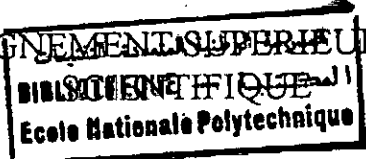


9/96

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique.

SUJET

ETUDE DE LA VALORISATION D'UNE COUPE
D'ACIDES GRAS D'ORIGINE VEGETALE
DANS LE DOMAINE DES TENSIOACTIFS

Proposé par :

Mr. R. BELAMRI

étudié par :

Mr. A. SID-ALI
Mr. K. BENMAZA

dirigé par :

Mr. T. AHMED ZAID

PROMOTION
JUN 1996

E.N.P. 10, Avenue Hassen Badi -EL-HARRACH - ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

الهندسة الكيميائية
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

en vue de l'obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique.

SUJET

ETUDE DE LA VALORISATION D'UNE COUPE
D'ACIDES GRAS D'ORIGINE VEGETALE
DANS LE DOMAINE DES TENSIOACTIFS

Proposé par :

Mr. R. BELAMRI

étudié par :

Mr. A. SID-ALI
Mr. K. BENMAZA

dirigé par :

Mr. T. AHMED ZAID

PROMOTION
JUN 1996

E.N.P. 10, Avenue Hassen Badi -EL-HARRACH - ALGER

Les membre du jury

- Mme S. CHARCHARI Docteur d'Etat, PRESIDENTE
- Melle C. BOUTEKDJIRET Chargée de cours, Examinatrice
- Mme S. HADDOUM Maître assistante, Examinatrice
- Mr T. AHMED ZAID Chargé de cours, Rapporteur
- Mr R. BELAMRI Ingénieur à l'ENCG, Co-Rapporteur.

Dédicaces



*A ma mère
A mes frères et sœurs
A toute ma famille
A mes amis et amies
A tous ceux qui me sont chers*

je dédie ce modeste travail.

Abdelkader

*A ma mère pour sa tendresse, et son soutien
durant mes années d'études.
A mes sœurs Saida, Ghania, et Fatima
Zohra, pour les encouragements et leur
compréhension à mon égard*

Je dédie ce modeste travail.

Zamel

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'école nationale polytechnique d'Alger, dans le laboratoire de sulfonation sous la direction de Monsieur T. AHMED ZAID, chargé de cours au département de Génie Chimique.

Nous remercions Monsieur R. BELAMRI, non seulement pour nous avoir proposé ce sujet, mais aussi pour nous avoir accueilli dans son laboratoire et prodigué ses conseils avisés.

Que Monsieur T. AHMED ZAID qui a accepté de diriger ce travail trouve ici l'expression de notre gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et à l'aide précieuse qu'il a apporté dans la présentation de cette thèse. Il a toujours cherché à nous placer dans les conditions de travail les meilleurs possibles et nous a fait bénéficier de conseils nombreux et avisés.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans la précieuse aide des ingénieurs et techniciens du laboratoire central de l'ENCG, qu'ils trouvent ici l'expression de nos vifs remerciements.

Nous tenons particulièrement à exprimer notre reconnaissance et adresser nos remerciements à Mademoiselle F. BOUCHAL et Monsieur A. RAHIM pour toute l'aide qu'il nous ont apporté

Nous remercions nos enseignants pour la formation qu'ils nous ont prodigué, ainsi que nos camarades et amis de l'ENP.

Nous ne saurons terminer sans remercier vivement les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce mémoire.

RESUME :

Le présent travail est une étude de la sulfonation d'une coupe d'acides gras issue du raffinage de l'huile de tournesol en vue de l'obtention d'un produit tensioactif.

Au cours de cette étude nous avons, dans un premier temps, caractérisé la charge d'acides gras pour les essais normalisés et par chromatographie en phase gazeuse. La sulfonation de cette charge d'acides gras a été conduite en continu dans un réacteur à film tombant, en utilisant un mélange air-SO₃ comme agent sulfonant.

Enfin le produit de sulfonation a été caractérisé du point de vue propriétés physico-chimiques.

ABSTRACT :

Continuons sulfonation of the fatty acids cut of vegetal origin is conducted in a thin film reaction. The fatty acids were fist characterized by standart tests and gaz chromatography. The physico-chemical properties of the products have been evaluated such as color, active mater content, foaming and wetting properties.

ملخص

يتناول الموضوع دراسة سلفنة خليط من الاحماض الد سمة المتحصل عليه اثناء تكرير زيت عباد الشمس للحصول على المواد الفعالة السطحية هذه الدراسة مكنتنا من تحديد بعض خصائص الاحماض الد سمة بتحليل معبرة وبالكروماتوغرافيا الغازية ان سلفنة هذه الاحماض الد سمة تمت في مفاعل مستمر ذو غشاء سائل الساقط باستعمال الخليط هواء-SO₃ كعامل مسلفن ان خصائص المواد الفعالة السطحية المنتجة قد حددت بطرق تحاليل معبرة مختلفة

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Interface liquide-gaz.
- Figure 2 : Interface liquide-liquide.
- Figure 3 : Formation de micelle.
- Figure 6 : Mécanisme de la détercion
- Figure 4 : Variation de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration, autour de la CMC.
- Figure 5 : Différents types de solubilisation.
- Figure 7 : Caractéristiques principales d'un appareil à film mince utilisé en tant que réacteur.
- Figure 8 : Schéma de STIRTON.
- Figure 9 : Etapes de raffinage d'une huile brute.
- Figure 10 : Principaux éléments d'un chromatographe.
- Figure 11 : Chromatogramme de l'échantillon d'acides gras.
- Figure 12 : Chromatogramme des étalons.
- Figure 13 : Schéma de l'installation de synthèse du trioxyde de soufre liquide.
- Figure 14 : Installation de sulfonation en continu sur un réacteur à film tombant.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1 : Classes de tensioactifs.
- Tableau 2 : Propriétés physiques du trioxyde de soufre.
- Tableau 3 : Teneur massique et propriétés physico-chimiques des acides gras de l'huile de tournesol.
- Tableau 4 : Viscosité de la charge d'acides gras à différentes températures.
- Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de la charge d'acides gras.
- Tableau 6 : Composition centésimale massique de l'échantillon en acides gras.
- Tableau 7 : Paramètres opératoires de la sulfonation des acides gras.
- Tableau 8 : Teneur en matière active anionique des différents échantillons.
- Tableau 9 : Teneur en eau et matières volatiles des différents échantillons.
- Tableau 10 : Tension superficielle des différents échantillons à différentes concentrations.
- Tableau 11 : Concentration micellaire critique des différents échantillons d'acides gras sulfonés.
- Tableau 12 : Couleur des différents échantillons d'acides gras sulfonés selon les méthode LOVIBOND.
- Tableau 13 : Variation du volume de mousse en fonction du temps pour les différents échantillons.
- Tableau 14 : Variation du temps de mouillage en fonction de la concentration des différents échantillons.

LISTE DES GRAPHES

- Graphe 1 : Variations de la viscosité de la charge d'acides gras en fonction de la température.
- Graphe 2 : Influence du rapport molaire SO_3 /acides gras sur la teneur en matière active du produit.
- Graphe 3 : Variations de la tension superficielle en fonction de LnC de l'ECH1 à 23°C.
- Graphe 4 : Variations de la tension superficielle en fonction de LnC de l'ECH2 à 23°C.
- Graphe 5 : Variations de la tension superficielle en fonction de LnC de l'ECH3 à 24°C.
- Graphe 6 : Variations de la tension superficielle en fonction de LnC de l'ECH4 à 24°C.
- Graphe 7 : Variations de la tension superficielle en fonction de LnC de l'ECH5 à 24°C.
- Graphe 8 : Variations de la tension superficielle en fonction de LnC de l'ECH. 6 à 25°C.
- Graphe 9 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 1.
- Graphe 10 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 2.
- Graphe 11 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 3.
- Graphe 12 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 4.
- Graphe 13 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 5.

Graphe 14 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 6.

Graphe 15 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 7.

Graphe 16 : Variations de Lnt en fonction de LnC de l'échantillon 1 à 22°C .

Graphe 17 : Variations de Lnt en fonction de LnC de l'échantillon 2 à 23°C .

Graphe 18 : Variations de Lnt en fonction de LnC de l'échantillon 3 à 24°C .

Graphe 19 : Variations de Lnt en fonction de LnC de l'échantillon 4 à $22,5^{\circ}\text{C}$.

Graphe 20 : Variations de Lnt en fonction de LnC de l'échantillon 5 à 22°C .

Graphe 21 : Variations de Lnt en fonction de LnC de l'échantillon 6 à $22,5^{\circ}\text{C}$.

Graphe 22 : Variations de Lnt en fonction de LnC de l'échantillon 7 à 23°C .

SOMMAIRE

PARTIE THEORIQUE

| | Page |
|---|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 12 |
| CHAPITRE I - GENERALITES SUR LES ACIDES GRAS. | |
| I - 1- Propriétés physiques. | 16 |
| I - 2- Propriétés chimiques. | 17 |
| I - 3- Production des acides gras naturels. | 18 |
| I - 4- Production des acides gras synthétiques. | 19 |
| I - 5- Domaines d'utilisation. | 20 |
| I - 6- Biodégradation des acides gras. | 21 |
| CHAPITRE II - GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS | |
| II - 1- Définition. | 23 |
| II - 2- Structure et Classification. | 23 |
| a - Les tensioactifs anioniques. | 24 |
| b - Les tensioactifs cationiques. | 24 |
| c - Les tensioactifs non ioniques. | 24 |
| d - Les tensioactifs amphotères. | 25 |
| II - 3- Propriétés des agents tensioactifs. | 27 |
| a - Adsorption aux interfaces. | 27 |
| b - Autoagregation ou micellisation. | 27 |
| c - Solubilité. | 27 |
| II - 4- Caractéristiques des tensioactifs. | 31 |
| a - Le pouvoir mouillant. | 31 |
| b - Le pouvoir émulsionnant. | 31 |
| c - Le pouvoir moussant. | 32 |
| d - Le pouvoir solubilisant. | 32 |
| e - Le pouvoir dispersant. | 33 |
| f - Le pouvoir détergent. | 33 |
| II - 5- Applications des tensioactifs. | 36 |
| II - 6- Biodégradabilité des tensioactifs. | 38 |

CHAPITRE III - LA SULFONATION

| | |
|--|----|
| III - 1- Agents de sulfonation. | 40 |
| III - 2- Les réactions de sulfonation. | 41 |
| III - 3- Les procédés de sulfonation. | 43 |

CHAPITRE IV - DOMAINES D'UTILISATION DES ACIDES GRAS SULFONES 48

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION 51

Première Partie : Analyse et Caractérisation de la charge.

| | |
|---|----|
| I - 1 - But. | 55 |
| I - 2 - Analyse physico-chimique. | 55 |
| a - La densité. | 55 |
| b - Indice de réfraction. | 56 |
| c - Viscosité cinématique. | 57 |
| d - Couleur LOVIBOND. | 60 |
| e - Teneur en eau et matières volatiles. | 60 |
| f - Point de fusion. | 61 |
| g - Indice de saponification. | 62 |
| h - Indice d'acide. | 63 |
| i - Indice d'iode. | 64 |
| j - Indice de peroxyde. | 65 |
| I - 3 - Chromatographie en phase gazeuse. | 68 |
| a - Principe de la CPG. | 68 |
| b - Mode opératoire. | 68 |
| c - Interprétation des résultats. | 70 |
| I - 4 - Conclusion | 74 |

Deuxième Partie : Sulfonation de la charge d'acides gras :

| | |
|---|----|
| II - 1 - But. | 76 |
| II - 2 - Description de l'installation. | 76 |
| a - Installation de synthèse et de conservation de SO_3 liquide. | 76 |
| b - Installation de sulfonation en continu. | 76 |
| II - 3 - Essais de sulfonation. | 79 |
| a - Mode opératoire. | 79 |
| b - Choix des paramètres opératoires. | 80 |

Troisième Partie : Analyse et caractérisation du produit de sulfonation.

| | |
|---|-----|
| III - 1 - Teneur en matière active anionique. | 84 |
| III - 2 - Teneur en eau et matières volatiles. | 86 |
| III - 3 - Concentration micellaire critique. | 88 |
| III - 4 - Couleur LOVIBOND. | 98 |
| III - 5 - Pouvoir moussant. | 99 |
| III - 6 - Pouvoir mouillant. | 108 |
| Conclusion. | 118 |
| CONCLUSION GENERALE | 120 |
| BIBLIOGRAPHIE | 122 |
| ANNEXES | 126 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE:

L'usage des huiles et des graisses végétales et animales à des fins non alimentaires remonte à la préhistoire. Ces matières premières renouvelables furent pratiquement les seules utilisées pour lubrifier et graisser jusqu'au début de ce siècle.

La volonté de l'autarcie économique du gouvernement Allemand dans les années 30, puis la pénurie de Corps Gras durant la seconde guerre mondiale, imposèrent le développement de matières grasses synthétiques [1].

Dès lors, l'utilisation des corps gras a pris un développement qui n'a cessé de s'accroître. Elle a débordé largement le cadre des industries alimentaires et de la savonnerie pour s'engager dans la voie de la lipochimie et s'introduire dans de nombreuses industries annexes [2].

Les graisses et les huiles d'origine végétale et animale, avec les acides qui y sont contenus, sont jusqu'à nos jours les matières premières essentielles de la savonnerie ; elles ont été à l'origine également les matières premières de la synthèse des substances à activité interfaciale.

L'étude de la valorisation d'une coupe d'acides gras est un sujet de recherche qui nous a été proposé par l'Entreprise Nationale des corps gras (ENCG) dans le cadre de la convention qui lie cette entreprise à l'Ecole Nationale Polytechnique.

La coupe d'acides gras faisant l'objet de cette étude est issue du raffinage de l'huile de tournesol dans les unités UP1, UP5 et UP6 de l'ENCG dont la capacité de raffinage globale s'élève à 440 tonnes / jour.

Jusqu'à un passé récent, ce sous produit qui représente environ 15 tonnes / jour, était directement rejeté à la mer, contribuant ainsi à la charge polluante de la zone portuaire d'ALGER.

Le présent travail consiste en premier lieu à caractériser cette charge d'acides gras en abordant l'étude de ses propriétés physico-chimiques et en l'analysant par l'une des méthodes les plus élaborées, la chromatographie en phase gazeuse.

La deuxième partie a porté sur la sulfonation de la charge d'acides gras par le trioxyde de soufre gazeux et dilué dans l'air en utilisant un réacteur à film tombant en vue d'obtention d'un produit tensioactif.

La troisième étape consiste à analyser le produit de sulfonation par différentes méthodes normalisées. On exposera les résultats obtenus et on en discutera ensuite les applications que l'on peut tirer.

PARTIE THEORIQUE

PREMIER CHAPITRE

GENERALITES SUR LES ACIDES GRAS

I. GENERALITES SUR LES ACIDES GRAS :

Les acides gras font partie de la grande famille des corps gras. Ces derniers sont très utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que pour la synthèse des agents de surface, ils sont composés d'acides différenciés entre eux, d'une part, par le nombre d'atomes de carbone de leur chaîne, et par leur degré d'insaturation d'autre part.

Il existe plus de 70 acides gras connus à l'état naturel, à chaînes normales saturées, mono ou polyinsaturées ou possèdent des fonctions autres que la fonction carboxylique. L'apparition de doubles liaisons sur les chaînes peut donner naissance à une série d'isomères. La structure hydrocarbonée est linéaire et comporte le plus souvent un nombre paire d'atomes de carbone, en raison des règles de la biosynthèse [2].

I.1. Propriétés Physiques :

Les applications et l'utilisation industrielle des acides gras nécessitent une bonne connaissance de leurs propriétés physiques et chimiques.

Les propriétés physiques des acides gras varient dans le même sens que celles des triglycerides [3].

- La température de fusion dépend du nombre d'atomes de carbone, du degré d'insaturation et de la structure de la chaîne hydrocarbonée. Les acides gras insaturés ont habituellement des points de fusion plus bas que ceux de leurs analogues saturés.
- La densité des acides gras liquides varie linéairement avec la température.
- L'indice de réfraction d'acides gras purs augmente avec l'augmentation de la masse molaire et le nombre de doubles liaisons.
- La capacité calorifique molaire augmente uniformément avec le nombre d'atomes de carbone.
- La conductivité thermique diminue quand la température augmente.
- La viscosité dynamique des acides gras augmente quand la masse molaire augmente et diminue avec l'augmentation de la température.
- La solubilité dans l'eau des acides gras augmente avec la température et diminue quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.
- La tension superficielle d'acides gras liquides diminue quand la longueur de la chaîne diminue et quand la température augmente.

- Les acides gras sont peu conducteurs d'électricité leur conductivité électrique est fonction de la longueur de la chaîne et de la température.

I.2. Propriétés Chimiques :

L'association chaîne aliphatique-carboxyle caractérise les molécules bifonctionnelles dont on sait que la chimie n'est pas toujours simple, surtout compte tenu de l'éloignement des fonctions [3].

a. Propriétés du groupe carboxyle :

- **Estérification :**

La formation des esters à partir des acides gras et des alcools, peut se faire soit directement, soit en transformant l'acide en dérivé plus réactif, soit en activant l'alcool pour une condensation avec le carboxylate.

La réaction d'estérification directe est une réaction équilibrée, catalysée par les acides protoriques forts.

- **Salification :**

Comparés aux acides minéraux, les acides gras sont des acides faibles. Cette acidité causée par la polarisation de la liaison O-H, est due à l'électro-négativité de l'oxygène et à l'effet inductif attracteur du carboxyle sur la forme acide, ainsi qu'à la stabilisation par mésomérie de l'anion de la base conjuguée. Leur faible acidité ($pK \approx 5$) permet leur salification par les bases minérales fortes (hydroxydes) ou faibles (carbonate, bicarbonate) et les bases organiques (amines).

- **Formation des dérivés azotés :**

La formation des dérivés azotés à partir des acides gras revêt une grande importance en raison des nombreuses applications des produits formés (amides, amines, sels...).

- **Formation des chlorures d'acides :**

Les chlorures d'acides sont des dérivés des acides les plus réactifs.

Ils sont préparés à partir d'acides gras au moyen de chlorures inorganiques au organiques (PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 , COCl_2 , ClCOCOC_1 , $\text{Ph}_3\text{P-CCl}_4$)

b. Propriétés de la chaîne hydrocarbonée :

• Réactions de la chaîne saturée :

Les effets électroniques du groupe carboxyle entraînent une réactivité tout à fait particulière de l'atome de carbone directement lié à la fonction, qui peut réagir sous forme de carbanion, de radical ou dans une structure énolique.

Les autres méthylènes d'une chaîne grasse saturée sont peu réactifs et l'introduction d'un substituant se fera au hasard sur toute la chaîne.

• Réaction d'isomérisation :

Les doubles liaisons des acides gras, quelle que soit leur position dans la chaîne carbonée (sauf en bout de chaîne) peuvent adopter deux configurations cis ou trans. L'isomérisation implique une rotation au niveau de la double liaison. Cette réaction est réalisée dans des conditions qui font appel à des réactifs qui s'additionnent et s'éliminent comme le sélénium, les oxydes d'azote et les thiols.

Dans le cas des acides à longue chaînes éthyléniques, les réactions de migration, de conjugaison et de cyclisation sont possibles.

• Autres réactions :

Il existe d'autres réactions de la chaîne hydrocarbonée comme les réactions d'addition, d'élimination et de scission des chaînes.

I.3. Production des acides gras naturels :

Les acides gras sont largement distribués dans la nature comme composants de lipides, de corps gras (esters d'acides gras et de glycérol) et de cires (esters d'acides gras et d'alcools gras)...[4].

Pour l'industrie des acides gras, plusieurs matières grasses disponibles par grandes quantités sont utilisées comme matières premières. Les acides gras sont obtenus à partir de ces dernières par plusieurs méthodes :

a. Décomposition de corps gras :

Les corps gras sont composés de triglycérides, par décomposition de ces derniers, les acides gras et le glycérol peuvent être obtenus.

Les agents de décomposition les plus importants sont l'eau (hydrolyse), le méthanol (méthololyse), la soude caustique (saponification) et les amines (aminolyse) [4].

b. Séparation des acides gras :

La séparation des acides gras se base sur leurs propriétés physiques. Plusieurs opérations sont utilisées industriellement telles que la distillation, la cristallisation, l'extraction et l'adsorption.

c. Modification des acides gras :

Les acides gras insaturés peuvent être transformés en acides gras saturés par hydrogénation. Ils peuvent aussi subir des réactions d'isomérisation.

