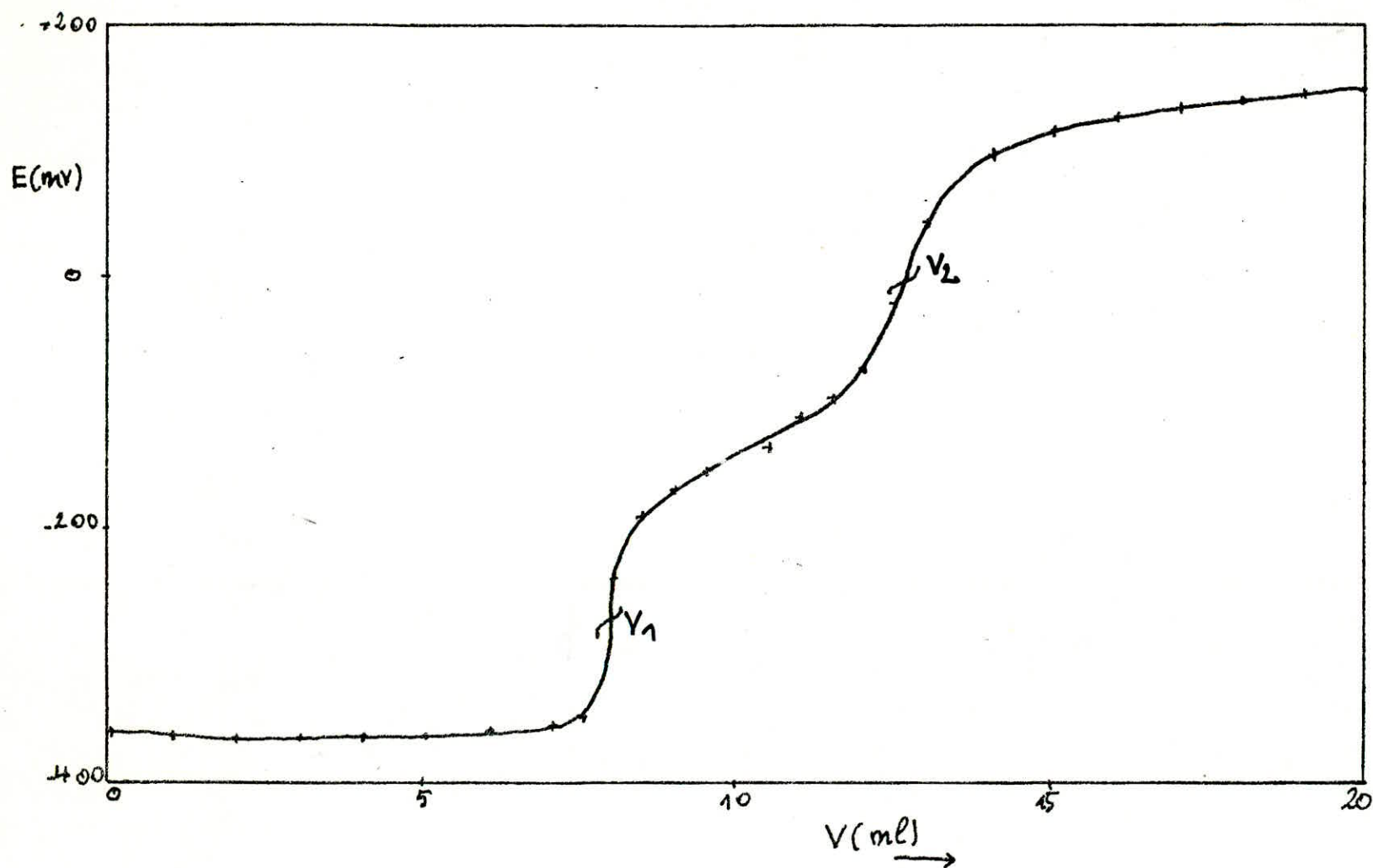


Fig (10)- courbe de titrage inverse des acides dans l'huile usée dans le solvant mixte
 80% DMSO - 20% EAU + KOH-DMSO 0,01N par HCl-DMSO 0,01N

Tableau(5.0):résultats du titrage inverse des acides dans l'huile
 usée dans 15ml de KOH-DMSO 0.01N +30ml de solvant
 80%DMSO-20%EAU par HCL-DMSO 0.01N,masse d'échantillon
 m=1.927g