I.4. Production des acides gras synthétiques : [4, 5, 6]

a. Oxydation des alcanes :

Les acides gras à chaîne linéaire C_4 - C_{22} sont obtenus à partir de l'oxydation des alcanes C_{18} - C_{32} au moyen de l'air à 110°C . Le catalyseur utilisé peut être un sel de manganèse, de cobalt, de nickel ou autre métal. L'oxydation donne en plus des acides gras des sous produits comme les aldéhydes, les cétones et les esters.

b. Hydroformylation :

Dans la "réaction OXO", le monoxyde de carbone et l'hydrogène réagissent avec les oléfines pour former des aldéhydes (oxo synthèses). Cette réaction fortement exothermique a lieu en présence d'un catalyseur à une température supérieure à 180°C et une pression entre 8 et 30 Mpa.

L'oxydation des aldéhydes donne des acides gras à chaînes linéaires ou branchées en carbone alpha. Ceux-ci varient selon le catalyseur utilisé. Les catalyseurs convenables sont : le cobalt et les complexes de rhodium. Ce dernier donne un pourcentage élevé d'acides gras linéaires.

c. Hydrocarboxylation :

L'addition du monoxyde de carbone à des oléfines en présence de catalyseur donne un produit intermédiaire qui réagit avec de l'eau pour donner des acides gras ramifiés. Le catalyseur peut être l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide fluorhydrique. La réaction est effectuée à 80°C sous une pression de 10 Mpa.

d. Autres méthodes :

Les acides gras peuvent être obtenus comme sous-produits dans plusieurs procédés. L'acide nonadoïque (pelargonique) est obtenu comme sous-produit dans la fabrication du 1,7 heptane dicarboxylique par l'ozonolyse de l'acide oléique.

L'ozonolyse des oléfines peut donner des acides gras à chaîne linéaire, mais cette méthode n'est pas exploitée à l'échelle industrielle.

L'addition de l'anhydride acétique à des oléfines donne des produits intermédiaires qui, après hydrolyse, donnent des acides gras à chaînes ramifiées, avec une masse moléculaire élevée et un point de fusion bas.

On peut obtenir des acides gras à partir de l'oxydation des cires. La cire doit être traitée préalablement pour éliminer les impuretés, l'oxydation s'effectue au moyen de l'air à pression atmosphérique et une température entre 80 et 120°C en présence de catalyseur (KMnO_4 , NaCO_3). La cire oxydée contient 35 % d'acides gras.

I.5. Domaines d'utilisation :

La chimie des corps gras fournit plusieurs familles d'additifs pour matières plastiques basées sur les acides gras et leur dérivés (esters, amides, amines et dérivés) qui remplissent différentes fonctions applicatives [3].

Ces additifs interviennent principalement pour apporter des propriétés :

- antistatiques
- lubrifiantes (glissement, antibloquant et démoulage)
- stabilisante à la chaleur (pour PVC).
- antibuée.
- catalyseur, plastifiants.
- ...

Dans les industries des détergents, des savons et cosmétiques, les acides gras sont utilisés sous forme de leurs sels. Ils sont obtenus simplement par la neutralisation des huiles végétales. Les esters d'acides gras sulfonés sont aussi utilisés comme matière première pour les détergents.[4]

Les acides gras conjugués, les acides gras saturés et les acides gras à chaîne courte sont utilisés dans la préparation des peintures.

Les acides gras donnent par éthoxylation naissance à une série de molécules à caractère hydrophile plus ou moins marqué selon le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène greffé. L'acide gras le plus courant dans ce cas est l'acide stéarique. Ils sont utilisés comme émulsionnants en association avec d'autres composés d'acides gras à caractère plus lipophile.[4]

I.6. Biodégradabilité des acides gras :[4]

Les acides gras et le glycérol sont les composés majoritaires des rejets des industries des corps gras et les savonneries. Les acides gras ne présentent pas beaucoup de danger pour l'environnement parcequ'ils sont peu toxiques et facilement biodégradables.

Dans certaines conditions les acides gras insaturés se dégradent plus rapidement que leurs analogues saturés. La vitesse de dégradation des acides gras saturés augmente quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée diminue.

La pollution atmosphérique due aux industries des acides gras qui résulte de la ventilation des réservoirs de stockage, réacteurs ou autres unités, provient des odeurs plutôt que de la toxicité des acides gras.

DEUXIEME CHAPITRE

GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS

II. GENERALITES SUR LES TENSIOACTIFS

II.1. Définition:

Les tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais Surfactants (abréviation de SURFACE ACTIVE Age NTS) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales.[7]

Du point de vue phénoménologique, les agents tensioactifs (ou surfactifs) sont des substances capables de changer de manière significative l'énergie superficielle de leurs solvants, même à des concentrations très faible. Les plus anciennement connus sont les savons.[1]

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarité différentes.

- Une partie appolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile).
- Une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau).

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée (s) aliphatique (s) linéaire (s) ou ramifié (s), ou aromatique (s) ou encore alkylaromatique (s). En règle générale, le caractère hydrophobe croit avec le nombre d'atome de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.[7]

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constitué par un ou plusieurs groupement (s) polaires ionique (s) ou non ionique (s).

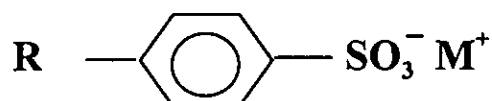
II.2. Structure et classification:

Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouvernent leurs propriétés. Ils sont répartis en quatre grandes familles : anioniques, cationiques non ioniques et amphotères. (Tableau 1) [7]

a- Les tensioactifs anioniques:

Ils s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un petit cation: Cesont principalement les carboxylates, sulfates, sulfonates ou phosphates. Ils sont les plus utilisés industriellement.

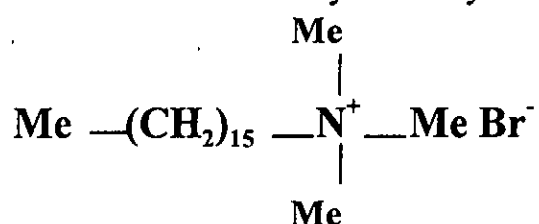
Exemple: les alkylarylsulfonates



b- Les tensioactifs cationiques:

Ils donnent en solution aqueuse un cation organique tensioactif et un petit anion. Ils dérivent souvent d'amines grasses. Les principaux sont des sels d'ammonium quaternaires. Ils présentent la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées électronégativement, normalement hydrophiles, pour les rendre lipophiles. Ils permettent donc d'inverser la mouillabilité d'une surface.[1]

Exemple: Le bromure de cetyltriméthyl ammonium



c- Les tensioactifs non ioniques:

Ils ne s'ionisent pas en solution. L'hydrophilie est apporté par des groupements fonctionnels non chargés (alcools, ether, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygene. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels.

Exemple: les dodécanols polyéthoxylés:



d. Les tensioactifs amphotères (Zwitterioniques):

Ils comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique. Cependant au pH isoélectrique, leurs solutions aqueuses ne sont pas conductrices et sont parfois classifiées comme non ioniques. Ce sont par exemple des alkylaminoacides, des alkylbetaines, des sulfobetaines, etc...

Exemple: le n-décyl N,N-diméthylamoniopropane sulfate.

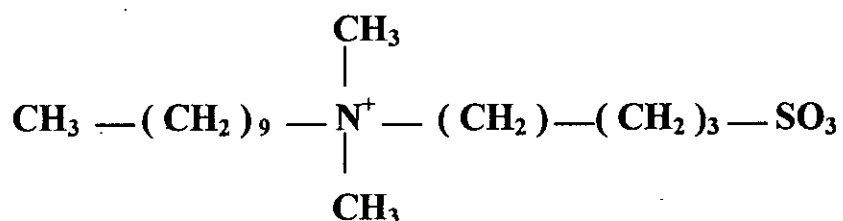
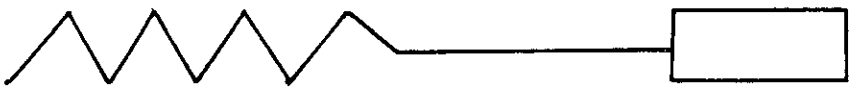


TABLEAU 01: Classe de tensioactifs

| Classes de Tensioactifs | |
|--|--|
|  | |
| partie lipophile | Tête hydrophile |
| apolaire, chaine hydrocarbonée | polaire, ionique ou non ionique |
| <p>Aliphatique :</p> <ul style="list-style-type: none"> - linéaire - ramifiée - insaturée <p>Aromatique</p> <p>Alkylaromatique</p> <p>Origine:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Petrochimie - Huiles végétales - Graisses animales | <p>anionique</p> <ul style="list-style-type: none"> - $\text{CO}_2^- \text{M}^+$ - $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ - $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ - $(\text{RO})_n \text{PO}^{(3-n)-} (3-n) \text{M}^+$ 4-n |
| | <p>cationique</p> <ul style="list-style-type: none"> - $(\text{R})_n \text{NH}_{4-n}^+, \text{X}^-$ - $\text{R}_4\text{N}^+, \text{X}^-$ |
| | <p>Zwiterionique</p> <ul style="list-style-type: none"> - $\text{N}^+ \text{---} \text{CO}_2^-$ - $\text{N}^+ \text{---} \text{SO}_3^-$ |
| | <p>Non ionique</p> <ul style="list-style-type: none"> - OR, -OH, -CO₂R, -CONHR - $(\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O})_n \text{---}$ <p>Polyol</p> |

II.3. Propriétés des agents tensioactifs:

a. Adsorption aux interfaces:

Les molécules de tensioactifs ont tendances à s'orienter, à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide qu'aux interfaces liquide-gaz (figures 1,2). Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface et donc de l'aire occupé par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée la tension interfaciale est minimale et constante. [7]

b. Autoagrégation ou micellisation :

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau / air. Une augmentation de la concentration conduit à des fluides structurés. A partir d'un certain seuil, des agrégats appelés micelles se forment à l'intérieur de la solution, figure 3. Cette concentration d'apparition des micelles est appelée concentration micellaire critique (C.M.C), elle correspond à une brutale variation de la dérivée de nombreuses propriétés physiques par rapport à la concentration, figure 4.[1]

c. Solubilité :

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leur partie hydrophobe et hydrophile (h.l.b, hydrophilie-lipophilie balance) et de la température.

La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Kraft ou température critique de micellisation. Dans la plus part des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft est inférieur à la température d'utilisation.

Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés la solubilité diminue lorsque la température augmente. En règle générale, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble.[7]

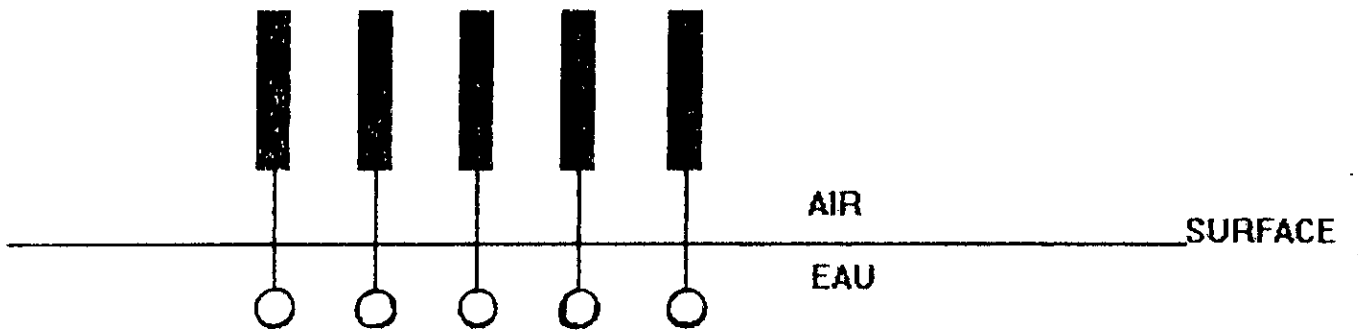


Figure 1 : Interface liquide-gaz.

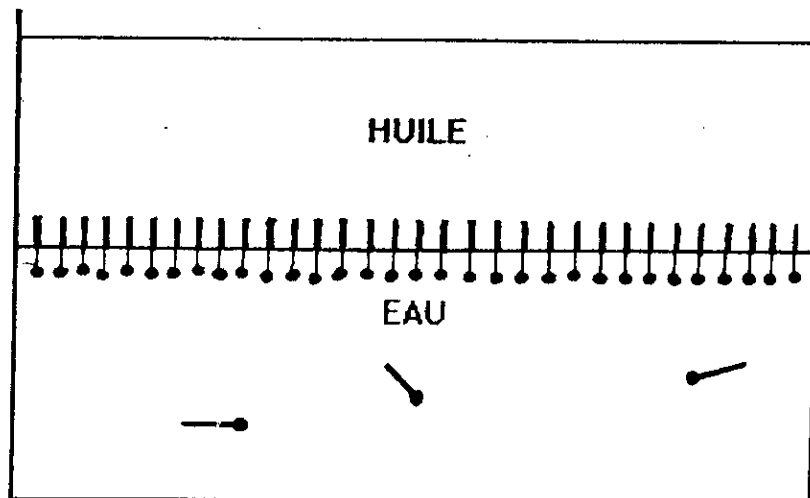


Figure 2 : Interface liquide-liquide.

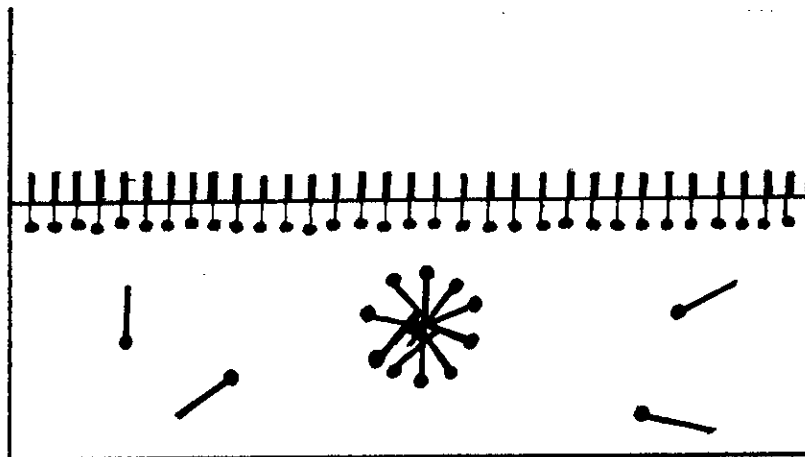


Figure 3 : Formation de micelle.

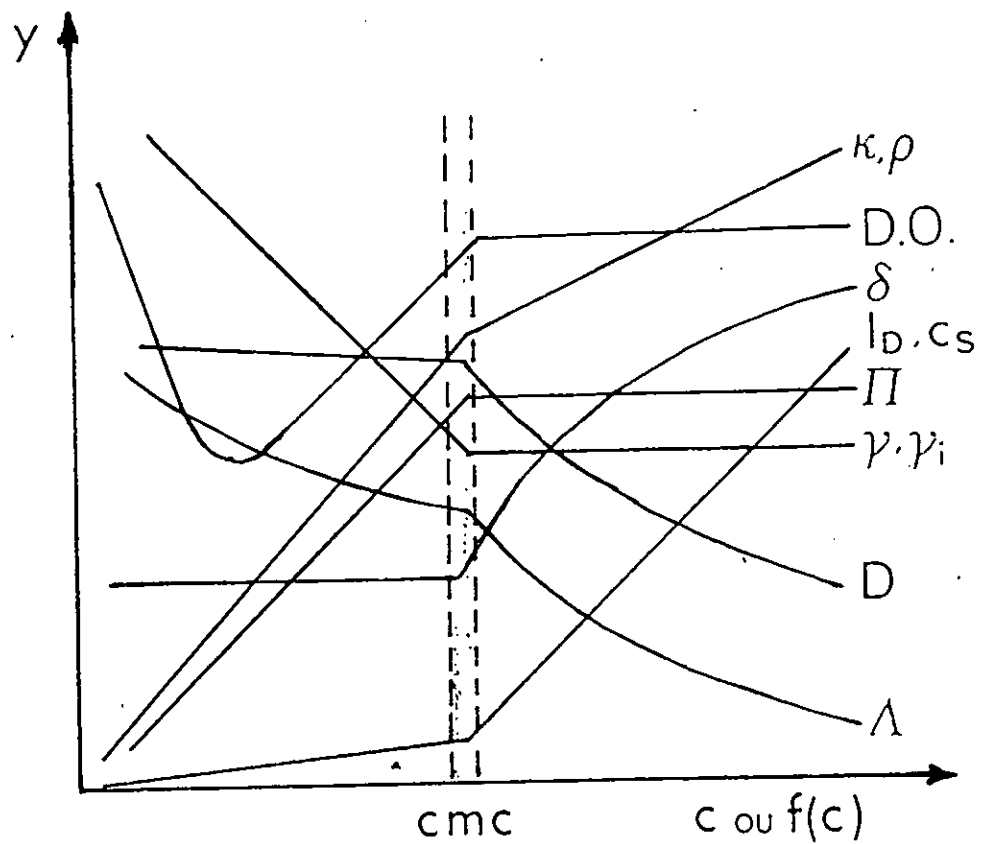


Figure 4 : Variation de quelques propriétés physiques en fonction de la concentration, autour de la CMC.

- Association des tensio-actifs : aspect phénoménologique. Variation de diverses propriétés y en fonction de la concentration c du tensio-actif :
 κ : conductivité spécifique, ρ : masse volumique; D.O. : densité optique d'une solution de colorant; δ : déplacement chimique en RMN (peut aussi être porté en fonction de $1/c$); I_D : intensité lumineuse diffusée, c_s : concentration d'une substance solubilisée; Π : pression osmotique; γ : tension superficielle, γ_i : tension interfaciale (à porter de préférence en fonction de $\log(c)$); D : coefficient d'autodiffusion; Λ : conductivité équivalente (à porter de préférence en fonction de \sqrt{c}).

II.4. Caractéristiques des Tensioactifs :

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensioactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs, parmi lesquels, nous citons :

a. le pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant est le degré d'un produit à favoriser la mouillabilité, cette dernière étant la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface. [8]

Les solutions aqueuses de tensioactifs dénotent en général une tendance marquée à mouiller les surfaces solides qui, en raison de leur nature et de leur état physique, sont peu "mouillables" par l'eau seule; cette faculté mouillante est liée aux réductions de la tension superficielle de la solution et de l'angle de contact liquide-solide.[9]

Les propriétés d'agent mouillant d'un tensioactif sont influencées par des facteurs externes tels que la température, le pH, la présence d'électrolytes ou l'addition de composés organiques polaires. [7]

Le pouvoir mouillant est lié à :

- La tension superficielle
- La viscosité de la solution
- La vitesse de formation des couches d'adsorption
- La mobilité des molécules en solution.[8]

b. Le pouvoir émulsionnant :

Une émulsion est une dispersion colloïdale d'un liquide dans un autre non miscible, obtenu par agitation violente. [10, 11]

Le pouvoir émulsionnant est l'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion.

Nous distinguons deux formes d'émulsions :

- Emulsion huileuse où la phase dispersée est l'eau
- Emulsion aqueuse où la phase dispersée est l'huile

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instable. La stabilisation d'émulsions requiert la présence d'un ou plusieurs composés tensioactifs dont le rôle est de diminuer la tension interfaciale afin de permettre la dispersion .[10]

Le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue : l'obtention d'une émulsion de type huile dans l'eau nécessite un tensioactif à caractères plutôt hydrophile et inversement une émulsion de type eau dans l'huile fera appel à un tensioactif à caractère lipophile. [11]

c. Le pouvoir moussant :

La mousse est un ensemble de bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans le liquide.

Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude qu'ont certaines substances tensioactives à former la mousse. Il est caractéristique des solutions possédant une surface organisée, les liquides purs ne moussent pas. La mousse est généralement produite lorsqu'un tensioactif est introduit au sein des liquides. Mais il est également vrai que nous pouvons obtenir des mousses persistantes avec des solutions de certains sels minéraux dont la tension superficielle est bien supérieure à celle de l'eau pure. Donc, la formation de mousse ne semble pas être directement liée à la diminution de la tension superficielle des liquides. [10]

d. Le pouvoir solubilisant :

Au dessus de la concentration critique, les solutions de tensioactifs ont le pouvoir de solubiliser les produits insolubles ou peu solubles.

Ce phénomène a reçu le nom de solubilisation, dont il existe trois types :

- La solubilisation interne est due à l'inclusion à l'intérieur des micelles de produits insolubles ou peu solubles, Figure 5 a.

- La solubilisation par association a lieu entre les molécules de l'agent de surface et du produit à solubiliser qui doit être lui-même largement polaire. Les micelles deviennent des micelles mixtes, Figure 5b.
- La solubilisation externe est liée à l'adsorption des molécules du produit solubilisé à l'extérieur des micelles, Figure 5c.

e. Le pouvoir dispersant :

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains agents de surface à maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. [8]

La mise en suspension des particules nécessite la présence d'un ou plusieurs tensioactifs. Le mécanisme par lequel ceux-ci peuvent provoquer la dispersion des agglomérats est toujours celui de l'adsorption sur les surfaces des particules qui entraîne une réduction des forces interfaciales entre les mêmes particules, de sorte que l'attraction entre celle-ci et l'eau est plus grande qu'entre les particules elles-mêmes. [12]

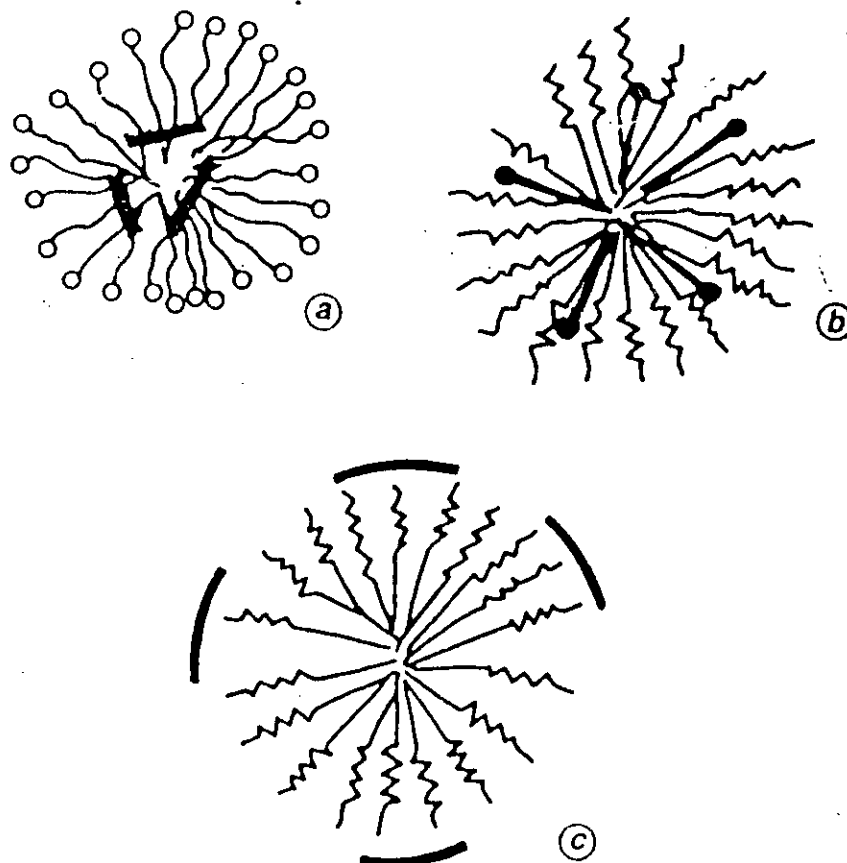
f. Le pouvoir détergent :

Le pouvoir détergent d'un agent de surface renseigne sur l'aptitude de celui-ci à détacher d'un support les produits qui le souillent et à les maintenir en dispersion (Figure 06).

Le pouvoir détergent est la résultante des propriétés des agents de surface [8]:

- La tension d'adhésion vis-à-vis du support, qui doit être supérieure à celle de la salissure vis-à-vis de ce même support afin de permettre à l'agent de surface de le remplacer.
- Le pouvoir émulsionnant qui maintient les salissures en émulsion.
- Le pouvoir dispersant qui maintient les salissures en suspension.

Le pouvoir détergent ne peut être défini en valeur absolue, car il dépend de nombreux facteurs : nature du support solide, nature de la salissure, conditions de lavage (température, durée, agitation, pH, ...) et la présence d'additifs.



La micelle (a) correspond à une micelle de produit anionique dont les molécules sont représentées par des traits fins terminés par un petit cercle représentant la partie hydrophile de la molécule. Le produit solubilisé est en traits plus épais.

Les micelles (b) et (c) correspondent à des micelles d'agents de surface non ioniques, dont les molécules sont sous forme de traits fins. Le produit solubilisé est en traits plus épais.

Les points noirs au bout des molécules solubilisées, dans l'exemple (b), illustrent le fait que les molécules en question sont légèrement polaires, donc possèdent un groupe légèrement hydrophile.

Figure 5 : Différents types de solubilisation.

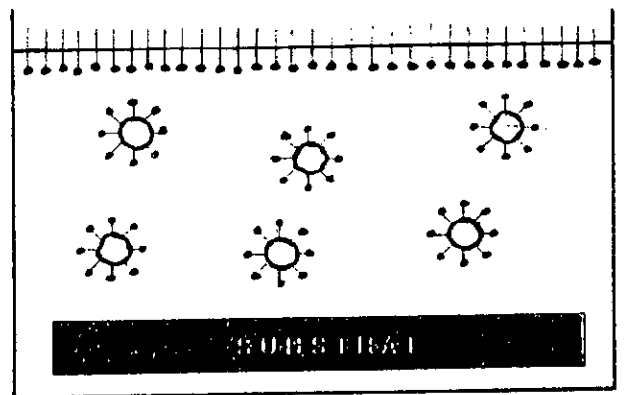
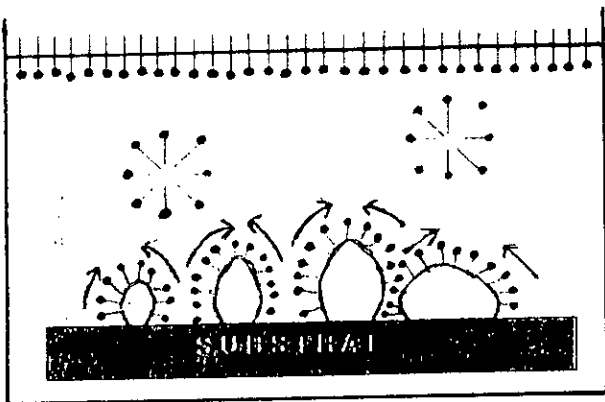
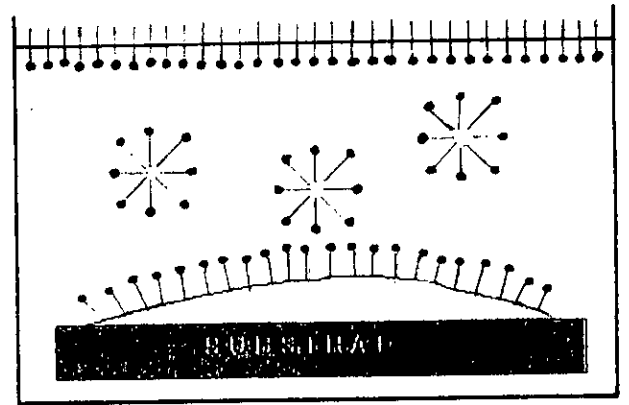
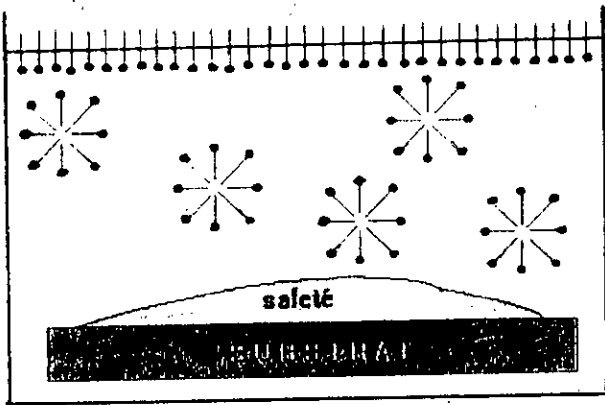


Figure 6 : Mécanisme de la détergence

II.5. Les applications des tensioactifs :

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques, ils sont :

- soit des matières premières de base pour la formulation des spécialités à usage ménager : détergent pour linge, shampooings, produits d'entretien, etc...
- soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication [8].

Quelques applications des tensioactifs sont illustrées par les exemples suivants :

a. Industrie Pétrolière :

Les agents tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses opérations de l'industrie pétrolière, depuis l'extraction du pétrole brut jusqu'à l'obtention des produits finis.

Ils sont utilisés comme des émulsionnants, lors de l'extraction, qui permet la séparation très rapide du pétrole de l'eau, comme des agents moussants, dispersants dans les liquides de forage, pour suspendre les particules solides et comme agents anticorrosion [6, 8, 13].

b. Industrie Textile :

Les opérations générales des industries textiles offrent des possibilités nombreuses d'usages intéressants des agents tensioactifs.

En règle générale chaque type d'agents tensioactifs possède quelques propriétés saillantes qui peuvent être utilement mises à profit ; ce sera un grand pouvoir mouillant ou pénétrant, ou effet spécifique dans la teinture; ou sa compatibilité avec les sels ou autres produits chimiques ou une certaine affinité pour les fibres, etc... [6].

c. Industrie Cosmétique :

Les agents tensioactifs, sous leurs diverses formes, sont utilisés dans de nombreuses préparations cosmétiques. Les crèmes pour la peau et pour les cheveux, crèmes à raser, dentifrice ainsi que d'autres produits gras pour les soins du corps contiennent des quantités plus ou moins grandes de substances à activité interfaciale [6, 14].

d. Flottation des minerais :

Il s'agit d'un procédé d'enrichissement des minerais en milieu aqueux. Cet enrichissement est lié à la propriété que possèdent les bulles gazeuses, au sein d'une solution d'entraîner avec elles les petites particules lorsque celles-ci sont hydrophobes [8].

e. Lubrification :

Les huiles lubrifiantes contiennent des additifs (agents de surface pour milieux non aqueux) qui, grâce à leur forte tension d'adhésion vis-à-vis des métaux, évitent la rupture ou le décollement du film huileux sous l'effet de fortes contraintes [8].

f. Plâtres et ciments allégés :

L'introduction d'agents moussants dans la préparation des plaques de plâtre ou de mortiers permet à la fois de diminuer la densité des produits finis et d'améliorer leur qualité d'isolation [8].

g. Autres domaines d'application :

En dehors des domaines cités ci-dessus, il y a encore un grand nombre d'autres applications. Les tensioactifs sont utilisés :

En métallurgie pour le nettoyage, le décapage, les huiles de coupe et la lutte contre la corrosion.

En agriculture, comme émulsionnants et mouillants pour la lutte contre les nuisances.

En papeterie, comme mouillants et dispersants, adjuvants pour la peinture et l'imprégnation.

Dans l'industrie de l'alimentation : comme émulsionnants de la margarine et des matières grasses, et dans l'industrie de conserverie, dans l'industrie du cuir, dans la préparation des laques, des colorants et des encres, etc...

II.6. Biodégradabilité des tensioactifs :

L'utilisation de plus en plus répandue des tensioactifs dans plusieurs industries et leurs rejet dans la nature a contribué à une pollution néfaste de l'environnement .[15]

Entre temps, la législation pour la pollution de l'environnement dans différents pays impose aux industriels d'utiliser des produits plus ou moins biodégradables, c'est à dire qu'ils soient détruits dès leur rejet dans la nature.

Malheureusement, les exigences de biodégradabilité ne s'harmonisent pas nécessairement avec celles d'un tensioactifs de sorte que les fabricants soient obligés de continuer leurs recherches en vue d'améliorer les propriétés de leurs produits [15].

Une règle générale a été déduite concernant les structures moléculaires les plus favorables à la biodégradabilité. Les molécules à chaîne droite qui contiennent des groupements ester ou amide sont faciles à dégrader. Par contre les sulfonates à chaînes ramifiées, et dérivés condensés d'oxyde d'éthylène et les polyéthylènes sont considérés comme "durs" difficiles à dégrader [11].

TROISIEME CHAPITRE

LA SULFONATION

III. LA SULFONATION :

La réaction de sulfonation consiste en la formation d'une liaison C-S entre un atome de Carbone et un groupement sulfonique $-SO_3-$. Dans le produit final, le soufre est lié à trois atomes d'oxygène et se trouve au degré d'oxydation +6.

III.1. Agents de sulfonation :

Les principaux agents de sulfonation sont l'acide sulfurique, l'oléum, le trioxyde de soufre gazeux (réacteur à film) ou dissous sous forme libre ou associé à une base de Lewis, la chlorhydrine sulfurique et également les dérivés de SO_2 [1].

La nature de l'agent de sulfonation joue un rôle essentiel en ce qui concerne la composition des sulfonates [3]. Nous nous intéressons dans ce chapitre au trioxyde de soufre SO_3 .

La molécule de SO_3 est plane, triangulaire et symétrique. Les trois atomes d'oxygène sont donc équivalents, la liaison S-O y est très courte (1,418 Å) contre 1,432 Å dans SO_2 [1].

Le trioxyde de soufre est liquide à température ambiante. Il se solidifie très facilement lorsque la température devient inférieure à 17°C. En présence d'humidité, il se forme un polymère qui ne peut être fondu et se sublime à 50°C [1] engendrant de fortes variations de pression, ce qui rend la manipulation de SO_3 extrêmement dangereuse, en raison de son caractère particulièrement agressif. Quelques propriétés physiques de SO_3 sont reportées dans le tableau 02 [16, 17].

TABLEAU 02 : Propriétés Physiques du Trioxyde de Soufre

| |
|--|
| NOM : Trioxyde de Soufre Masse molaire: 80 |
| FORMULE CHIMIQUE : SO_3 ((SO_3) ₂) |
| APPARENCE : Incolore; fume en contact avec l'umidité |
| DENSITE : 1,9224 à 20°C |
| SOLUBILITE DANS L'EAU : Très soluble; forme de l'Acide Sulfurique |
| TEMPERATURE DE FUSION : 16,8°C |
| TEMPERATURE D'EBULLITION : 44,8°C |
| CHALEUR SPECIFIQUE (Cal/g à 25-35°C) : 0,77 |
| CHALEUR DE DILUTION (Cal/g) : 504 |
| CHALEUR DE VAPORISATION : 127,4 |
| VISCOSITE (Centrepoise à 30°C) : 1,590 |

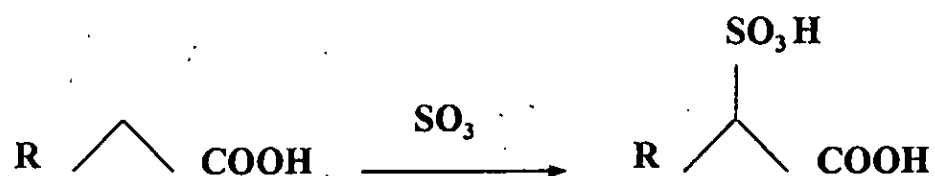
II-2 - Les réactions de Sulfonation :

La préparation des acides alpha-sulfoniques d'acides gras saturés et de leurs sels s'effectue selon trois méthodes principales :

- par sulfonation directe des acides gras saturés.
- par substitution à un halogène d'un groupement sulfonique.
- par sulfitation d'un acide gras mono-insaturé.

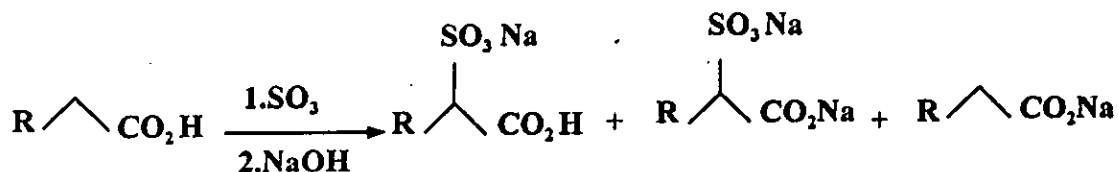
La première et la troisième sont les plus courantes.

Les acides gras réagissent avec le Trioxyde de Soufre libre ou complexe par le dioxane, la pyridine ou l'acide chlorosulfurique, et forme un acide monosulfuré en alpha :



Les sels neutres des acides alpha-sulfoniques, obtenus par sulfonation des acides gras saturés, sont réalisés par neutralisation directe en milieu aqueux à l'aide de divers agents neutralisants.

La sulfonation des acides gras forme après neutralisation à la soude, à côté du sel de l'acide alpha-sulfonique et du savon, le disel du diacide mixte, qui ne provient pas de la saponification du sel de l'acide alpha-sulfonique 3 .



III.3. Les procédés de sulfonation :

Les difficultés imposées par les conditions de la réaction de sulfonation ont suscité de nombreuses études dans la mise au point de réacteurs appropriés.

Les premiers réacteurs de sulfonation étaient de simples cuves à double enveloppe de refroidissement et équipées d'agitateurs. Ils fonctionnent en discontinu. Ce procédé, lent et aléatoire, a été relativement vite remplacé par les procédés continus. Le procédé BALLESTRA utilise plusieurs réacteurs à cuve placés en série ; leur taille et leur nombre dépendent de la capacité de production à réaliser. Chacun de ces réacteurs comporte un circuit de refroidissement.

Le mélange air-SO₃ est alimenté en parallèle à chaque cuve de la série. Le mélange liquide-gaz est assuré par des agitateurs [15, 16].

Une tentative d'innovation a été entreprise ultérieurement en invoquant la technique des films pour effectuer la réaction de sulfonation. Le procédé est basé sur un réacteur constitué d'un tube cylindrique vertical refroidi extérieurement. Le produit à sulfoner coule en film à l'intérieur de ce tube et parallèlement au mélange gazeux alimenté dans le même sens. L'épaisseur du film est contrôlée par la viscosité qui résulte du profil thermique imposé à la paroi refroidie.

Ce procédé donne des résultats satisfaisants vu les meilleurs coefficients d'échanges thermique réalisés et le temps de séjour réduit des matières dans le réacteurs. Mais, la forte viscosité des acides sulfoniques nuit à l'écoulement régulier du film liquide ce qui affecte la qualité du produit de la sulfonation.

Un autre procédé a repris l'idée de la technique du film mais en l'exploitant dans des appareils à couche mince mécaniquement agitée. L'agitation du film favorise l'échange thermique en paroi, ce qui permet de travailler à plus basse température. La viscosité du milieu, du fait de l'agitation mécanique, n'a plus d'influence défavorable et le temps de séjour confère aux produits une qualité constante [15].

Les opérations de sulfonation sont pratiquement semblables pour toutes les matières premières, elles se déroulent avec les phases principales suivantes :

- 1- Sulfonation de la matière organique.
- 2- Neutralisation de l'acide sulfonique et mise à concentration désirée du produit fini.

La réaction de neutralisation peut être réalisée avec plusieurs produits chimiques alcalins comme la soude caustique, l'ammoniaque, le carbonate de sodium, etc...

- **Réacteur à film tombant** :

Le réacteur à film tombant est ordinairement utilisé pour la réalisation des réactions rapides et fortement exothermiques entre un gaz réactif et un liquide, particulièrement quand ce dernier est assez visqueux [18].

Il se retrouve parmi les meilleurs réacteurs adaptés pour ce genre de réaction gaz-liquide. Une des applications qui a donné lieu au plus grand nombre d'études à ce réacteur est certainement la sulfonation des composés organiques au moyen de SO_3 gazeux [19].

Le réacteur à film tombant fait partie des appareils à couche mince, les caractéristiques essentielles de ces appareils peuvent être résumés comme suit, en se référant à la figure 7 :

- Ecoulement de haut en bas d'une phase liquide sous forme de film mince le long de la paroi.
- Ecoulement d'une phase gazeuse dans la partie centrale du tube (de haut en bas ou de bas en haut).
- Transfert de chaleur possible entre le film liquide et la paroi.
- Transfert de masse possible à l'interface gaz-liquide.

Il est important de connaître l'épaisseur du film, la vitesse moyenne de l'écoulement et sa structure (profil des vitesses). Ces caractéristiques nous permettront de connaître la capacité de traitement de ces appareillages, la rétention en liquide, le temps de séjour moyen et la répartition des temps de séjour.

Il faut noter que le film liquide est le plus souvent d'épaisseur fluctuante du fait de la formation d'ondulation à la surface. L'épaisseur du film varie entre une valeur minimale et maximale. L'écart entre ces deux valeurs augmente quand le nombre de Reynolds augmente.

Du fait du profil de vitesse entre la paroi et l'interface gaz-liquide où la vitesse est maximale, on observe une répartition des temps de séjour plus ou moins marquée [19].

Le temps de séjour moyen augmente avec la viscosité mais diminue avec le débit d'alimentation ; le débit du gaz n'a que peu d'influence sur la distribution des temps de séjour [19].

Dans ce type d'appareil, en plus du transfert de chaleur entre le film et la paroi du tube, on peut avoir à considérer le transfert de chaleur entre la phase gazeuse et liquide, ce transfert est certes moins important que celui qui a lieu à la paroi. En effet la surface d'échange comptée par unité de volume de phase liquide prend des valeurs importantes et bien supérieures à celles qui peuvent être obtenues dans les appareils classiques [19].