V(ml)	0.00	1.0	2.0	5.00	6.00	7.00	7.50	8.00	8.50
E(mV)	-358	-358	-358	-364	-360	-360	-348	-240	-190
V(ml)	9.0	9.50	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0	12.5	13.0
E(mV)	-170	-155	-140	-138	-110	-96	-70	-20	+44
V(ml)	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	—	—
E(mV)	+98	+116	+128	+135	+140	+145	+150	—	—

Tableau(5.1):résultats du titrage inverse des acides dans l'huile
 usée dans 15ml de KOH-DMSO+50%DMSO-20%EAU par HCL-DMSO 0.01
 n=2.030g

V(ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00
E(mV)	-332	-318	-318	-320	-345	-322	-330	-350	-352
V(ml)	8.00	8.50	9.00	9.50	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0
E(mV)	-220	-195	-182	-164	-154	-143	-140	-130	-122
V(ml)	12.5	13.0	14.0	15.0	16.0	18.0	20.0	25.0	25.0
E(mV)	-106	-80	+38	+94	+108	+134	+146	+158	+162

Tableau(5.2):résultats du titrage inverse des acides dans l'huile
 usée dans 15ml de KOH-DMSO 0.01N + 30ml de solvant
 80%DMSO-20%EAU par HCL-DMSO 0.01N,m=2.040g

V(ml)	0.00	0.20	0.40	0.60	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
E(mV)	-370	-374	-376	-380	-381	-382	-382	-382	-380
V(ml)	6.00	7.00	8.00	8.50	9.00	9.50	10.0	11.0	12.0
E(mV)	-378	-374	-240	-200	-180	-166	-152	-136	-104
V(ml)	13.0	14.0	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0
E(mV)	-24	+73	+84	+104	+114	+120	+128	+132	+138
V(ml)	22.0	23.0	24.0	25.0	—	—	—	—	—
E(mV)	+144	+148	+150	+154	—	—	—	—	—

Tableau(5.3):résultats du titrage inverse des acides dans l'huile
usée dans 15ml de HCl-DMSO 0.01N = 30ml de solvant
80%DMSO-20%EAU par HCL-DMSO 0.01N,m=1.965g

V(ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	6.00	7.00	7.50
E(mV)	-375	-376	-378	-378	-378	-378	-372	-358	-280
V(ml)	8.00	8.50	9.00	9.50	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0
E(mV)	-204	-182	-162	-144	-132	-114	-100	-70	-34
V(ml)	12.5	13.0	13.5	14.0	14.5	15.0	16.0	17.0	18.0
E(mV)	+50	+70	+96	+112	+122	+128	+134	+138	+145
V(ml)	19.0	20.0	21.0	22.0	23.0	24.0	25.0	---	---
E(mV)	+150	+154	+158	+159	+162	+164	+166		

Tableau(5.4):résultats du titrage inverse des acides dans l'huile
usée dans 15ml de KOH-DMSO 0.01N = 30ml de solvant
80%DMSO-20%EAU par HCL-DMSO 0.01N,m=2.015g

V(ml)	0.00	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20	1.60	2.00
E(mV)	-392	-392	-396	-396	-396	-396	-399	-399	-399
V(ml)	2.50	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00	9.50
E(mV)	-399	-399	-398	-398	-397	-396	-384	-224	-186
V(ml)	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0	12.5	13.0	14.0	15.0
E(mV)	-168	-150	-134	-118	-98	-88	-24	+84	+112
V(ml)	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	---	---	---	---
E(mV)	+122	+132	+138	+144	+148				

Tableau(5.5):résultats du titrage inverse des acides dans l'huile
usée dans 15ml de KOH-DMSO 0.01N = 30ml de solvant
80%DMSO-20%EAU par HCL-DMSO 0.01N,m=2.058g

V(ml)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00
E(mV)	-330	-328	-328	-326	-325	-324	-324	-322	-322
V(ml)	5.00	6.00	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	9.50	10.0
E(mV)	-322	-322	-320	-300	-300	-280	-278	-262	-174
V(ml)	10.6	11.0	11.5	12.0	13.0	13.5	14.0	15.0	15.0
E(mV)	-158	-140	-115	-92	-14	+56	+70	+100	+112

3. Essais 10g d'échantillon

.nombre d'essais: 6

.volume de solvant: 60 ml

.titrant: KOH 0.01N dans le DMSO

.valeurs du potentiel en fonction du volume de titrant

ajouté: tableaux (6.0) à (6.5)

.courbe representative: figure(11) se rapportant au tabl.(6.0)

Résultats obtenus:

prise d'essai (g)	V _{eq} (ml)	I _a (mgKOH/g)
10.119	19.5	1.08
9.992	22.3	1.24
10.004	18.2	1.02
10.010	22.5	1.26
10.070	21.8	1.21
9.959	13.0	0.73

$$\bar{I}_a = 1.09 \text{ (mgKOH/g)}$$

precision: 19.6%

$$I_a(\text{mgKOH/g}) = 1.09 \pm 0.196$$

..ces essais ont été longs à terminer.