Comparé aux autres types de réacteurs continus, le réacteur à film tombant semble présenter plusieurs avantages, essentiellement en ce qui concerne le transfert thermique [19], le rapport molaire qui est maintenu le long du tube [21].

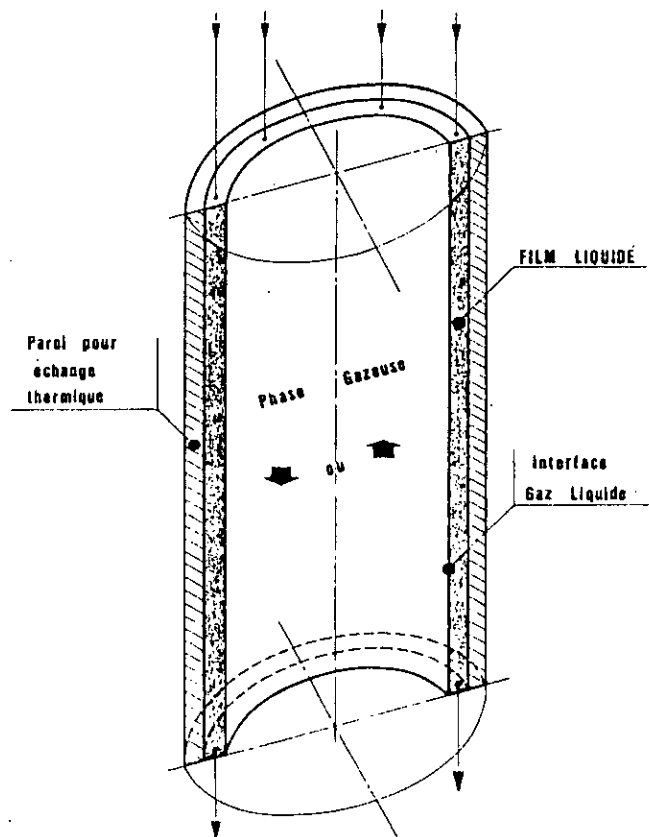


Figure 7 : Caractéristiques principales d'un appareil à film mince utilisé en tant que réacteur.

QUATRIEME CHAPITRE

**DOMAINE
D'UTILISATION DES
ACIDES GRAS
SULFONES**

IV. DOMAINES D'UTILISATION DES ACIDES GRAS SULFONES :

La plupart des corps gras, dont la production industrielle est suffisante et le prix de revient compatible avec les utilisations envisagées, sont soit sulfatés, soit sulfonés, pour être appliqués dans diverses industries (métallurgie, cuir, textile, papeterie, cosmétiques, produits d'entretien, biotechnologie, chimie, etc...), pour ne pas dire toutes les industries, en tant qu'auxiliaire de fabrication et/ou pour le traitement des rejets.

Les emplois des corps gras sulfonés découlent des propriétés massiques et superficielles que leur confère la nature de leurs chaînes grasses constitutives : lubrifiantes, adoucissantes, assouplissantes, antimousses, etc...[3].

Parmi les détergents anioniques, les corps gras interviennent avec les sels des acides gras sulfonés. Citons plus spécialement les " pelargonates " d'héxyle, d'octyle et d'isooctyle ainsi que les esters d'éthyl-2 hexanols et les acides gras du ceprah.

D'une façon générale, nous considérons le schéma de STIRTON, figure 8, nous constatons, que suivant la neutralisation des fonctions acides carboxylique et sulfonique on obtient des agents de surface aux applications les plus variées [2].

- le sel de Ba est un additif pour peinture ;
- le sel de Li est un additif pour graisses lubrifiantes ;
- le dérivé aminé est un dispersant des savons calcaires ;
- le dérivé éthylique du précédent sur la fonction amine conduit aux détergents solides.
- les esters du sulfonate de Na cumulent les propriétés de détergents, émulsionnants, mouillants, dispersants ;
- etc ...

En outre, le poids moléculaire des acides gras, leur ramification, la présence du groupement hydroxyle, l'insaturation des chaînes, communiquent des qualités secondaires appréciables : pouvoir lubrifiant, d'étalement, extrême-pression, inoxydabilité, etc...[3].

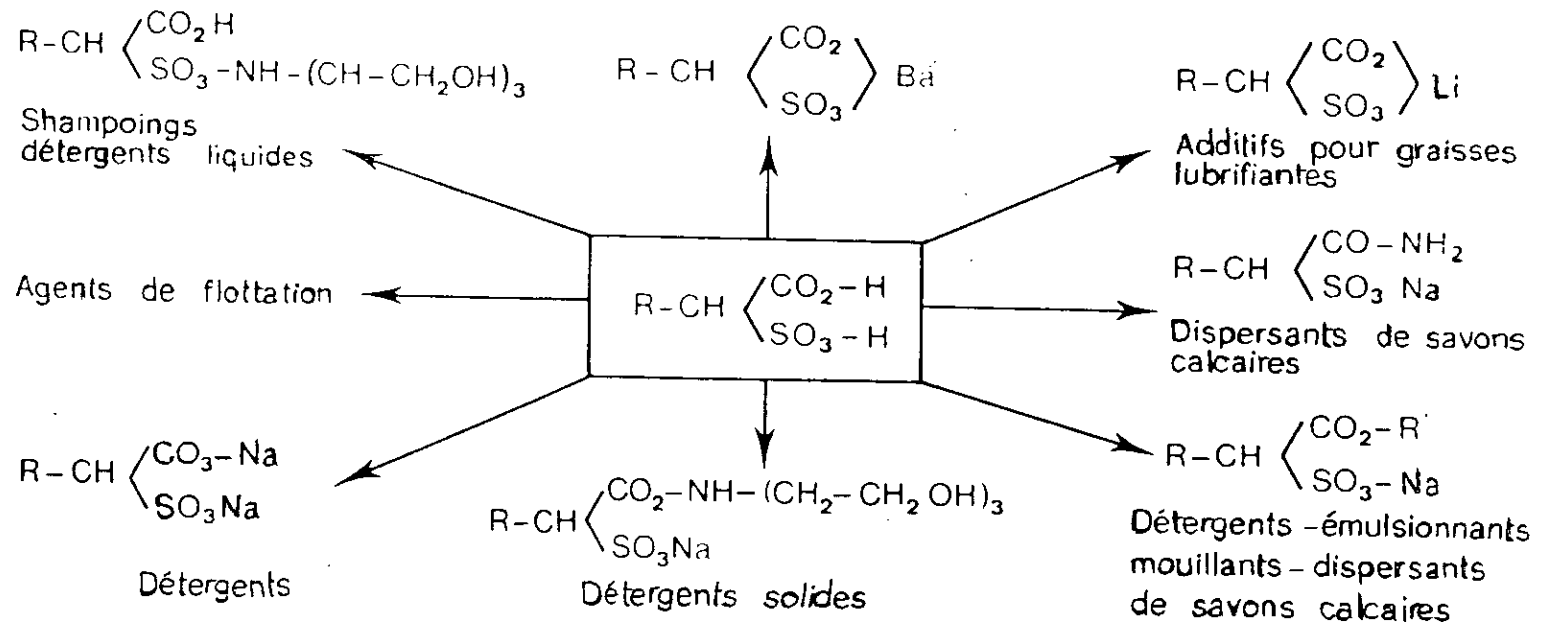


Figure 8 : Schéma de STIRTON.

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

INTRODUCTION :

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle. Dans les deux cas, elles doivent être traitées tant pour leur donner la qualité correspondant au but poursuivi que pour faciliter leur conservation [2].

Les huiles comestibles subissent un raffinage plus complet que les autres. Les opérations essentielles du raffinage, figure 9, sont :

- la démucilagination,
- la neutralisation ou désacidification,
- le blanchiment,
- la désodorisation.

Les corps gras, démucilaginés ou non, doivent être débarrassés des acides libres qu'ils contiennent.

Le principe de la neutralisation est de transformer les acides gras libres en sels de sodium (savon), lesquels très peu solubles dans l'huile, s'en séparent facilement sous forme de pâtes appelées "pâtes de neutralisation". Celles-ci subissent des traitements pour enfin obtenir des acides gras et du glycérol [2].

L'Huile de Tournesol

Comme pour toutes les huiles végétales, l'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides (98 à 99 %) et dans une faible proportion, de substances diverses regroupées sous le terme de "fraction insaponifiable" [3]. La coupe d'acide gras, sujet de notre étude est issue du raffinage de l'huile de Tournesol. Le tableau 3 donne sa composition en acides gras ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Cette composition est exprimée en pourcentage (%) des acides gras totaux, on constate la part importante des acides gras insaturés (87 %) par rapport aux acides gras saturés (13 %).

TABLEAU 3 : Teneur massique et propriétés physiques des acides gras de l'huile de tournesol [3, 22]

| Acide | Nombre d'Atomes de carbone | Nombre de double liaisons | Désignation simplifiée | % massique | Masse molaire M g/mol | Indice d'Acide I _A | Indice d'Iode I _I | Température de Fusion °C | Température d'ébullition °C | Masse Volumique Kg/m ³ | Indice de Réfraction n |
|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------|------------|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Palmitique | 16 | 0 | C 16:0 | 5-7 | 256,42 | 218,2 | | 62,9 | 222 à 16 mmHg | 854 à 50°C | 1,4389 à 70°C |
| Stéarique | 18 | 0 | C 18:0 | 4-6 | 284,47 | 196,8 | | 69,6 | 232 à 15 mmHg | 847 à 70°C | 1,4337 à 70°C |
| Oléique | 18 | 1 | C 18:1 (9 C) | 15-25 | 282,45 | 198,3 | 89,9 | 16,3 | 234 à 15 mmHg | 891 à 20°C | 1,4582 à 20°C |
| Linoléique | 18 | 2 | C 18:2 (n-6) | 62-70 | 280,44 | 199,7 | 181,4 | -5,0 | 202 à 15 mmHg | 864 à 70°C | 1,4689 à 20°C |
| Autres Constituants remarquables | 16 | 1 | C 16:1 | ≤ 0,4 | | | | | | | |
| | 17 | 0 | C 17:0 | ≤ 0,1 | | | | | | | |
| | 18 | 3 | C 18:3 | ≤ 0,2 | | | | | | | |
| | 20 | 0 | C 20:0 | < 1 | | | | | | | |
| | 20 | 1 | C 20:1 | < 0,5 | | | | | | | |
| | 22 | 0 | C 22:0 | < 1 | | | | | | | |

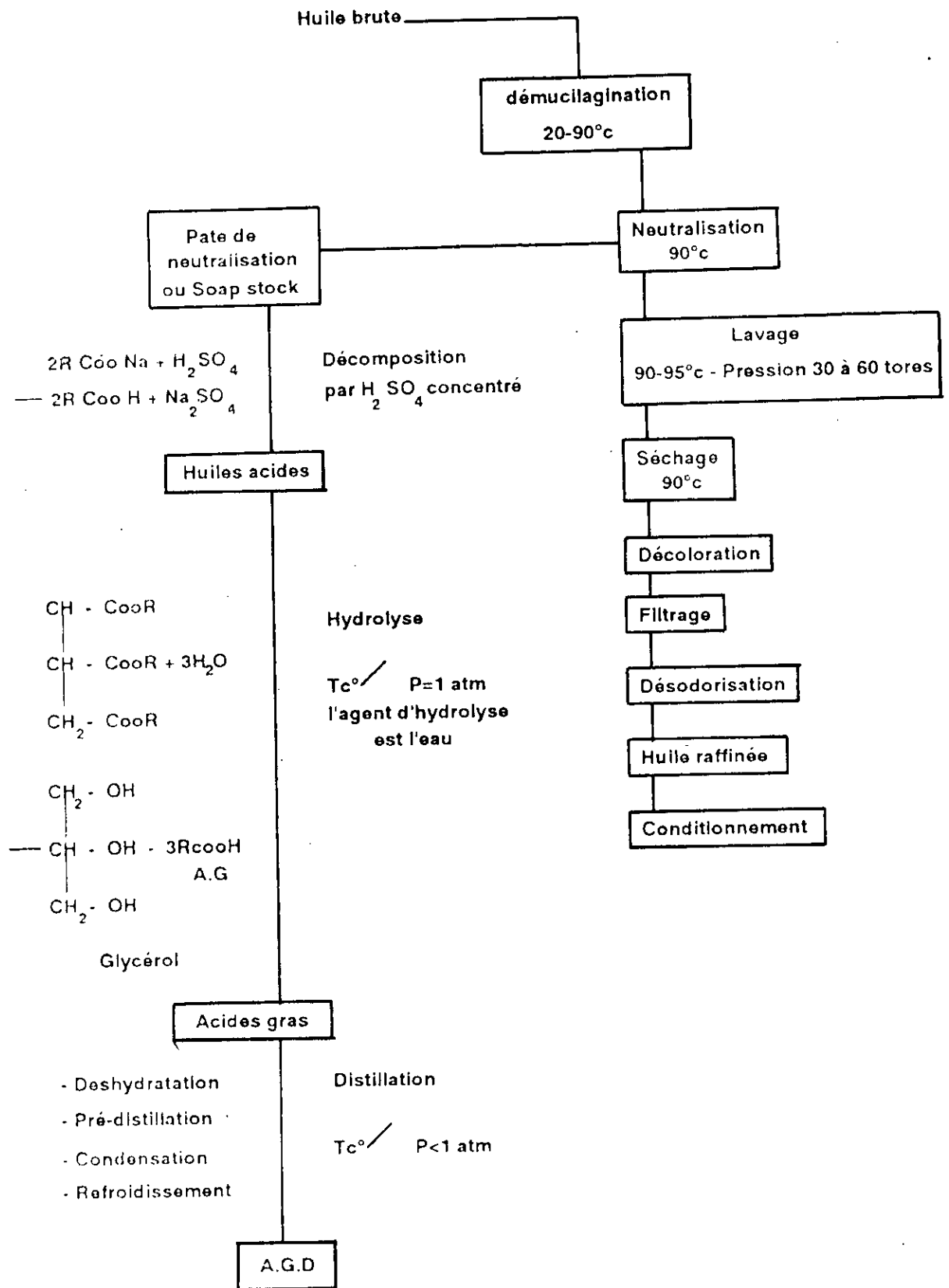


Figure 9 : Etapes de raffinage d'une huile brute.

PREMIERE PARTIE

**ANALYSE ET
CARACTERISATION
DE LA CHARGE**

PARTIE I : ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA CHARGE

I.1. BUT :

Le but de cette partie est de caractériser la charge d'acides gras issue du raffinage de l'huile de Tournesol par les méthodes d'essais normalisées ainsi que par chromatographie en phase gazeuse.

I.2. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE :

a) la densité :

La densité est définie comme étant le rapport de la masse d'un certain volume du mélange d'acides gras, à la masse d'un égal volume d'eau à la même température.

Pour déterminer cette densité, nous utilisons un pycnomètre de 5 ml. Le principe de la méthode est de peser, à l'aide de ce pycnomètre les volumes égaux d'acides gras et d'eau, à une température de 20°C. Ceci nécessite l'utilisation d'un bain thermostaté, d'un thermomètre et d'une balance analytique.

La densité est donnée par la formule suivante :

$$d_{20}^{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

avec : m_0 : masse, en grammes, du pycnomètre vide;

m_1 : masse, en grammes, du pycnomètre rempli d'eau;

m_2 : masse, en grammes, du pycnomètre rempli d'acides gras.

$$m_0 = 12,0098 \text{ g.}$$

$$m_1 = 16,9845 \text{ g.}$$

$$m_2 = 16,4878 \text{ g.}$$

La densité de la charge d'acides gras est :

$$d_{20}^{20} = 0,901$$

b) Indice de réfraction :

La norme NF T60-212 décrit la méthode de détermination de l'Indice de Réfraction des corps gras d'origine animale et végétale.

L'indice de réfraction est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et celui de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air, dans les acides gras à une température constante.

La température de référence est de 20°C, sauf pour les acides gras qui ne sont pas à l'état liquide à cette température. Dans ce cas, nous adoptons les températures supérieures, suivant les points de fusion des acides gras.

Les réfractomètres classiques permettent la lecture directe d'indices de réfraction situés entre 1,3000 et 1,7000 avec une précision de $\pm 0,0002$. Afin de maintenir l'appareil à une température constante, un thermostat faisant circuler un courant d'eau dans le réfractomètre est utilisé.

L'Indice de Réfraction, n_D , à la température de référence t , est donné par la formule :

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0,0004 (t' - t)$$

avec $n_D^{t'}$: Valeur de la lecture obtenue à la température t'

Notre essai a été effectué à une température de 40°C, l'indice de réfraction lu était :

$$n_D^{40} = 1,4605$$

La valeur de l'indice de réfraction à 20°C,

$$n_D^{20} = 1,4685$$

L'indice de réfraction de la charge d'acides gras à 20°C est presque égale à celui de l'acide linoléique (1,4689).

c) La viscosité cinématique :

La viscosité d'un liquide est la propriété de ce liquide résultant de la résistance qu'opposent ses molécules à une force tendant à les déplacer par glissement dans son sein.

La norme **NF T60 - 100** décrit une méthode permettant de mesurer d'une manière précise la viscosité cinématique des "liquides newtoniens", la mesure peut se faire à différentes températures.

Le principe de la norme est de mesurer le temps mis par un volume déterminé de prise d'essai contenu dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par capillaire calibré sous une charge de liquide exactement reproductible et à une température contrôlée.

Ceci nécessite un viscosimètre, un bain thermostaté et un thermomètre de précision. Le viscosimètre choisi est le viscosimètre **UBBELOHDE** (annexe 1).

La viscosité est calculée à partir du temps nécessaire à l'écoulement au moyen de la formule :

$$Cst = C \cdot t$$

ou :

C : constante du viscosimètre.

t : durée d'écoulement observée en seconde.

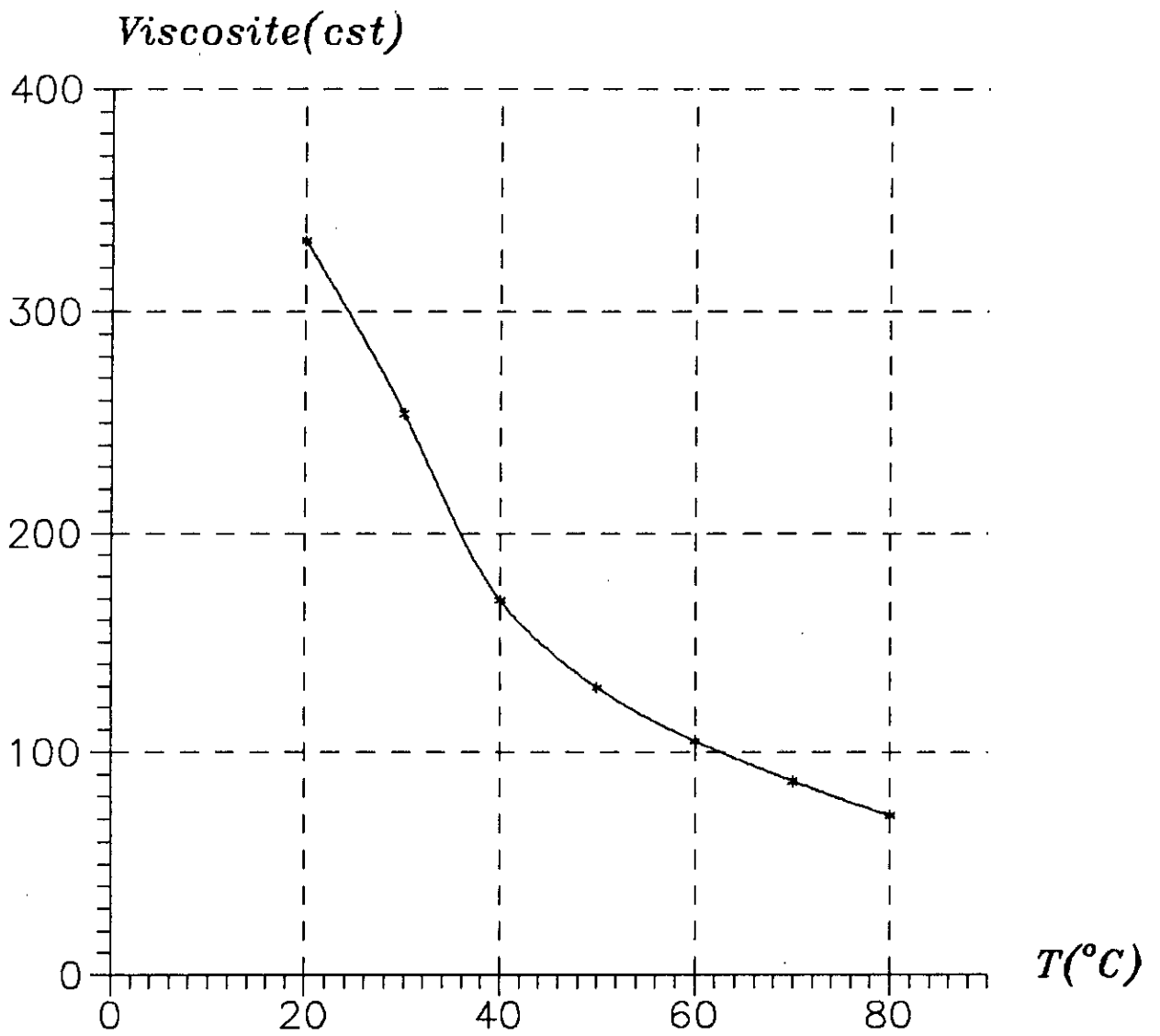
C = 1,104, le temps nécessaire à l'écoulement à différentes températures et les viscosités cinématiques correspondantes sont reportés sur le tableau 4 suivant :

TABLEAU 4 : Viscosité cinématique de la charge d'acides gras à différentes températures

| T (°C) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| t (s) | 343,82 | 229,97 | 153,27 | 117,00 | 94,97 | 78,72 | 64,90 |
| viscosité (Cst) | 379,58 | 253,89 | 169,21 | 129,17 | 104,85 | 86,91 | 71,65 |

Nous remarquons que la viscosité diminue en augmentant la température.

Cette diminution est prononcée entre 20°C et 40°C, au delà de 50°C la diminution est relativement progressive (graphe 1).



Graph 1 : Variations de la viscosite de la charge d'acides gras en fonction de la temperature

d) couleur LOVIBOND : [N F 1.2.364.89]

La méthode consiste à comparer la couleur de la lumière transmise à travers une certaine couche de matière grasse liquide à la couleur de la lumière provenant de la même source à travers des lames colorées standardisées.

Le matériel utilisé est :

- une cellule de 5 pouces.
- calorimètre.
- lames de couleurs standards.

On verse dans la cellule de 5 pouces l'échantillon à analyser et en utilisant le calorimètre conformément aux instructions du constructeur, on détermine la couleur de l'échantillon en faisant la meilleure comparaison possible avec les lames colorées standardisées. Les résultats sont exprimés en termes de nombre d'unités (jaune, rouge, bleu) nécessaire à l'obtention de la couleur de référence. Le résultat obtenu pour l'échantillon d'acides gras est le suivant :

$$J/R/B = 5/10/0$$

Cette méthode nous renseigne sur la présence ou non de pigments végétaux dans la charge d'acides gras étudiée.

e) Teneur en eau et matières volatiles :

Pour déterminer la teneur en eau et matières volatiles de la charge d'acides gras, nous avons utilisé une méthode de laboratoire simple (conformément à la norme 12-44-1985). C'est le chauffage à l'étuve d'une quantité d'acides gras.

Le matériel utilisé est : une balance analytique, un flacon à tare, dessiccateur et une étuve à chauffage électrique réglable à $103 \pm 2^\circ\text{C}$.

On pèse environ 5 g de l'échantillon dans le flacon à tare préalablement séché puis on le met dans l'étuve à 103°C durant une heure. On laisse refroidir dans le dessiccateur jusqu'à la température ambiante et on refait la pesée.

On répète les opérations de chauffage, refroidissement et pesée avec des temps de séjour dans l'étuve de 30 minutes jusqu'à ce que la perte de masse entre deux pesées successive soit nulle.

La teneur en eau et matières volatiles est donnée par la formule :

$$\frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

Avec :

m_0 : masse, en grammes, du flacon à tare.

m_1 : masse, en grammes, de la prise d'essai avant chauffage (flacon à tare + acides gras).

m_2 : masse, en grammes, de la prise d'essai après chauffage (flacon à tare + acides gras).

$$m_0 = 18,0427 \text{ g.}$$

$$m_1 = 20,3905 \text{ g.}$$

$$m_2 = 20,3509 \text{ g.}$$

La teneur en eau et matières volatiles de la charge d'acides gras est de 1,68 %.

Cette humidité provient de l'opération d'hydrolyse qu'a subit l'huile durant le raffinage.

f) Point de fusion :

Le point de fusion est la température pour laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide.

Pour les matières grasses, le point de fusion est la température à laquelle, celles-ci solidifiées et prises dans un tube capillaire, se ramollissent et montent le long de ce tube.

On prélève à l'aide d'un tube capillaire une petite quantité d'acides gras à l'état liquide et on le met dans un réfrigérateur jusqu'à solidification complète des acides gras.

On lie le tube capillaire à un thermomètre et on le plonge dans un récipient rempli d'eau froide lui même supporté par une plaque chauffante. Dès que les acides gras se ramollissent et montent dans le tube on note la température. On fait plusieurs essais.

La température de fusion de la charge d'acide gras est $T_f = 20^\circ\text{C}$.

g) Indice de saponification (I_s) : (AFNOR NFT 60-206)

C'est la quantité de potasse exprimée en milligrammes nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras.

Après saponification du corps gras à chaud, par une solution titrée de potasse éthanolique, l'excès de réactif est dosé en retour. On en déduit la quantité de réactif nécessaire à la réaction et l'indice est calculé.

• Mode Opératoire :

Peser dans un érlenmeyer environ 2 g de corps gras puis ajouter à la pipette 25 ml de potasse éthanolique 0,5 N. Porter à ébullition sur réfrigérant à reflux pendant une heure en agitant de temps en temps. Titrer l'excès de KOH dans la solution savonneuse chaude avec Hcl 0,5 N en présence de phenolphthaleïne.

En parallèle, on effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions (sans les 2 g d'échantillon).

• Calcul :

L'indice de saponification est donné par la relation suivante :

$$I_s = \frac{(V_0 - V) \cdot N \cdot 56,1}{m} \quad (\text{mg de KOH/g d'huile})$$

où :

V_0 : le volume de Hcl 0,5 N nécessaire pour l'essai à blanc (ml).

V : le volume de Hcl 0,5 N nécessaire pour l'échantillon (ml).

N : la normalité de la solution de KOH.

m : masse de la prise d'essai (g).

$56,1$: masse molaire de KOH (g/mol).

Pour $m = 2,02$ g, $V_0 = 24,5$ ml et $V = 2,8$ ml ce qui donne un indice de saponification :

$$I_s = 301,33 \text{ mg de KOH/g d'acides gras.}$$

La quantité de potasse nécessaire à la saponification augmente avec la diminution de longueur de chaîne des acides gras. L'indice de saponification rend compte de la longueur moyenne de chaîne des acides gras constitutifs du corps gras [3].

h) Indice d'acide (I_A) :

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser les acides libres de 1 g de corps gras.

Les corps gras en s'hydrolysant naturellement donnent naissance à des acides gras libres et du glycérol. Dans la plupart des corps gras, le glycérol est rapidement détruit au cours du stockage.

• Mode Opératoire :

Peser environ 5 g de corps gras dans un érlenmeyer de 250 ml. Faire bouillir 75 ml d'alcool éthylique neutralisé par KOH 0,1 N jusqu'à coloration rose pâle en présence de phénolphtaléine. Verser cet alcool sur l'échantillon et ajouter 1 ml de phénolphtaléine. Agiter énergiquement et titrer par KOH 0,5 N jusqu'à coloration rose persistante.

• Calcul :

L'indice d'acide est calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$I_A = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{m}$$

Où:

V : Volume de la solution de KOH (ml).

N : Normalité de la solution de KOH (mol/l).

m : masse en grammes de la prise d'essai.

$56,1$: masse molaire de KOH (g/mol).

Pour une masse de l'échantillon $m = 5,2430$ g, le volume de KOH 0,5 N nécessaire est $V = 39,3$ ml ce qui donne :

$$I_A = 210,25 \text{ mg de KOH / g de corps gras.}$$

Cette valeur, comparée aux valeurs données dans les tables [15] pour les acides gras purs, donne une acidité assimilable à celle de l'acide margarique (C17 : 0) ce qui nous donne une longueur de chaîne moyenne de 17 atomes de carbone.

i) Indice d'iode (I_I) : [AFNOR, NFT 60-203]

C'est le nombre de grammes d'iode fixés par cent grammes de corps gras dans les conditions de l'essai.

L'addition de l'iode sur la ou les doubles liaisons ne sera quantitative qu'en présence d'un excès de réactif (liqueur de Wijs) et suite à un temps de contact suffisant (1 heure). L'iode fixé est dosé par différence à l'aide de thiosulfate de sodium.

Cette réaction d'addition est utilisée pour déterminer quantitativement l'insaturation globale des chaînes grasses.

• Mode Opératoire :

Peser environ 0,2 g de corps gras dans un érlenmeyer puis ajouter 25 ml de chloroforme et 25 ml de réactif de Wijs. Agiter et mettre à l'obscurité pendant une heure. Après ce temps, ajouter 20 ml d'une solution saturée d'iodure de potassium et 150 ml d'eau distillée. Agiter le mélange et titrer par le thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'à obtention d'une couleur jaune pâle. Ajouter à ce moment 1 à 2 ml d'empois d'amidon et continuer le titrage jusqu'à décoloration violet-incolore. Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions.

• Calcul :

L'indice d'iode est donné par l'expression :

$$I_I = \frac{(V_0 - V) \cdot 12,65 \text{ N}}{m}$$

où :

V_0 : Volume (en ml/) de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc.

V : Volume (en ml) de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai avec échantillon.

m : masse (en g) de la prise d'essai.

N : Normalité de la solution de thiosulfate de sodium.

Pour une masse d'échantillon $m = 0,2294$ g, les volumes de la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N nécessaires sont :

$$V_0 = 54,6 \text{ ml}$$

$$V = 8,4 \text{ ml}$$

Ce qui donne un indice d'iode :

$$I_I = 254,76 \text{ g d'iode / 100 g de corps gras.}$$

La comparaison de cette valeur à celles trouvées dans les tables pour les acides gras purs [15] nous permet de conclure que l'insaturation de notre produit est équivalente à celle de l'acide licanique (C18 : 3 conj).

j) Indice de Peroxyde (I_p) : [NF T60-220]

L'Indice de Peroxyde est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par Kg de corps gras (meq O_2 / kg d'huile).

En présence d'oxygène, les acides gras libres insaturés s'hydrolysent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours d'un long stockage. L'oxygène se fixe sur les chaînes grasses de façons différentes suivant la température.

Il évite plusieurs expressions donnant cet indice suivant la nature des peroxydes. Il donne la quantité d'oxygène actif capable de libérer l'iode des iodures.

• Mode Opérateur :

Prendre environ 5 g de corps gras, ajouter 30 ml du mélange acide acétique-chloroforme (3 parties acide acétique + 2 parties chloroforme).

Ajouter 0,5 ml d'une solution saturée de KI. Le flacon est agité, bouché et laissé à l'abri de la lumière pendant 5 minutes. Ajouter 30 ml d'eau distillée. L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium 0,01 N en présence d'empois d'amidon jusqu'à décoloration. Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions.

• **Calcul :**

L'Indice de Peroxyde est donné par la relation :

$$I_P = \frac{(V - V_0) \cdot 100}{m}$$

où

V : Volume (en ml) de la solution de thiosulfate de sodium 0,5 N pour l'essai avec échantillon.

V₀ : volume de la solution de thiosulfate de sodium 0,5 N pour l'essai à blanc (en ml).

m : masse en g de l'échantillon.

Pour $m = 5,2370$ g, les volumes de thiosulfate de sodium nécessaires sont nuls. La solution à titrer était de couleur jaune pâle. Par ajout d'empois d'amidon les deux solutions ne sont pas décolorées, ce qui signifie une absence d'iode. L'indice de peroxyde est nul.

$$I_P = 0.$$

La charge étudiée n'a subi aucune oxydation.

Tableau récapitulatif :

Le tableau 5 ci-dessous rassemble les diverses propriétés physico-chimiques de la charge d'acides gras.

TABLEAU 05 : Caractéristiques physico-chimiques de la charge d'acides gras.

| Propriété | Méthode de mesure (Unité) | Valeur mesurée | Observations |
|-----------------------------|---|----------------|-----------------|
| Densité | Pycnomètre | 0,901 | mesurée à 20°C. |
| Indice de Réfraction | NF T60-212 | 1,4605 | mesurée à 40°C |
| Viscosité Cinématique | NF T60-100 (Cst) | 169,21 | mesurée à 40°C |
| Couleur | Méthode Lovibond | J/R/B = 5/10/0 | |
| % eau et matières volatiles | 12-44-1985 étuvage à 103°C | 1,68 | |
| Point de Fusion | (°C) | 20°C | |
| Indice de Saponification | NF T60-206 (mg KOH/g d'acides gras). | 301,33 | |
| Indice d'Acide | (mg KOH/g corps gras) | 210,25 | |
| Indice d'Iode | NF T60-203 (g d'iode /100 g corps gras) | 254,76 | |
| Indice de Peroxyde | NF T60-220 (meq O ₂ /Kg de corps gras) | 0 | |

I.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE :

a) Principe de la C.P.G.:

C'est une méthode physique de séparation dans laquelle les composés à séparer se répartissent entre deux phases. Une phase stationnaire ou fixe constituée généralement par des matériaux poreux, parcourue par un gaz vecteur qui constitue la phase mobile.

Les séparations obtenues sont dues à des migrations différentielles des constituants du mélange à analyser selon leur poids molaires et leur volatilité.

Les principaux éléments du chromatographe (figure 10) sont :

- L'injecteur.
- La colonne (dans le four).
- Le détecteur.

Le mélange à analyser est introduit dans la chambre d'injection où il est vaporisé à une température adéquate. Il est ensuite entraîné par le gaz vecteur jusqu'à la colonne où se trouve la phase stationnaire. Celle-ci doit être chimiquement stable, doit offrir une affinité différente vis à vis des composants de l'échantillon de telle façon que leurs temps de rétention soient différents et qu'ils soient séparés à leur arrivée au niveau du détecteur.

Le détecteur à ionisation de flamme (F.I.D) est le plus employé, en raison de sa grande sensibilité et sa facilité d'utilisation. Il envoie vers l'enregistreur un signal appelé ligne de base. Le passage d'un constituant modifie le signal et un pic est enregistré. Si un constituant est analysé dans les mêmes conditions, le temps de rétention est alors constant et représente une grandeur propre à ce constituant, qui est en fait l'un des paramètres permettant son identification dans un échantillon donné [51].

b) Mode Opératoire :

Les acides gras sont chromatographiés sous forme d'esters méthyliques.

L'estérification des acides gras se fait comme suit :

On pèse 4 g d'acides gras dans un ballon à col rodé, on ajoute 40 ml de méthanol et 1 ml d'acide sulfurique. On porte le mélange à ébullition sous réfrigérant à reflux pendant 30 minutes.

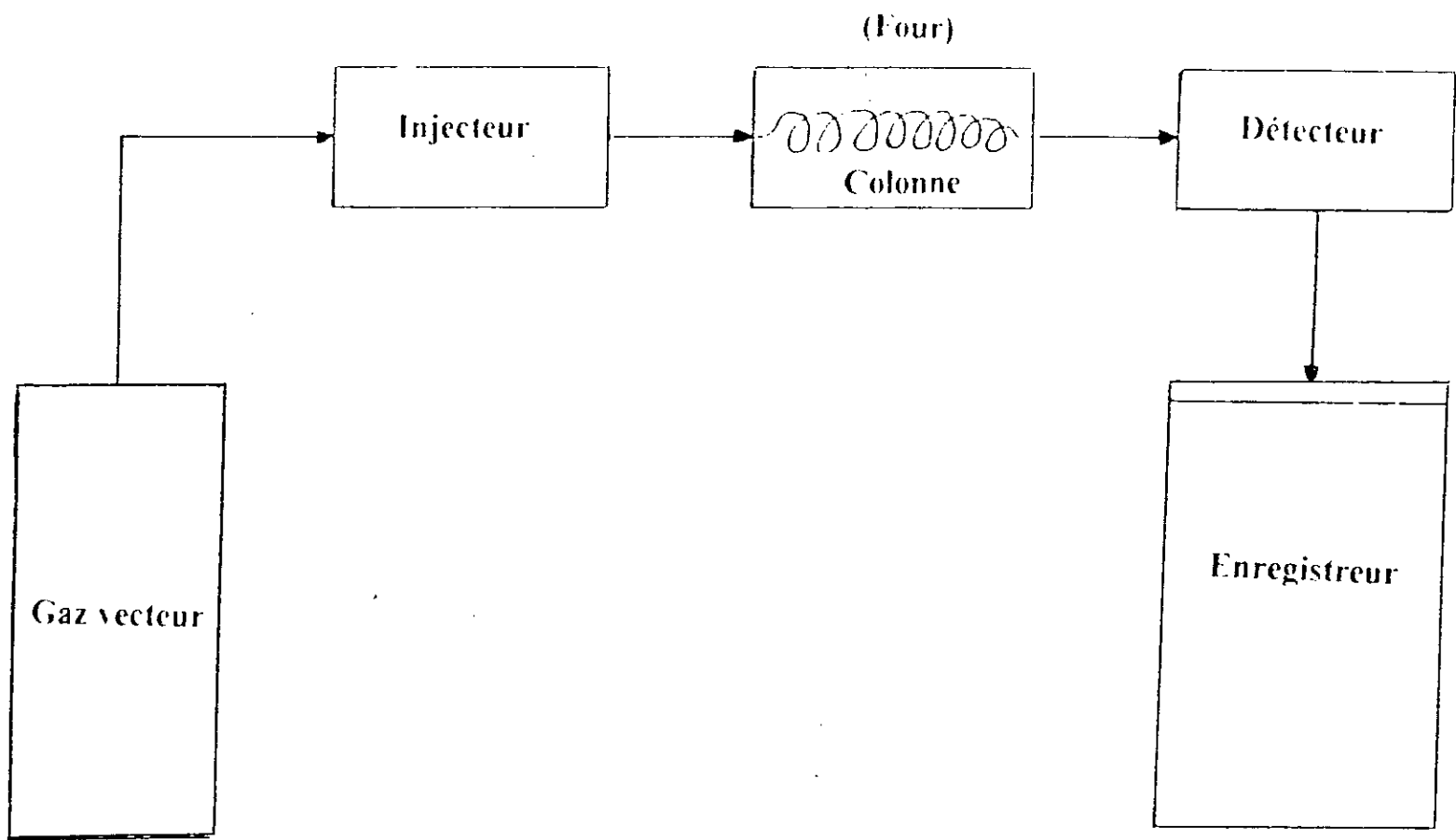


Figure 10 : Principaux éléments d'un chromatographe.

Une fois la réaction achevée, on ajoute 20 ml d'héxane et une petite quantité d'eau saturée en NaCl, on transvase le tout dans une ampoule à décanter, on agite bien et on attend jusqu'à ce qu'il y ait formation de deux phases, une phase aqueuse et une phase organique (les esters). Les deux phases bien distinctes, on soutire la phase aqueuse et on récupère la phase organique. La filtration de la phase organique se fait à l'aide d'un entonnoir muni d'un papier filtre contenant du sulfate de sodium anhydre, Ce dernier ayant pour rôle de piéger l'eau susceptible de se trouver dans la phase organique.

Le filtrat (esters + solvant) est récupéré dans un tube à essai propre. Ces esters sont injectés dans le chromatographe en respectant les conditions opératoires suivantes :

- Chromatographe : PYE UNICAM 4500.
- Colonne classique : DEGS à 10 % (diéthylène glycol succinate) en verre sur chromosorb WAW.
- Détecteur : FID.
- Gaz vecteur : N₂
- Débit du gaz vecteur = 0,5 Kg/cm²
- Débit d'hydrogène = 1 Kg/cm²
- Débit d'air = 0,2 Kg/cm²
- Température du détecteur = 280°C
- Température de l'injecteur = 240°C
- Température de la colonne initiale = 70°C
- Température de la colonne finale = 180°C

La séparation se fait par programmation de la température à raison de 6°C/minute.

- Atténuation (sensibilité de l'appareil) = 4.10^{-3}
- Vitesse de déroulement du papier = 0,25 cm/minute
- Quantité injectée = 1 µl.

Le chromatogramme de cette analyse et celui des étalons analysés dans les mêmes conditions sont représentés respectivement sur les figures 11 et 12.

c) Interprétation des résultats :

L'identification des pics du chromatogramme de l'échantillon se fait par comparaison des temps de rétention à ceux des composés étalons obtenus dans les mêmes conditions d'analyse.