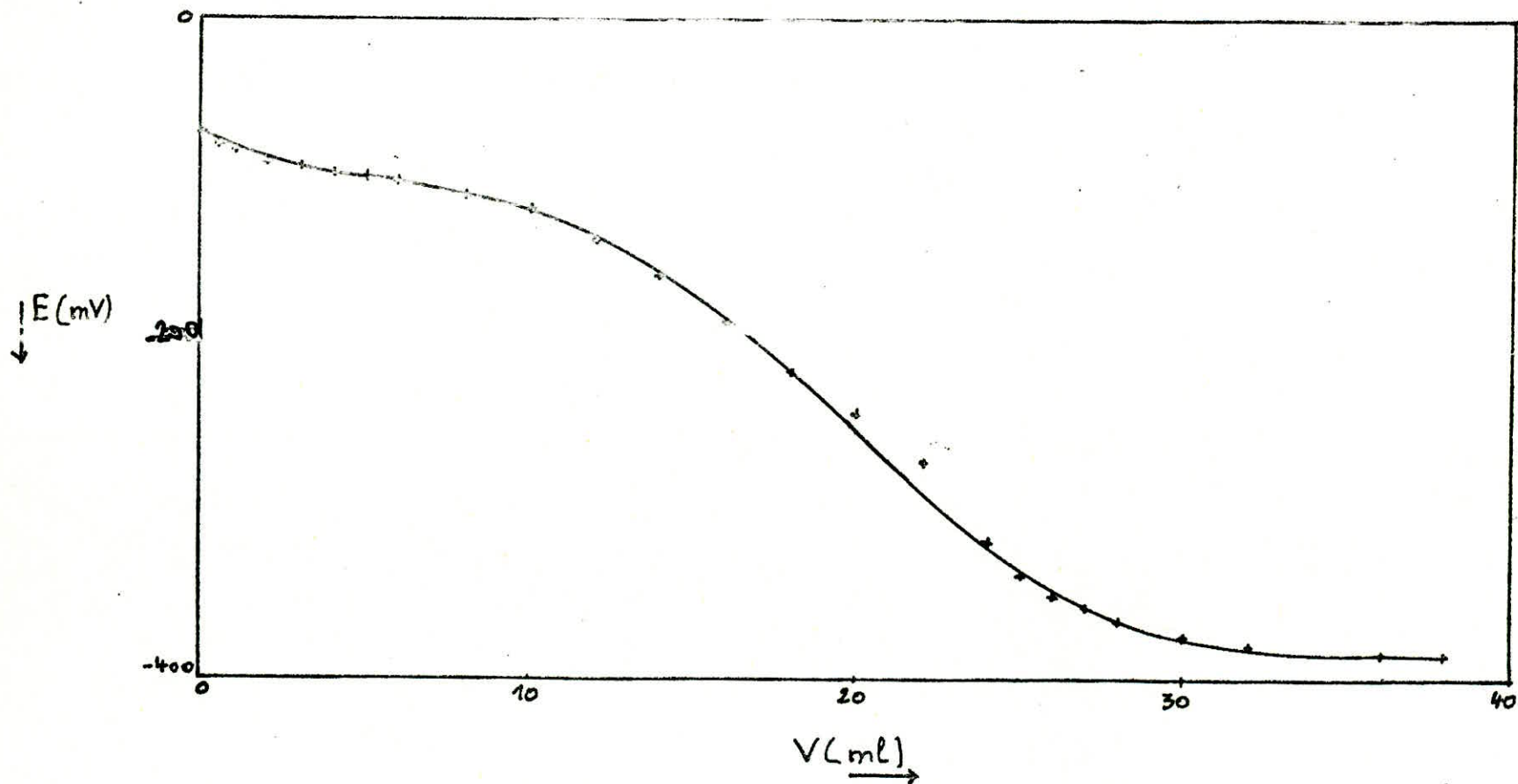
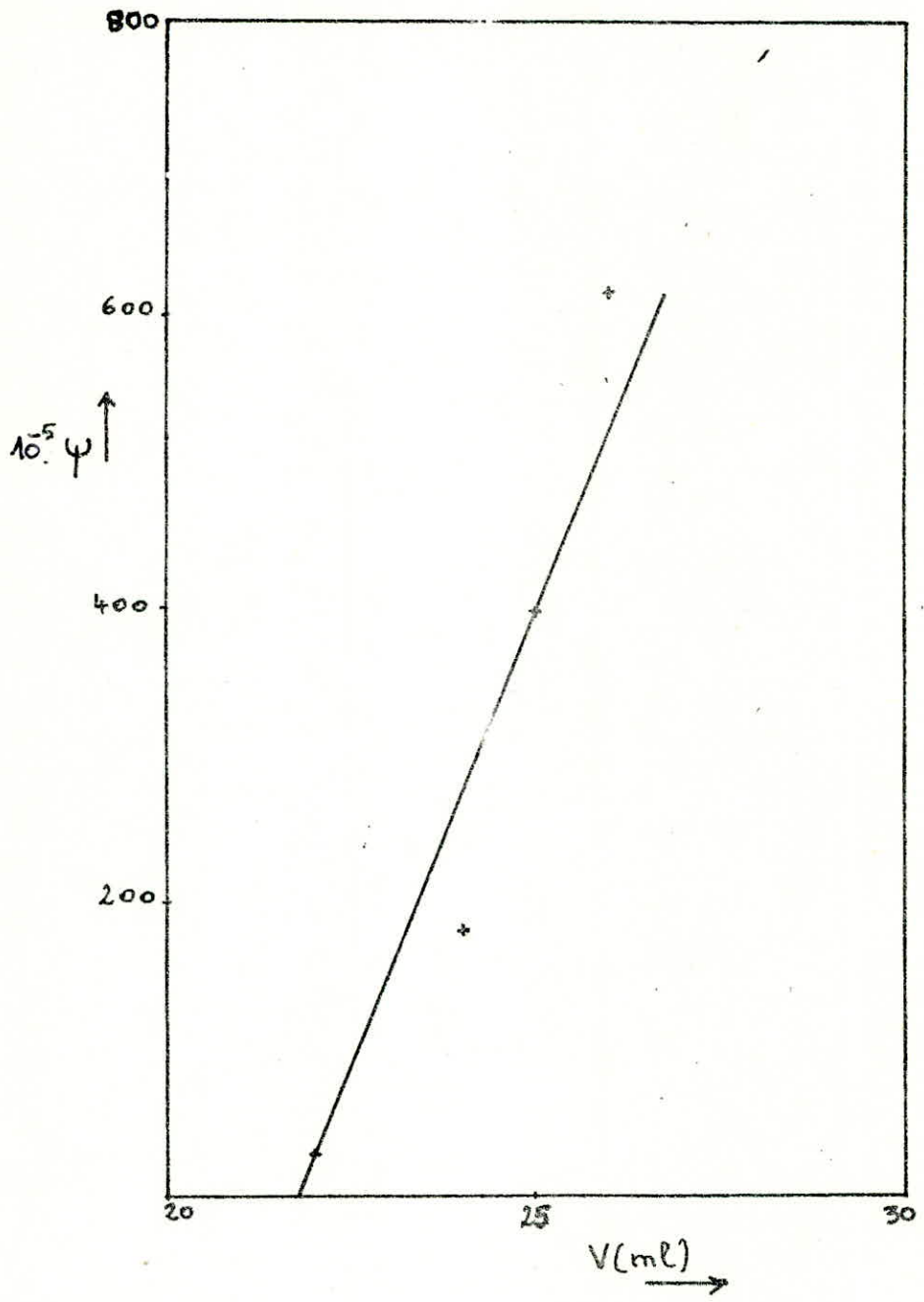