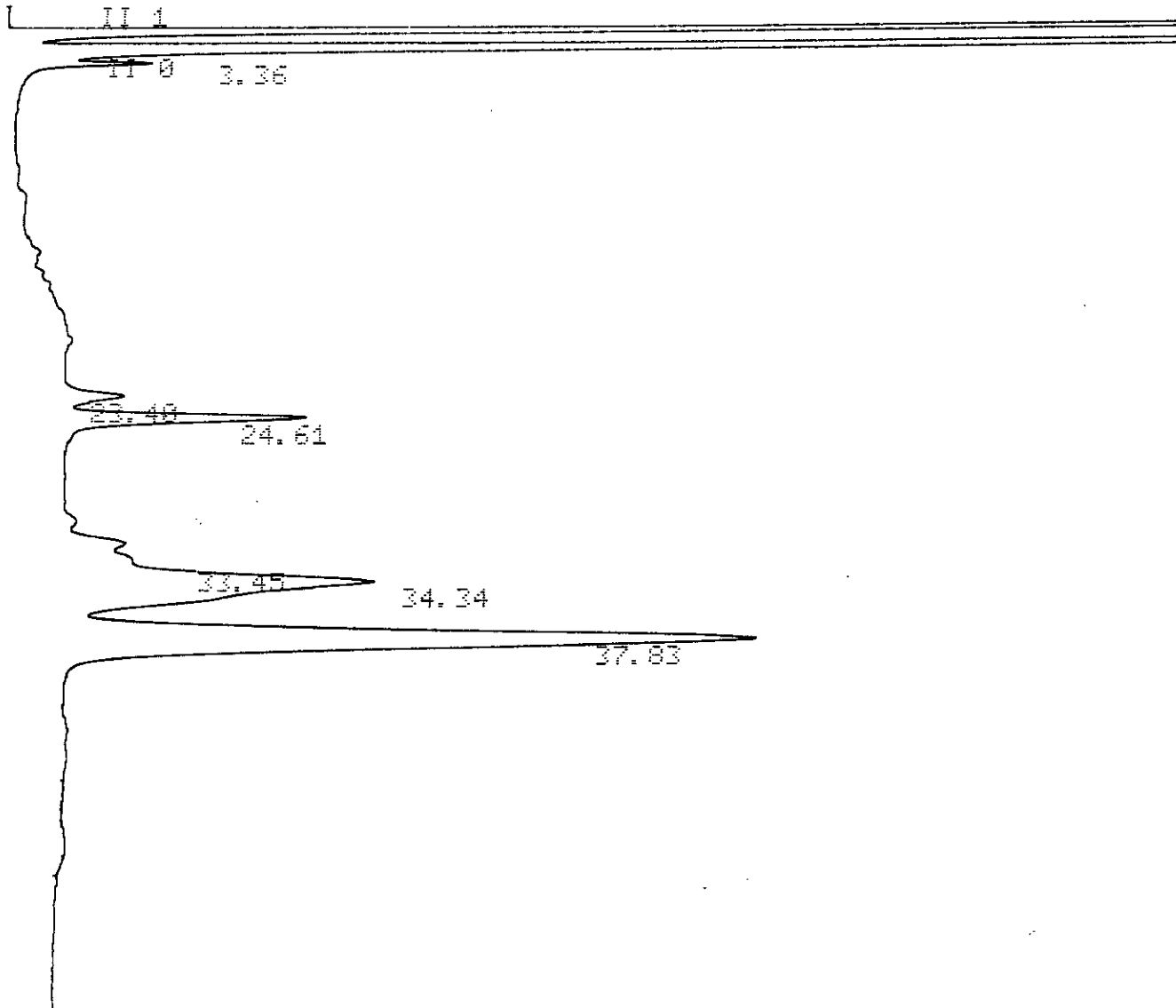
La composition centésimale massique de l'échantillon en acides gras est donnée par le tableau 6. Les pourcentages des aires des pics sont assimilés à des pourcentages massiques, cette approximation vous paraît justifiée du fait que le produit analysé est un mélange de composés homologues :

TABLEAU 06 : COMPOSITION CENTESIMALE MASSIQUE DE L'ECHANTILLON EN ACIDES GRAS.

| N°= du Pic | Composée | Nomenclature Usuelle | Désignation simplifiée | Pourcentage massique |
|------------|----------------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| 1 | impureté non identifiée | — | — | 1,304 |
| 2 - 3 | Héxadécanoïque | acide palmitique | C 16 : 0 | 10,066 |
| 4 | Octadécanoïque | acide stéarique | C 18 : 0 | 6,015 |
| 5 | Cis-octadée - 9 - énoïque | acide oléique | C 18 : 1 (9C) | 28,925 |
| 6 | cis-cis octadéca-9,12- diénoïque | acide linoléique | C 18 : 2 (n-6) | 53,689 |

RT= 2

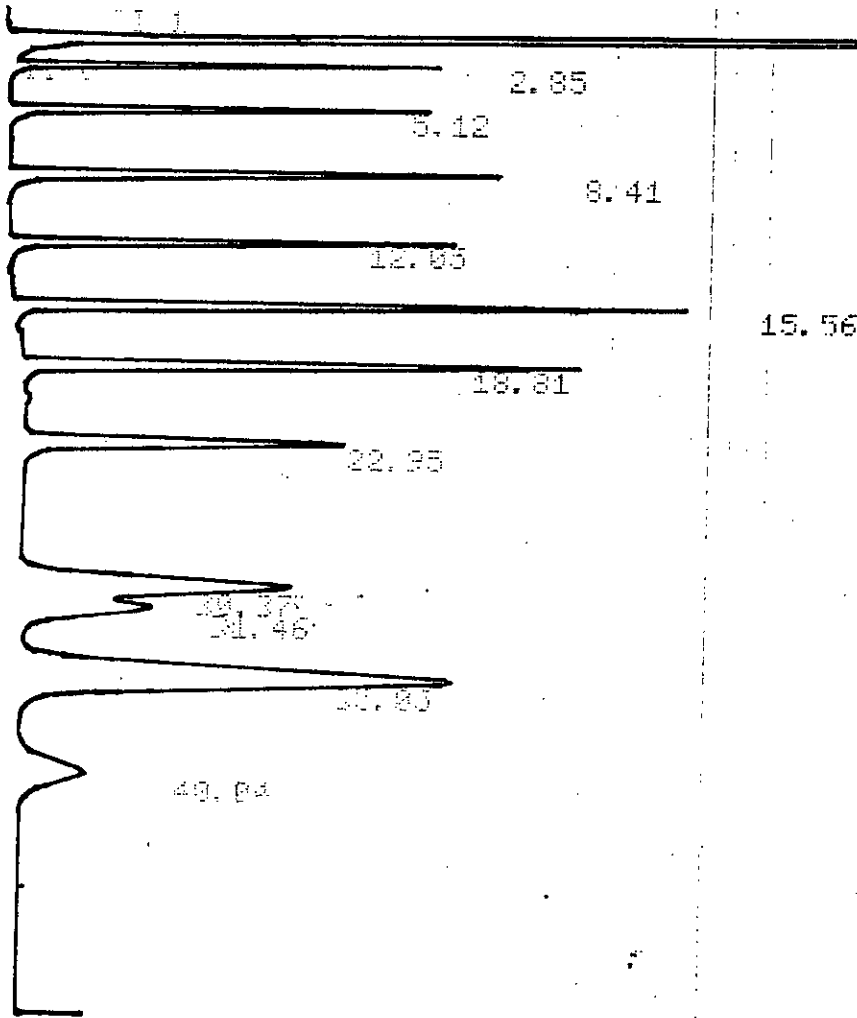
CHANNEL A INJECT 22/05/96 13:56:34



| PEAK# | AREA% | RT | AREA | BC |
|-------|--------|-------|--------|----|
| 1 | 1.304 | 3.36 | 3791 | 01 |
| 2 | 1.762 | 23.4 | 5124 | 02 |
| 3 | 8.305 | 24.61 | 24150 | 03 |
| 4 | 6.015 | 33.45 | 17492 | 02 |
| 5 | 28.925 | 34.34 | 84114 | 02 |
| 6 | 53.689 | 37.83 | 156128 | 03 |
| TOTAL | 100. | | 298799 | |

Handwritten annotations in the table:
- Peaks 2, 3, and 4 are grouped with a bracket and labeled "C16:0".
- Peak 4 is labeled "C18:0".
- Peak 5 is labeled "C18:1".
- Peak 6 is labeled "C18:2".

Figure 11 : Chromatogramme de l'échantillon d'acides gras.



21/04/96 13:41:29

CH= "A" PS= 1.

| FILE | METHOD | RUN | INDEX |
|------|--------|-----|-------|
| 1. | 0. | 4 | 4 |

| PEAK# | AREA% | RT | AREA | BC | |
|-------|--------|-------|--------|----|----------|
| 1 | 4.332 | 2.85 | 28006 | 01 | → C4 |
| 2 | 5.741 | 5.12 | 37114 | 01 | → C5 |
| 3 | 7.49 | 8.41 | 48421 | 01 | → C8 |
| 4 | 6.936 | 12.05 | 44844 | 01 | → C10 |
| 5 | 9.944 | 15.56 | 64288 | 01 | → C12 |
| 6 | 8.505 | 18.81 | 54984 | 01 | → C14 |
| 7 | 7.951 | 22.95 | 51402 | 01 | → C16 :0 |
| 8 | 12.895 | 30.37 | 83367 | 02 | → C18 :0 |
| 9 | 5.383 | 31.46 | 34801 | 03 | → C18 :1 |
| 10 | 26.033 | 35.05 | 168303 | 01 | → C18 :2 |
| 11 | 4.792 | 40.04 | 30978 | 01 | → C18 :3 |
| TOTAL | 100. | | 646508 | | |

Figure 12 : Chromatogramme des étalons.

I.4. CONCLUSION :

La valeur de l'Indice de Réfraction trouvée, pour la charge d'acides gras, est presque égale à celle de l'acide linoléique (C18 : 2), ce qui nous renseigne sur l'éventuelle prédominance de celui-ci dans la charge.

L'acidité de la charge d'acides gras indique une longueur de chaîne moyenne de 17 atomes de carbone, or les acides gras issus des huiles d'origine végétale sont généralement à nombre pair d'atomes de carbone d'où la présence d'acides gras à 16 et 18 atomes de carbone dans la charge.

La valeur élevée de l'indice d'iode nous informe sur la part importante d'acides gras insaturés dans la charge.

L'analyse qualitative et quantitative de la charge d'acides gras par chromatographe en phase gazeuse nous a permis de confirmer les résultats de l'analyse physico-chimique. Comme le montre le tableau 6, nous constatons la part importante d'acides gras insaturés (C18 : 1, C18 : 2), dont le pourcentage s'élève à 82,6 %, devant les acides gras saturés (C16 : 0, C18 : 0) qui sont représentés par une teneur de 16 %.

DEUXIEME PARTIE

SULFONATION DE LA CHARGE D'ACIDES GRAS

PARTIE II: SULFONATION DE LA CHARGE D'ACIDE GRAS :

II.1. BUT :

Le but de cette partie est la sulfonation de la coupe d'acide gras, caractérisé précédemment, par le trioxyde de soufre gazeux et dilué dans l'air en utilisant un réacteur à film tombant

II.2. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION :

Une installation complète a été réalisée dans le laboratoire de sulfonation de notre département [18].

Cette installation comprend deux parties principales:

a) Installation synthèse et conservation de SO₃ liquide :

Le procédé utilisé pour la synthèse de SO₃ est le procédé par Contact. Le SO₃ est préparé par passage d'un mélange en proportions stoechiométriques d'oxygène et de dioxyde de soufre soigneusement séchés, sur un catalyseur à base de V₂O₅ à une température de 450 à 500 °C. Le trioxyde de soufre est condensé et conservé dans une burette de réception à l'abri de l'humidité et à une température comprise entre 17 et 30°C afin d'éviter sa cristallisation.

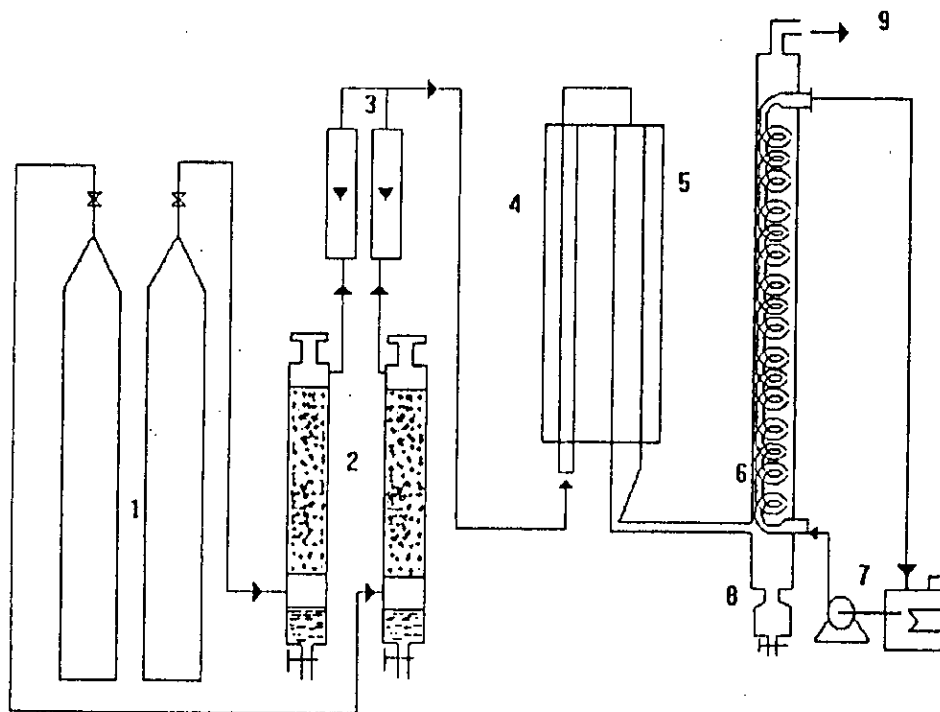
Les principaux éléments de cette installation, figure 13 sont :

- Four d'oxydation catalytique de SO₂ (l = 23 cm, d = 2 cm)
- Colonnes pour séchage des gaz SO₂ et O₂ .
- Débitmètres pour SO₂ et O₂.
- Réfrigérant à circulation d'eau.
- Burette de réception de SO₃ liquide.
- Thermostats de régulation de température.

b) Installation de Sulfonation en Continu :

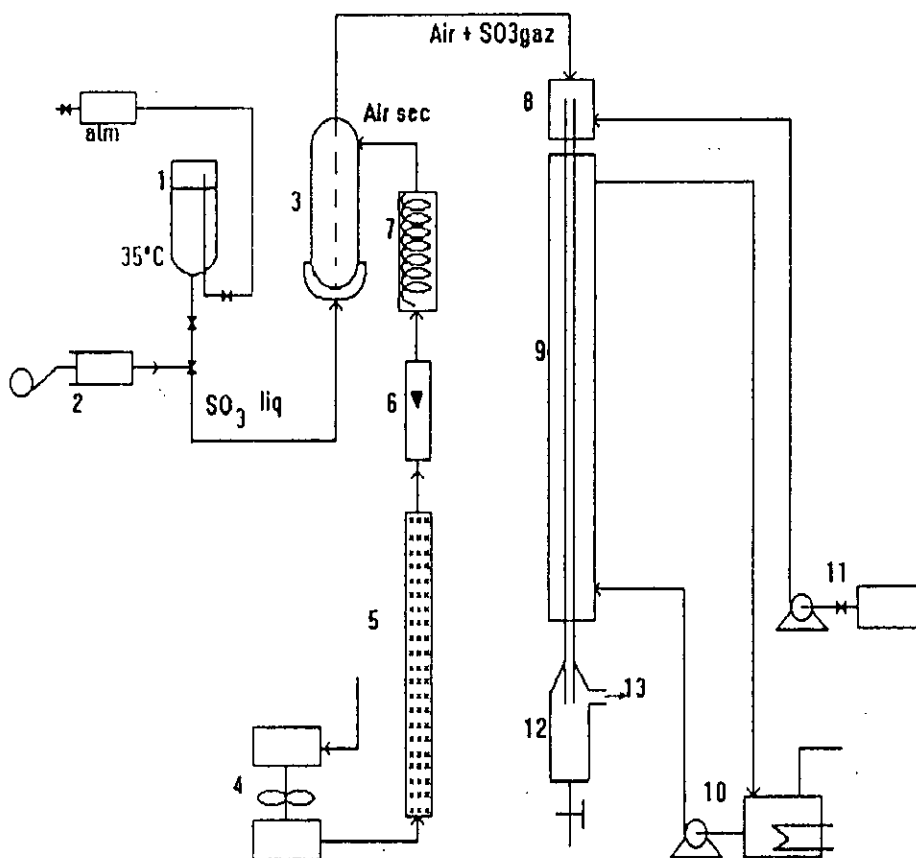
Cette installation se compose de trois parties principales comme le montre la figure 14 .

La première partie est Constituée d'une seringue électrique communiquant avec la burette de réception de SO₃ liquide et permettant le contrôle du débit.



1. Bouteille de gaz SO₂ et O₂
2. Colonne de ponce sulfurique
3. Débunettes de gaz SO₂ et O₂
4. Préchauffeur de gaz
5. Four de synthèse garni par V₂O₅
6. Réfrigérant à circulation d'eau
7. Cryostat
8. Burette de réception de SO₃ liquide
9. Rejet des gaz résiduels

Figure 13 : Schéma de l'installation de synthèse du trioxyde de soufre liquide.



1. Réservoir de SO_3 liquide
2. Seringue électrique
3. Evaporateur de SO_3 liquide
4. Compresseur d'air
5. Colonne remplie de gel de silice
6. Débitmètre d'air
7. Préchauffeur d'air
8. Distributeur du réacteur à film
9. Réacteur à film tombant
10. Cryostat à circulation d'eau
11. Pompe d'alimentation
12. Récepteur de l'acide sulfonique
13. Rejet des gaz résiduels

Figure 14 : Installation de sulfonation en continu sur un réacteur à film tombant.

La deuxième partie est constituée d'un évaporateur de SO_3 liquide lié à la seringue électrique et à un système d'envoi d'air sec lui même constitué d'un compresseur, d'une colonne remplie de gel de Silice, d'un débitmètre et d'un préchauffeur d'air .

La troisième partie est constituée principalement d'un réacteur à film tombant de un mètre de longueur, et de 10 mm de diamètre intérieur, d'une pompe d'alimentation, d'un cryostat à circulation d'eau, d'un système de distribution des réactifs et d'un récepteur des produits de sulfonation.

II.3. ESSAIS DE SULFONATION :

a) Mode Opérateur :

Nous avons procédé à la sulfonation d'un mélange d'acides gras en continu sur un réacteur a film tombant. La sulfonation a été réalisée à l'aide de l'installation schématisée par les figures 13 et 14 , et ce en utilisant le trioxyde de soufre gazeux et dilué dans l'air.

En premier temps une quantité de SO_3 liquide est synthétisée à partir de l'oxygène et du dioxyde de soufre disponibles dans les bouteilles, ces gaz doivent passer dans les colonnes de pierres ponce avant d'arriver au réacteur.

Un serpentin à circulation d'eau à une température supérieure à 18°C Condense le SO_3 gazeux formé et évite sa cristallisation. Le SO_3 liquide synthétisé est récupéré dans la burette de réception en bas du condenseur puis introduit dans la seringue, qui permet de régler son débit . La courbe d'étalonnage de la seringue donne le débit réel de SO_3 liquide.

La manipulation de SO_3 liquide demande beaucoup de précaution et de prudence . Le manipulateur doit porter un masque et des gants. Le montage de quelques éléments de l'installation (seringue, ballon) doit être fait soigneusement en utilisant une graisse résistante au SO_3 pour assurer l'étanchéité et éviter toute fuite éventuelle.

Le mélange d'acides gras, introduit dans un réservoir, est envoyé au moyen d'une pompe dosseuse en haut du réacteur. L'eau de refroidissement du réacteur doit être mise en circulation à une température donnée.

Avant d'injecter le SO_3 liquide dans l'évaporateur porté à une température supérieure à la température de vaporisation de SO_3 , l'air est envoyé au moyen d'un compresseur dans l'ensemble de l'installation, celui-ci traverse la colonne de Silicagel pour éliminer toute trace d'humidité.

Une fois, le SO_3 liquide injecté dans l'évaporateur, il passe à l'état gazeux, entraîné par l'air en haut du réacteur. Une réaction très rapide entre le mélange d'acides gras et le trioxyde de soufre gazeux prend lieu tout au long du réacteur et donne un produit coloré et visqueux.

Après avoir récupéré en bas du réacteur une quantité suffisante du produit, l'arrêt de marche de la seringue, de la pompe, du compresseur et de l'eau de refroidissement se font successivement.