Fig (11) - courbe de titrage des acides dans l'huile usée dans le solvant mixte
 80% DMSO - 20% EAU par KOH-DMSO (0,01 N)



Droite de GRAN correspondante à la courbe de la figure (11)

Tableau(5.0): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-
DMSO 0.01N ajouté dans le solvant 80%DMSO-20%EAU
masse d'échantillon d'huile m=10.070g

V(ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	8.00
E(mV)	-70	-76	-80	-86	-90	-94	-96	-98.5	-106
V(ml)	10.00	12.00	14.00	16.00	18.00	20.00	22.00	24.00	25.00
E(mV)	-116	-134	-156	-184	-214	-240	-270	-318	-338
$10^{-5} \mu$							27.8	182	339
V(ml)	25.00	27.00	28.00	30.00	32.00	36.00	38.00		
E(mV)	-349	-358	-366	-376	-380	-385	-385		
$10^{-5} \mu$	617								

Tableau (5.1): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-
DMSO 0.01N DANS LE SOLVANT 80%DMSO-20% EAU;
m=9.959g

V(ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
E(mV)	-72	-72	-72	-76	-82	-86	-92	-99
V(ml)	7.00	8.00	9.00	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0
E(mV)	-100	-122	-138	-156	-230	-284	-316	-328
V(ml)	20.0	22.0	24.0	26.0	28.0	30.0	32.0	36.0
E(mV)	-334	-336	-340	-342	-342	-344	-344	-346

Tableau(6.2): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-
DMSO 0.01N ajouté ds le slv 80%DMSO-20%EAU;
m=10.119g

V(ml)	0.00	0.40	1.20	2.00	2.40	2.80	3.20	4.00
E(mV)	-66	-62	-62	-66	-68	-72	-75	-77
V(ml)	5.00	8.00	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	19.0
E(mV)	-78	-84	-88	-104	-134	-170	-210	-230
V(ml)	20.0	21.0	22.0	24.0	26.0	28.0	30.0	34.0
E(mV)	-252	-274	-290	-332	-352	-368	-380	-382

Tableau(6.3): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N dans le solvant 80%DMSO-20% EAU;
m=9.992g

V(ml)	0.00	0.40	1.60	2.00	2.50	3.00	5.00	7.00
E(mV)	-78	-76	-76	-78	-80	-83	-84	-88
V(ml)	8.00	9.00	10.0	12.0	14.0	16.0	18.0	20.0
E(mV)	-92	-94	-96	-108	-130	-155	-188	-214
V(ml)	22.0	23.0	24.0	25.0	26.0	28.0	30.0	31.0
E(mV)	-234	-246	-260	-280	-295	-320	-332	-336

Tableau(6.4): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N ajouté de le solvant 80%DMSO-20% EAU
m=10.004g

V(ml)	0.00	0.50	1.00	2.00	4.50	6.00	8.00	10.0
E(mV)	-72	-70	-72	-72	-76	-82	-86	-98
V(ml)	12.0	13.5	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0
E(mV)	-120	-144	-174	-188	-204	-222	-237	-254
V(ml)	21.0	22.0	24.0	26.0	28.0	30.0	32.0	36.0
E(mV)	-264	-276	-304	-328	-346	-365	-382	-388

Tableau(6.5): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-DMSO 0.01N ajouté dans le solvant 80%DMSO-20%EAU,
m=10.010g

V(ml)	0.00	0.50	1.20	3.50	5.00	6.50	8.00	9.50
E(mV)	-72	-72	-72	-72	-74	-78	-82	-86
V(ml)	11.0	12.5	15.5	17.0	20.0	22.0	24.0	26.0
E(mV)	-94	-96	-120	-130	-148	-158	-168	-184
V(ml)	28.0	30.0	32.0	34.0	36.0	37.0	38.0	---
E(mV)	-200	-218	-234	-246	-268	-266	-274	---

4. Essais 10g d'échantillon_titrant 0.1N

- .nombre d'essais: 6
- .volume du solvant: 60 ml
- .solution titrante: KOH 0.1N dans le DMSO
- .valeurs du potentiel en fonction du volume de titrant ajouté: tableaux (7.0) à (7.5)
- .courbe representative: figure(12) correspondant au tabl.(7.0)

Résultats obtenus:

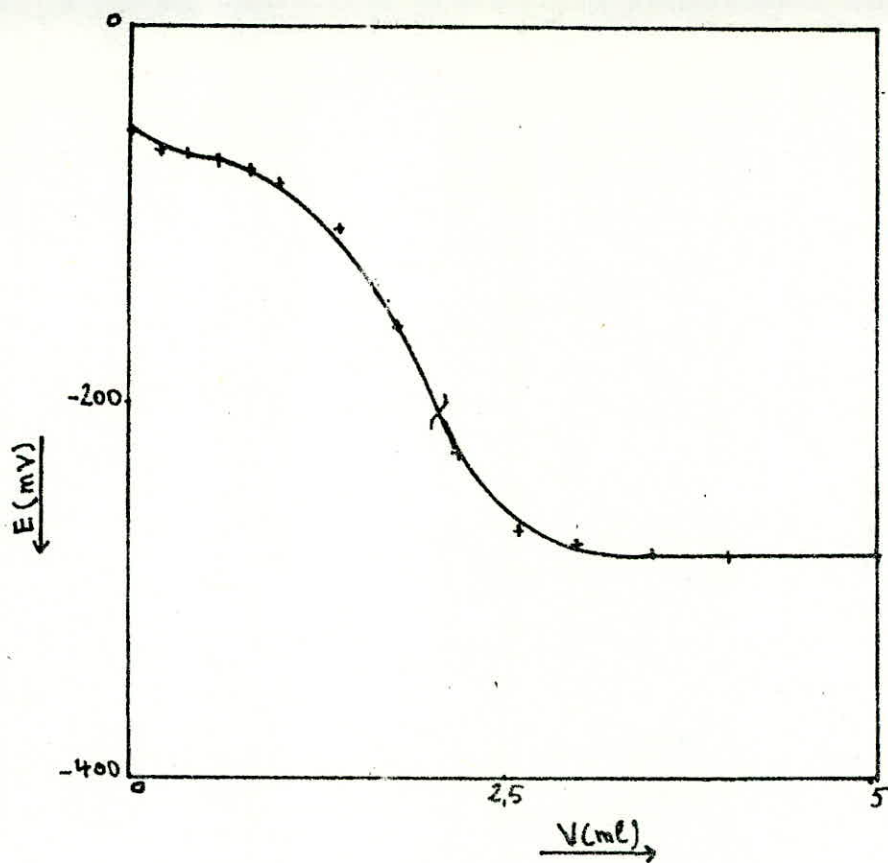
prise d'essai (g)	V _{eq} (ml)	I _a (mgKOH/g)
10.054	1.47	0.82
10.036	1.93	1.08
10.013	1.71	0.96
10.193	2.07	1.14
10.030	1.62	0.91
10.011	1.75	0.98

$$\bar{I}_a = 0.98 \text{ mgKOH/g}$$

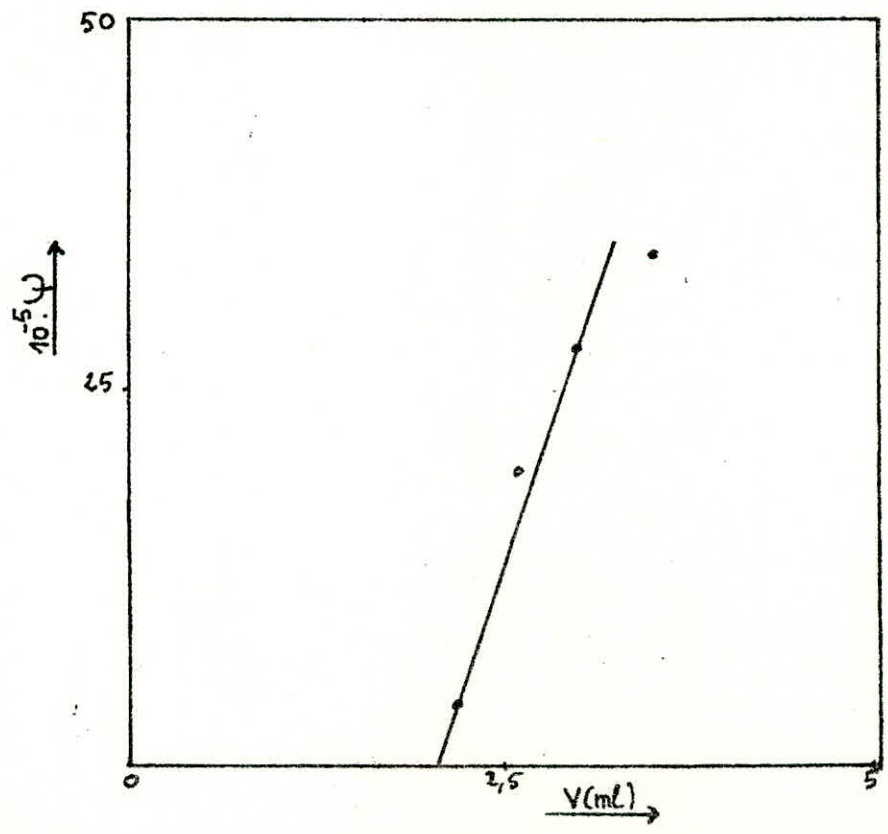
precision: 13%

$$I_a = 0.98 \pm 0.13$$

Ce dosage a été rapide et facile à effectuer. La précision obtenue est comparable à celle de la méthode ASTM D665-58.



Fig(12). Courbe de titrage de l'huile usée dans le solvant mixte 80% DMSO-20% EAU par KOH-DMSO (0,1 N)



Fonction de GRAN correspondant à la courbe de la figure (12)

Tableau(7.0): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH.

DMSO 0.1N ajouté dans le solvant 80% DMSO-20% EAU
 masse d'échantillon m=10.193g

V(ml)	E(mV)	10^{-5} .
0.00	-56	
0.20	-65	
0.40	-68	
0.60	-70	
0.80	-75	
1.00	-84	
1.40	-107	
1.80	-150	
2.20	-228	4.15
2.60	-268	19.64
3.00	-277	28.00
3.50	-282	34.22
4.00	-282	
5.00	"	

Tableau(7.1): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-

DMSO 0.1N ajouté dans le solvant 80% DMSO-20% EAU
 m=10.011g

V(ml)	E(mV)
0.00	-62
0.20	-72
0.40	-74
0.60	-82
0.80	-94
1.00	-114
1.20	-134
1.40	-154
1.60	-196
1.80	-234
2.00	-252
2.50	-264
3.00	-264
5.00	"

Tableau(7.2): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-DMSO 0.1N ajouté dans le solvant 80% DMSO-20% EAU
m=10.054g

V(ml)	E(mV)
0.00	-52
0.30	-64
0.50	-75
0.80	-100
1.00	-116
1.20	-140
1.40	-188
1.80	-252
2.00	-264
2.50	-266
3.00	-266
4.00	"
5.00	"

Tableau(7.3): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-DMSO 0.1N ajouté dans le solvant 80% DMSO-20% EAU
m=10.036g

V(ml)	E(mV)
0.00	-54
0.20	-63
0.40	-66
0.60	-72
0.80	-78
1.03	-88
1.40	-114
1.80	-165
2.20	-222
2.60	-242
3.00	-244
4.00	"
5.00	"

V (ml)	E (mV)
0.00	-64
0.20	-72
0.40	-76
0.80	-93
1.00	-112
1.20	-134
1.40	-156
1.60	-188
1.80	-224
2.00	-244
2.50	-256
3.00	"
5.00	"

m=10.030g

Tableau (7.5): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-DMSO 0.1N ajouté dans le solvant 80% DMSO-20% EAU

V (ml)	E (mV)
0.00	-50
0.20	-60
0.40	-68
0.60	-74
0.80	-84
1.00	-96
1.40	-140
1.80	-206
2.00	-226
2.50	-236
3.00	-242
4.00	-244
5.00	"

m=10.013g

Tableau (7.4): potentiel obtenu en fonction du volume de KOH-DMSO 0.1N ajouté dans le solvant 80% DMSO-20% EAU

CONCLUSION

Une analyse des résultats obtenus au cours de cette étude nous donnent les conclusions suivantes:

- la masse de l'échantillon doit être bien choisie de façon qu'elle soit bien dissoute dans le solvant, ceci d'une part, et d'autre part cette masse doit être suffisamment grande pour qu'elle corresponde au contenu de l'huile examinée (c'est-à-dire que la masse de l'échantillon doit être représentative ou correspondre à la quantité d'acide présent dans l'huile).

- le volume de solvant doit être choisie par rapport à la masse pesée et aussi afin que l'électrode de verre plonge bien dans la solution testée.

- la comparaison entre les deux méthodes (méthode ASTM D665-58 et méthode dans le solvant 80%DMSO-20%EAU) montre que la précision maximale atteinte peut-être plus grande pour la deuxième méthode car l'échelle d'acidité du diméthylsulfoxyde est plus longue de 184 mV (3pH unité de plus pour la partie équivalente de la courbe $E=f(V)$) que celle du solvant isopropanol. De plus la force des acides faibles titrés est plus élevée dans le DMSO que dans le solvant alcoolique (car le DMSO est plus basique et de constante diélectrique plus élevée).