Le produit obtenu est ensuite neutralisé par une base (NaOH) jusqu'à un pH supérieur à 8. Cette opération est fortement exothermique, un refroidissement est nécessaire.

a) Choix des paramètres opératoires :

La littérature des périodiques et des brevets sur la préparation des acides gras sulfonés est très vaste [23, 24, 25, 26]. Les études récentes publiées ont approfondi le sujet en fixant les meilleures conditions opératoires [27].

Les dimensions du réacteur à film tombant sont fixées, il est de 1 mètre de longueur et de 10 millimètres de diamètre intérieur.

Le débit d'alimentation de la charge est fixé à 280 ml / h, soit 0,905 mol / h, pour toutes les expériences.

Le taux de dilution de SO_3 gazeux dans l'air est fixé à 8% pour toutes les expériences.

Le débit de SO_3 liquide varie de 32,54 ml / h à 44,53 ml / h, soit de 0,78 mol / h à 1,07 mol / h.

Le débit d'air sec varie de 321 l/h à 234,4 l/h.

La température de réfrigération du réacteur varie de 20 à 35°C et le temps de réaction varie de 23 à 30 minutes.

Six (6) essais ont été effectués, le tableau 7 regroupe les paramètres opératoires choisis :

Le débit volumique de la charge a été mesuré, il est de 280 ml/h.

La détermination de la densité et de la masse molaire moyenne de cette charge nous ont permis de déduire son débit molaire par l'équation suivante :

$$D_m = \frac{D_v \cdot d}{M}$$

où :

D_m : débit molaire de la charge d'acides gras.

D_v : débit volumique de la charge d'acides gras.

d : densité de la charge d'acides gras.

M : masse molaire moyenne de la charge d'acides gras.

$$D_v = 280 \text{ ml/h}$$

$$d = 0,901$$

$$M = 278,825 \text{ g/mol.}$$

Le débit molaire calculé est $D_m = 0,905 \text{ mol/h}$.

Le débit volumique de SO_3 liquide a été mesuré à l'aide de la seringue.

En suivant le même raisonnement que pour la charge on déduit son débit molaire.

Le débit volumique de l'air a été déduit à partir du taux de dilution fixé à 8 %.

$$\text{Taux de Dilution (T)} = \frac{\text{Débit Molaire de } \text{SO}_3}{\text{Débit Molaire de l'air}}$$

$$D_{\text{air}} = \frac{D_{\text{mSO}_3} \times 24,04}{T}$$

où :

D_{air} : Débit volumique de l'air.

D_{mSO_3} : Débit molaire de SO_3 .

T : le taux de dilution de SO_3 dans l'air.

**TABLEAU 7 : PARAMETRES OPERATOIRES DE LA
SULFONATION DES ACIDES GRAS.**

| Essai | débit de SO ₃ affiche (ml/h) | débit de SO ₃ mesuré (ml/h) | débit molaire de SO ₃ (mol/h) | rapport molaire SO ₃ /acides gras | débit d'air (l/h) |
|-------|---|--|--|---|----------------------|
| 1 | 51 | 32,54 | 0,78 | 0,86 | 234,4 |
| 2 | 53 | 34,10 | 0,82 | 0,90 | 246,4 |
| 3 | 60 | 38,71 | 0,93 | 1,03 | 279,5 |
| 4 | 62 | 41,00 | 0,98 | 1,08 | 295,5 |
| 5 | 65 | 42,30 | 1,02 | 1,12 | 306,0 |
| 6 | 69 | 44,53 | 1,07 | 1,18 | 321,0 |

TROISIEME PARTIE

ANALYSE ET CARACTERISATION DU PRODUIT DE SULFONATION

III. ANALYSE ET CARACTERISATION DU PRODUIT DE SULFONATION

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

- Teneur en matière active anionique.
- Teneur en eau et matières volatiles.
- La concentration micellaire critique.
- La couleur LOVIBOND.
- Le pouvoir moussant.
- Le pouvoir mouillant.

III.1. DETERMINATION DE LA TENEUR EN MATIERE ACTIVE ANIONIQUE :

Celle-ci fait l'objet de la norme **NF T73-258** (voir annexe 2). C'est une méthode de détermination de la teneur en matière active anionique dans le produit synthétisé par titrage direct dans deux phases.

Pour chacun des essais une solution de concentration d'environ 3g/l est préparée de laquelle on préleve le volume aliquote nécessaire pour l'analyse comme le spécifie la norme.

La teneur en matière active anionique est donnée par la formule suivante :

$$\text{TMA} = \frac{4 \times V_3 \times T_1 \times M}{m_0}$$

où :

m_0 : masse en grammes de la prise d'essai.

V_3 : volume en millilitre de la solution de Chlorure de Benzéthonium nécessaire pour le titrage de 25ml de solution de matière active anionique

T_1 : molarité de la solution de Chlorure de Benzéthonium (0,004M).

M : masse molaire de la matière active.

La masse molaire de la matière active anionique peut être obtenue à partir de la masse molaire moyenne de la charge d'acides gras (calculée précédemment) et la masse molaire du groupement $-\text{SO}_3\text{Na}$ et ce par leur addition, ce qui donne :

$$M = 381,823 \text{ g / mol}$$

Cette valeur est approximative puisque le taux d'acides gras insaturés dans la charge est élevé.

Le tableau 8 regroupe les résultats obtenus.

TABLEAU 08 : TENEUR EN MATIERE ACTIVE ANIONIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS.

| Echantillon | Rapport Molaire R.M | m_0 (g) | V_0 (ml) | % m.a.a (T.M.A) |
|-------------|---------------------|-----------|------------|-----------------|
| ECH 1 | 0,86 | 3,0026 | 5,0 | 10,17 |
| ECH 2 | 0,90 | 3,0014 | 7,4 | 15,06 |
| ECH 3 | 1,03 | 3,0060 | 11,4 | 23,17 |
| ECH 4 | 1,08 | 3,0032 | 12,4 | 25,22 |
| ECH 5 | 1,12 | 3,0049 | 12,5 | 25,41 |
| ECH 6 | 1,18 | 3,0069 | 14,2 | 28,85 |

Les résultats expérimentaux du tableau 8, sont représentés par le graphe 2. Celui-ci montre l'influence du rapport molaire SO_3 / acides gras sur le rendement en matière active à un taux de dilution SO_3 / air de 8%.

L'accroissement de la conversion (TMA) est favorisé par l'augmentation du rapport molaire SO_3 / acides gras. Ce ci peut être justifié par le fait que l'augmentation du débit de SO_3 gazeux donne plus de turbulence dans le gaz et favorise la formation d'ondulations à la surface du film liquide.

Le meilleur résultat est obtenu pour un rapport molaire SO_3 / acides gras de 1,18 (le plus élevé) correspondant à une teneur en matière active anionique de 28,85%. Des résultats meilleurs auraient pu être obtenus pour des rapports molaires plus élevés, cependant la carbonisation de la charge devient plus prononcée.

III.2. TENEUR EN EAU ET MATIERES VOLATILES:

Cet essai a été réalisé pour tous les échantillons produits de la sulfonation des acides gras.

Le principe est l'élimination par étuvage à 103°C de l'eau et toute substance volatile contenue dans le produit.

Pour chaque échantillon, prendre une quantité ne dépassant pas 2 g, l'étaler en couche mince dans un flacon à tare préalablement séché et pesé, et l'introduire dans une étuve réglée à environ 103°C . Périodiquement, retirer le flacon à tare, le laisser refroidir dans un dessicateur et le peser à nouveau. Cette opération est répétée tant que la différence entre deux pesées successives n'est pas nulle.

La teneur en eau et matières volatiles en % massique est donnée par la formule :

$$\frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100$$

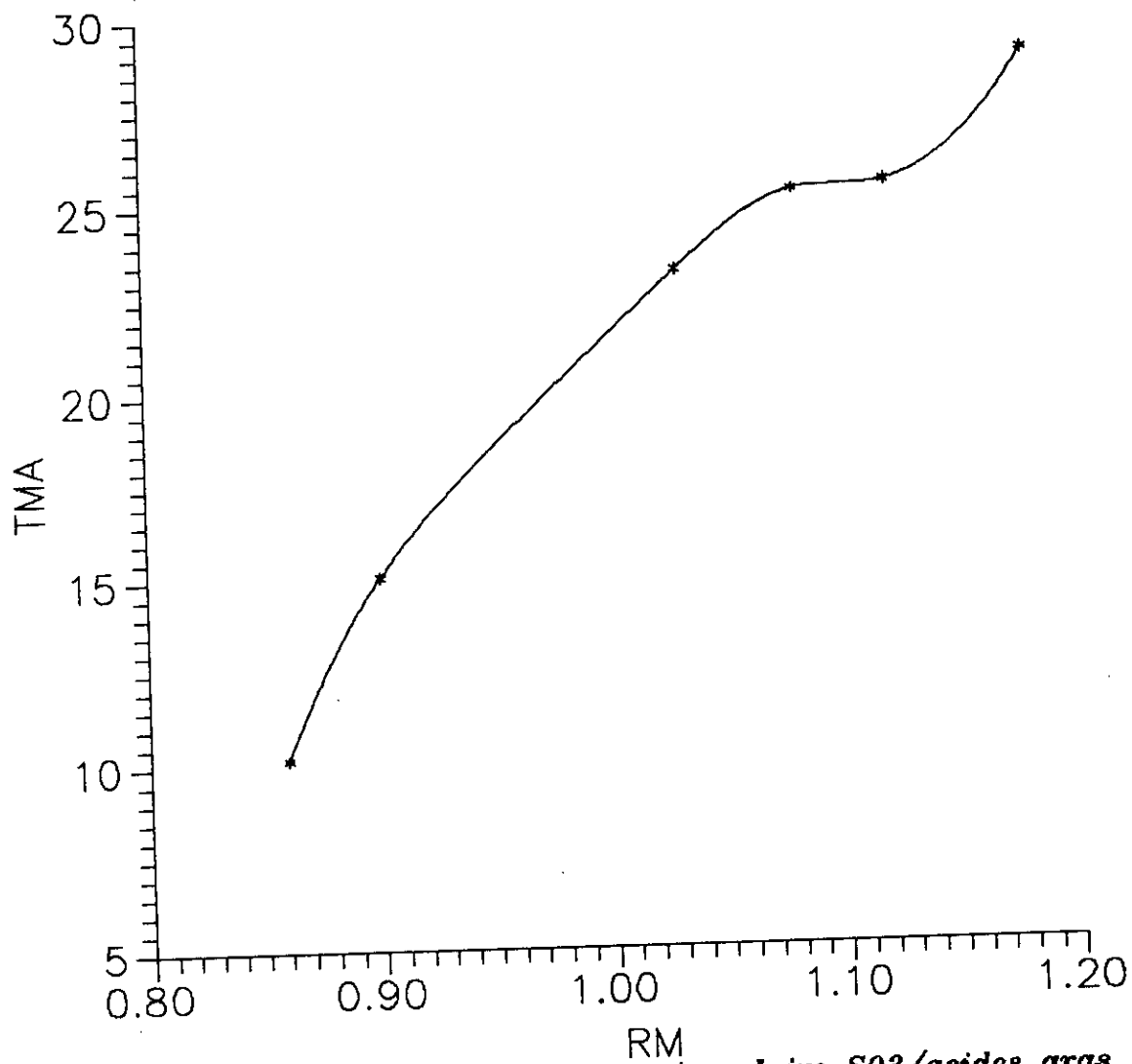
où :

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

m_1 : est la masse, en grammes, de la prise d'essai et du flacon à tare avant séchage.

m_2 : est la masse, en gramme, du même ensemble après étuvage jusqu'à poids constant.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 9 suivant.



Grphe 2 : Influence du rapport molaire SO₃/acides gras sur la teneur en matiere active du produit

TABLEAU 09: TENEUR EN EAU ET MATIERES VOLATILES DES DIFFERENTS ECHANTILLONS.

| ECHANTILLON | m_1 (g) | m_2 (g) | m_0 (g) | % Eau et m.v. |
|-------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| ECH 1 | 19,2114 | 18,8861 | 1,0011 | 32,49 |
| ECH 2 | 19,1459 | 18,8479, | 1,1187 | 26,63 |
| ECH 3 | 18,1419 | 17,9478 | 0,6010 | 32,29 |
| ECH 4 | 18,5732 | 18,3773 | 0,7122 | 27,50 |
| ECH 5 | 19,3262 | 18,9808 | 1,1897 | 29,03 |
| ECH 6 | 18,7972 | 18,5478 | 0,8275 | 30,14 |

La teneur en eau et matières volatiles des différents échantillons est de l'ordre de 30%; celle-ci provient de l'opération de neutralisation qui donne à la fois les sulfonates.

III.3. CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE:

La concentration micellaire critique (CMC) correspond à la concentration à laquelle de nouvelles additions de tensioactif constituent des groupes micellaires en équilibre avec les molécules de tensioactif dissous. Cette concentration correspond à une brutale variation de nombreuses propriétés physiques par rapport à la concentration.

Pour la mesure de la CMC des différents échantillons d'acides gras sulfonés, nous nous proposons d'étudier les variations de la tension superficielle de leurs solutions avec le logarithme de la concentration.

a) Mode opératoire :

Préparer des solutions à des concentrations différentes pour chaque échantillon d'acides gras sulfonés.

Pour chaque solution mesurer la tension superficielle à l'aide d'un tensiometre (PROLABO à équilibrage automatique - TENSIMAT n3 03 161.027) par la méthode d'arrachement d'une lame mouillée.

En immergeant complètement la lame dans la solution puis abaissant très progressivement la surface, il arrive un moment où l'arrachement se produit, phénomène marqué par le brusque passage de l'appareil de lecture à une valeur voisine de zéro. On mesure alors la résistance à la rupture d'un film superficiel plastique.

La lecture est faite sur un voltmètre numérique donnant directement la tension superficielle.

Effectuer plusieurs mesures pour chaque solution et prendre la moyenne arithmétique.

Noter la température de mesure de la tension superficielle de chaque échantillon.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.

TABLEAU 10 : TENSION SUPERFICIELLE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS A DIFFERENTES CONCENTRATIONS.

| | | | | | | | | |
|--------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ECH. 1 | C (g/l) | 1,0016 | 2,0040 | 3,0100 | 4,0038 | 5,0020 | 6,0078 | 7,0010 |
| | σ (dynes/cm) | 19,87 | 18,93 | 18,00 | 16,13 | 16,23 | 15,90 | 16,10 |
| | T (°C) | 23 | | | | | | |
| ECH. 2 | C (g/l) | 1,0108 | 2,0126 | 3,0066 | 4,0028 | 5,0010 | 6,0070 | 7,0015 |
| | σ (dynes/cm) | 19,47 | 18,13 | 17,07 | 16,27 | 15,33 | 15,43 | 15,30 |
| | T (°C) | 23 | | | | | | |
| ECH. 3 | C (g/l) | 1,0400 | 2,0180 | 3,0018 | 4,0080 | 5,0076 | 6,0038 | 7,0015 |
| | σ (dynes/cm) | 19,70 | 18,83 | 17,70 | 16,83 | 15,20 | 15,33 | 15,30 |
| | T (°C) | 24 | | | | | | |
| ECH. 4 | C (g/l) | 1,0046 | 2,0336 | 3,0120 | 4,0048 | 5,0112 | 6,0180 | 7,0020 |
| | σ (dynes/cm) | 18,93 | 18,17 | 17,63 | 16,90 | 15,10 | 15,30 | 15,20 |
| | T (°C) | 24 | | | | | | |
| ECH. 5 | C (g/l) | 1,0010 | 2,0040 | 3,0026 | 4,0068 | 5,0020 | 6,0100 | 7,0114 |
| | σ (dynes/cm) | 19,40 | 18,33 | 17,60 | 16,97 | 15,83 | 15,77 | 15,70 |
| | T (°C) | 24 | | | | | | |
| ECH. 6 | C (g/l) | 1,0024 | 2,0196 | 3,0010 | 4,0048 | 5,0046 | 6,0054 | 7,0012 |
| | σ (dynes/cm) | 19,30 | 18,23 | 17,77 | 15,90 | 14,90 | 14,9 | 14,8 |
| | T (°C) | 25 | | | | | | |

b) Interpretations des résultats :

En portant en abscisses le logarithme de la concentration et en ordonnées la tension superficielle pour les différents échantillons (graphes 3, 4, 5, 6, 7, 8) nous remarquons que la tension superficielle diminue lorsque la concentration augmente. L'abaissement de celle-ci est progressif, la courbe étant concave du côté de l'origine jusqu'à une valeur de $\ln C$ correspondant à la saturation de la surface de la solution (tension superficielle minimale). A partir de ce point les micelles se forment au sein de la solution et la tension superficielle devient constante. La projection de ce point sur l'axe des abscisses nous donne la concentration micellaire critique.

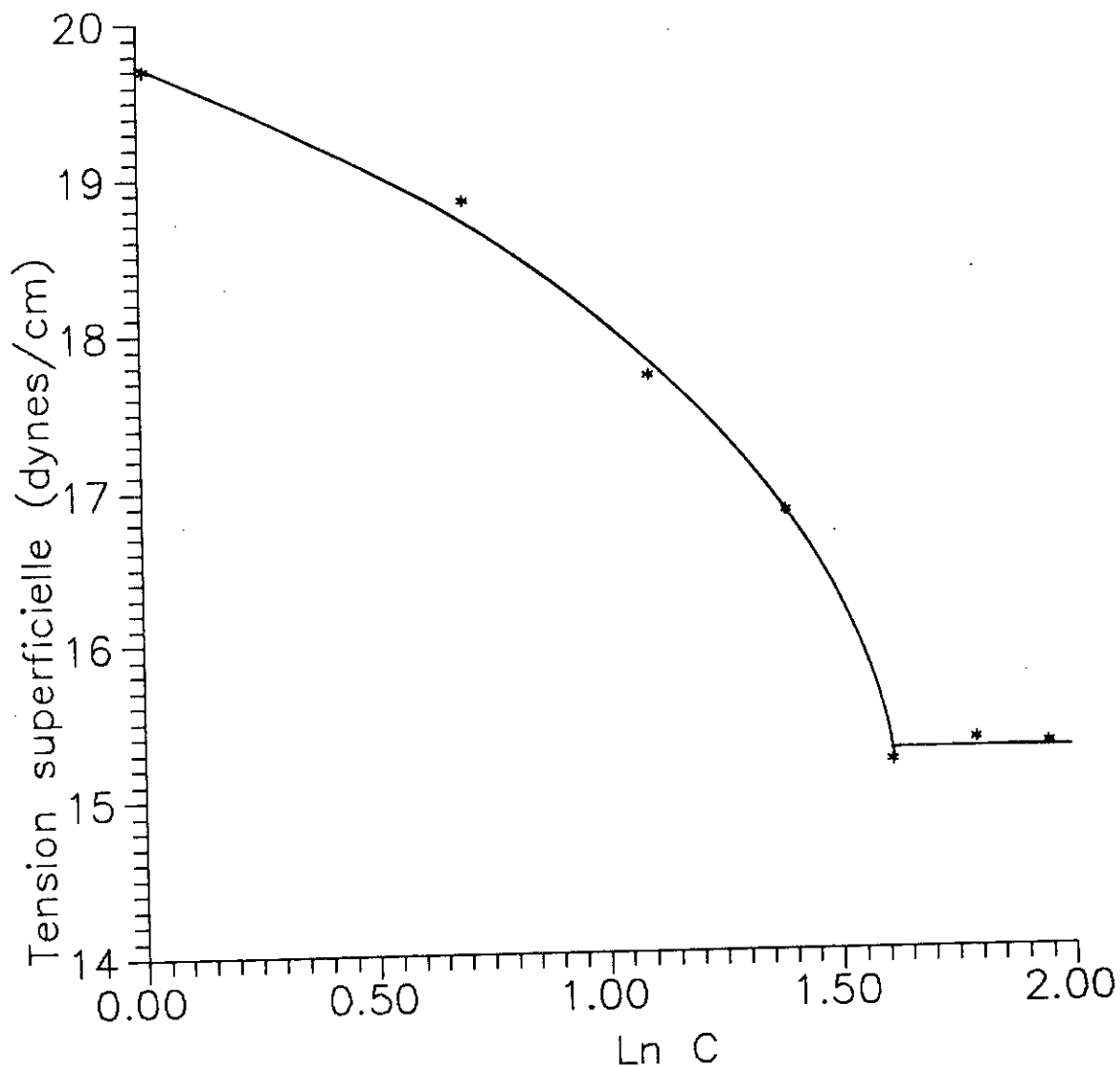
Le tableau 11 rassemble les résultats obtenus

TABLEAU 11 : CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS D'ACIDES GRAS.