- la facilité et la rapidité d'effectuer le dosage de l'huile usée reste aussi plus grandes pour la méthode dans le DMSO.

Proposition d'une méthode de dosage des acides dans les huiles usées

D'après les résultats obtenus et les conclusions citées, nous nous sommes permis de proposer une méthode de dosage de

l'acidité des huiles usées. Le mode opératoire de cette méthode est le suivant:

.Prendre le récipient d'huile usée à examiner et chauffer celle-ci dans un bain-marie modérément jusqu'aux environs de 50-60°C. Ensuite agiter assez fortement le récipient d'huile.

.Dans un becher de 100-150 ml peser 5-10g d'échantillon d'huile avec une précision de 0.1%. En pesant l'huile doit être encore chaude.

.Dans le becher contenant la prise d'essai verser un volume de 50-60 ml de solvant mixte 80%DMSO-20%EAU.

.Agiter la solution avec l'agitateur magnétique pendant 10 mn environ.

.Plonger l'électrode de verre dans la solution à tester en prenant garde au risque de contact de la membrane de verre avec le barreau magnétique de l'agitateur. Auparavant il est préférable d'étalonner le pH-mètre avec deux solutions tampon acide et l'autre basique.

.Verser la solution titrante qui est du KOH 0.1N dans le DMSO dans une burette ayant la forme donnée dans le schéma de l'appareillage.

.Alimenter le millivoltmètre et noter le potentiel de la solution à tester quand celui-ci devient constant.

.Ensuite titrer en ajoutant des portions de titrant de 0.5 à 0.2 ml.

.Arrêter le titrage quand le potentiel lu sur l'appareille devient constant.

.Retirer l'électrode et la nettoyer avec une eau savonneuse puis avec de l'eau distillée ensuite l'essuyer avec du papier fil-

tre propre. Avant de commencer un nouveau titrage laisser l'électrode plongé dans l'eau distiller pendant quelques minutes.

..lorsque le titrage est terminé débrancher le pH-mètre. L'alimenter de nouveau pour une nouvelle expérience.

.Enfin tracer la courbe expérimentale de titrage $E=f(V)$ et trouver le volume équivalent en appliquant la méthode graphique de GRAN.

..preparation du solvant:porter à l'ébullition un volume d'eau distillée supérieur à 200 ml. Laisser refroidir puis verser 200 ml de cette eau dans une fiole d'un litre de contenance. Ajouter ensuite dans la fiole 800 ml de diméthylesulfoxyde.(DMSO)et homogénéiser la solution.

..preparation du titrant:peser 6g environ de pastille de KOH et les transférer dans une fiole de 1l. Verser ensuite du DMSO-eau de même proportion que le solvant. Chauffer pour faciliter la dissolution du KOH. Homogénéiser ensuite la solution et standardiser le titrant potentiométriquement avec une solution standard.

BIBLIOGRAPHIE

1. O. Budevsky, *Theoretical Bases of Analytical Chemistry*, Naouka Sofia (1980)
2. G. Charlot, *Cours de Chimie Analytique Générale, Tome I*, Masson et Cie (1978)
3. M. G. Veleva, O. Budevsky and G. Velenar, *Analytica Chimica Acta*, 90 (1977) 83-89
4. M. G. Veleva, G. Velenar and O. Budevsky, *Analytica Chimica Acta*, 101 (1978) 139-144
5. M. G. Veleva, F. Zikolov and O. Budevsky, *Analytica Chimica Acta*, 115 (1980) 411-415
6. I. Jordanov et D. Valtchev, *Manuel des Travaux Pratiques DE Technologie DU Pétrole*, Teknika Sofia (1969)
7. *Méthodes Rapides D'Analyse DES Huiles Usagées*, I.F.P. Technip (1971)
8. N. Bouslimane et M. Veleva, *travaux récents, département de génie chimique, Ecole National Polytechnique, Alger*; (1986)
9. M. T. Barthe, *Chimie Analytique 1, Méthodes Electrochimiques* Armand Colin (1973)
10. Rocchiccioli et C. Deltcheff, *Le pH et Sa Mesure*, Presses Universitaires de France (1971)
11. M. Veleva et M. Konstantinova, *Manuel des Méthodes Instrumentales D'Analyse*, Naouka Sofia (1985)
12. G. Charlot *Chimie Analytique Quantitative, Tome I*, Masson et Cie (1974)