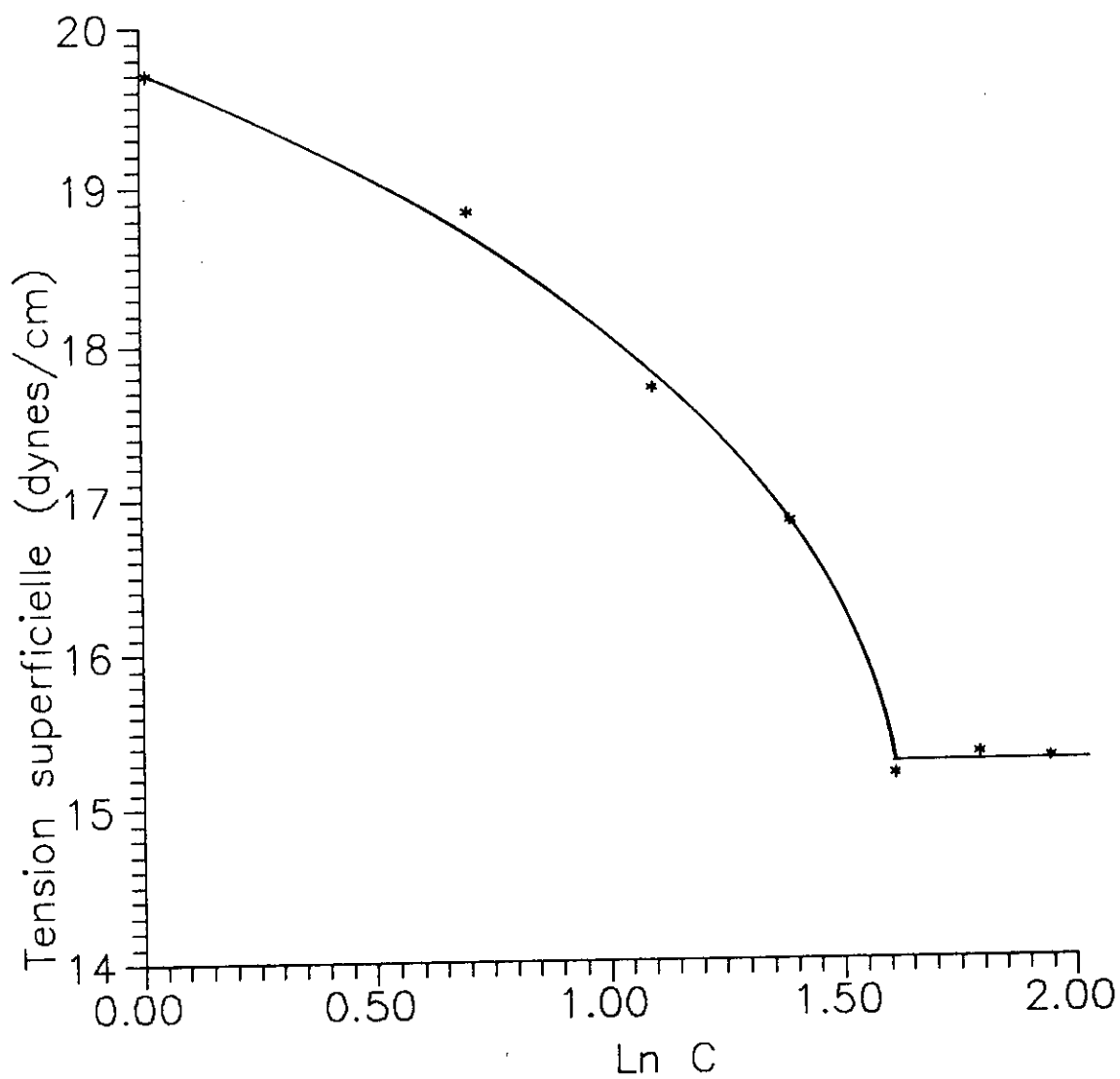
| ECHANTILLON | ECH.1 | ECH.2 | ECH.3 | ECH.4 | ECH.5 | ECH.6 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| CMC (g/l) | 5,0020 | 5,0010 | 5,0076 | 5,0112 | 5,0020 | 4,4076 |

Nous constatons, d'après le tableau précédent, que la concentration micellaire critique est presque invariante pour tous les échantillons, sauf pour l'échantillon 6 qui présente une CMC relativement faible par rapport aux autres. Cette valeur étant la plus faible correspond à la teneur en matière active la plus élevée (28,85%).

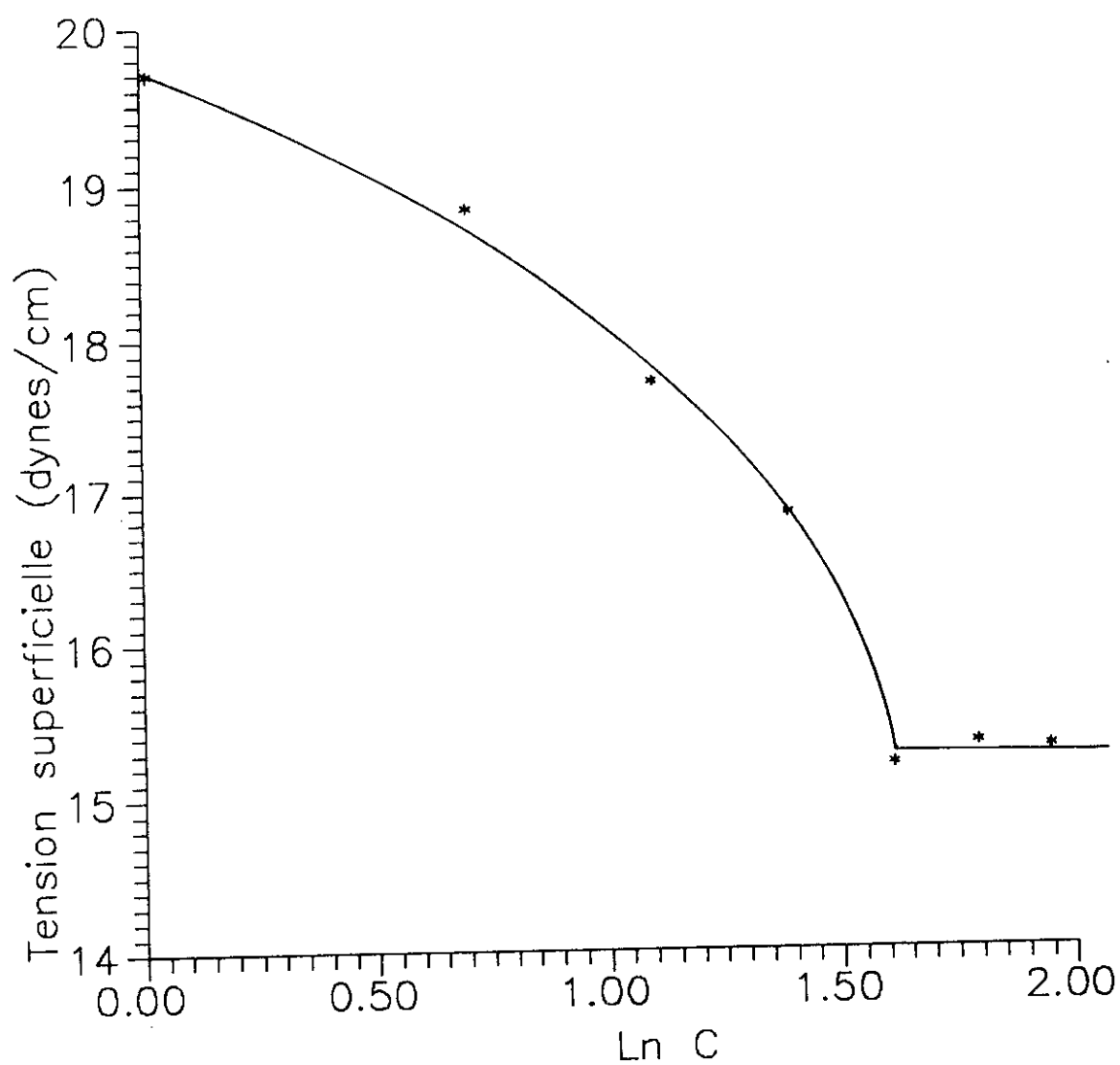
Les résultats obtenus nous permettent de conclure que la teneur en matière active n'a pas d'influence considérable sur la concentration micellaire critique du produit.



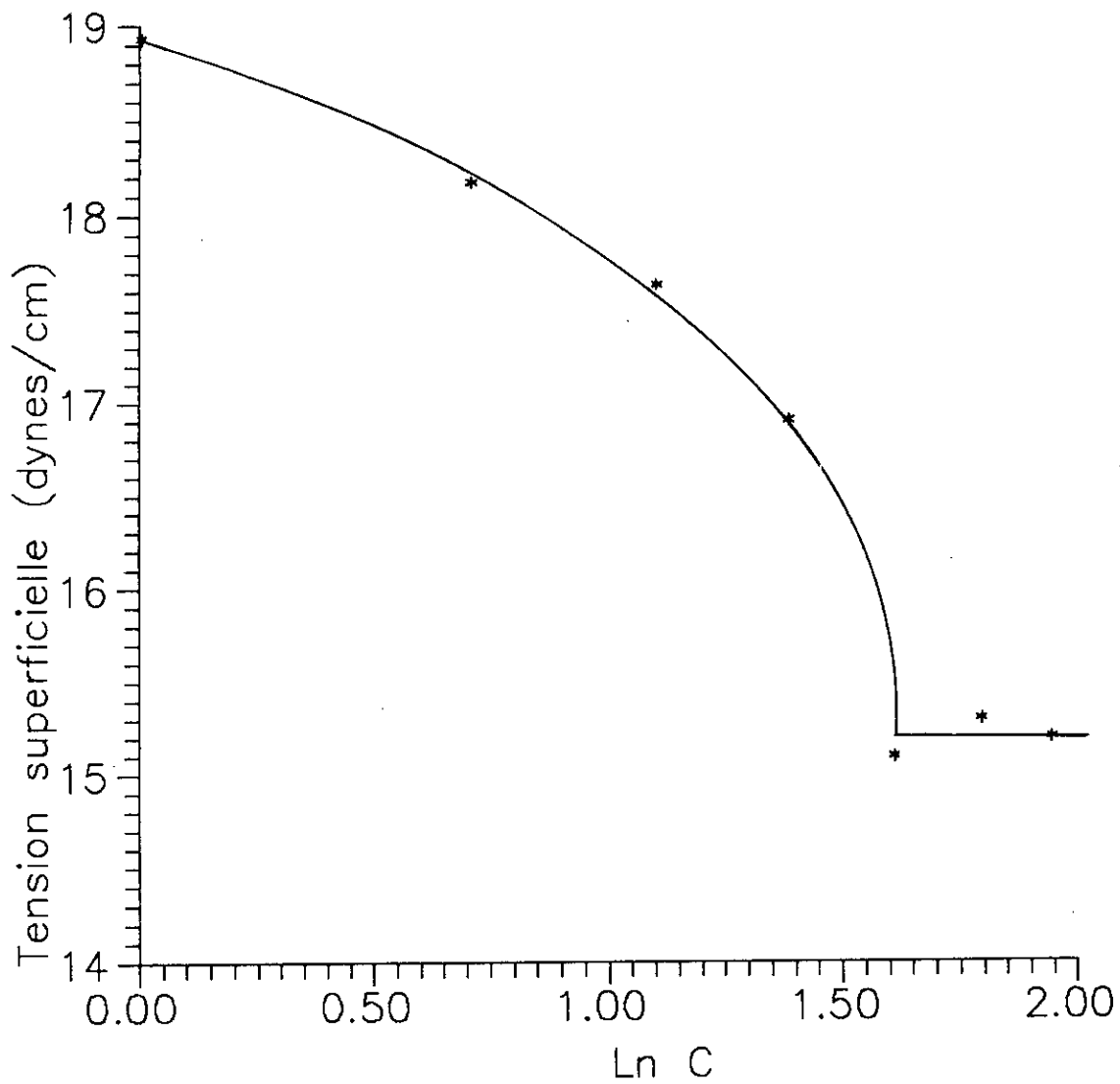
Grphe 3 : Variations de la tension superficielle en fonction de Ln C de l'ECH 1 a 23 °C



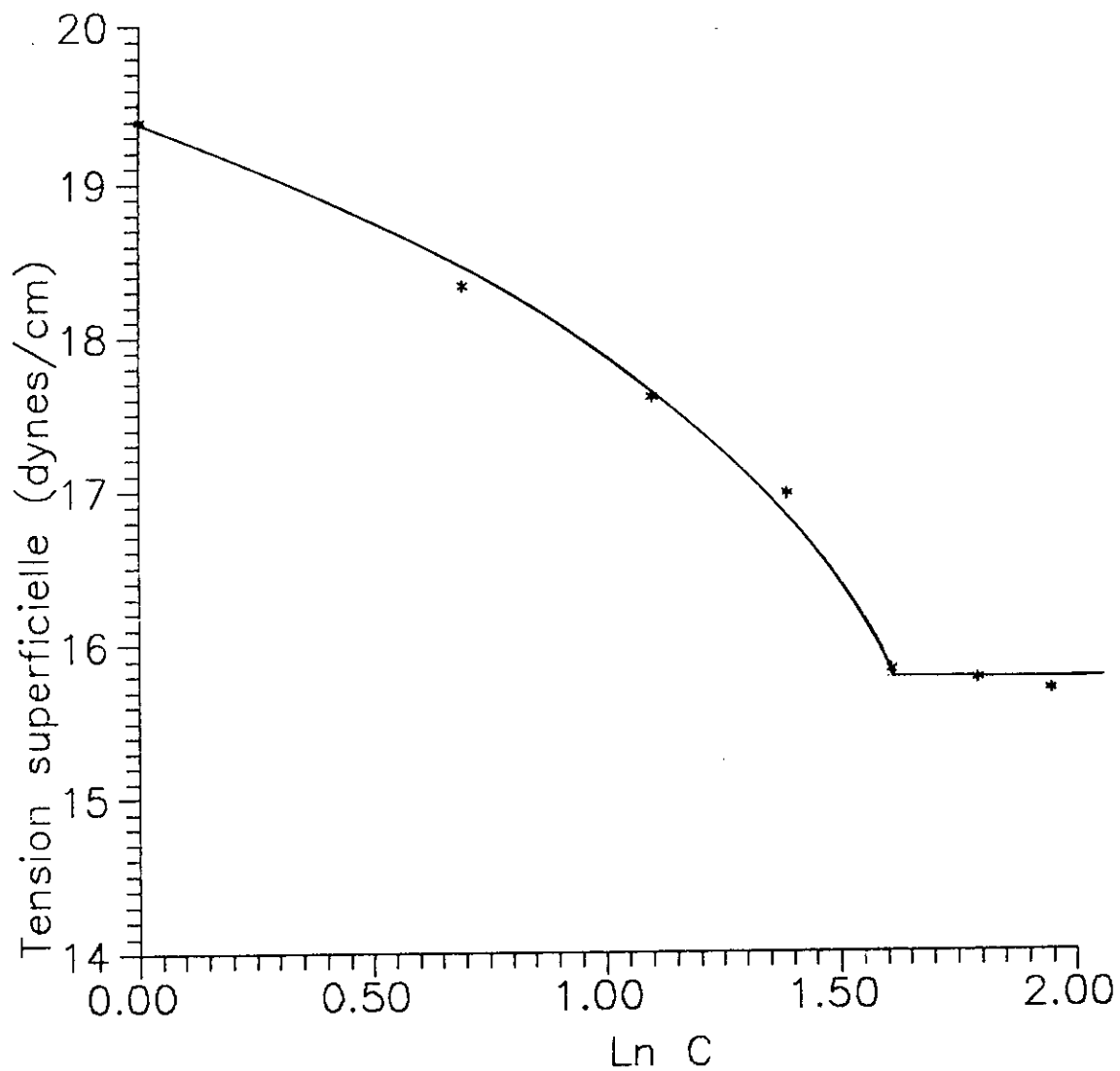
Graph 4 : Variations de la tension superficielle en fonction de Ln C de VECH 2 a 23 °C



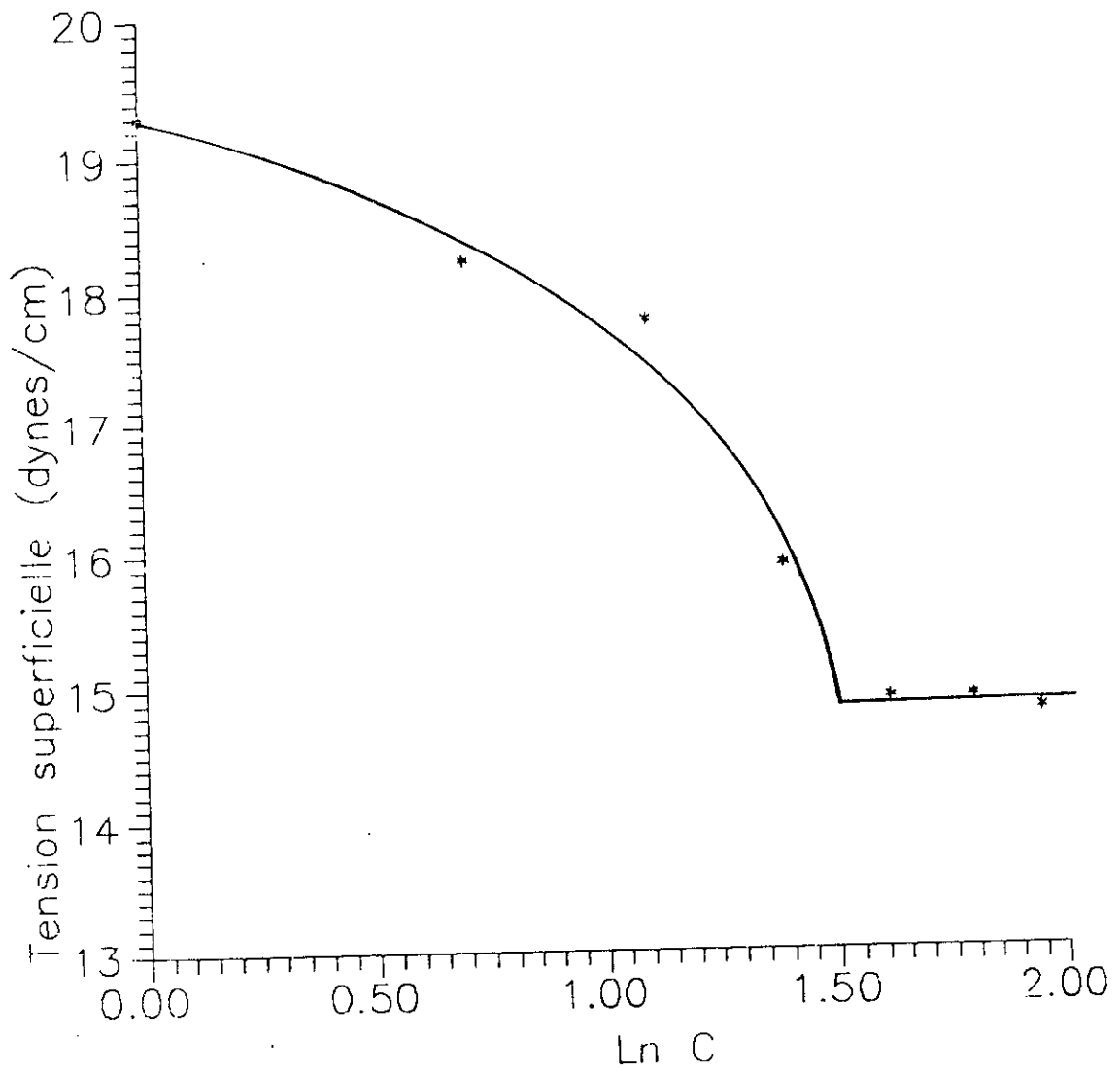
Graph 5 : Variations de la tension superficielle en fonction de Ln C de l'ECH 3 a 24 °C



Grappe 6 : Variations de la tension superficielle en fonction de Ln C de l'ECH 4 a 24 °C



Grphe 7 : Variations de la tension superficielle en fonction de Ln C de l'ECH 5 a 24 °C



Graph 8 : Variations de la tension superficielle en fonction de Ln C de l'ECH 6 a 25 °C

III.4. COULEUR LOVIBOND

Les produits obtenus ont des couleurs différentes variant du jaune au brun. Afin de déterminer leur couleur, avec précision, nous avons utilisé un tintomètre model E AF900. Une solution de 5 % en poids est préparée, pour chaque échantillon, en diluant 5 grammes avec de l'eau distillée jusqu'à 100 grammes.

Les résultats sont donnés en nombre d'unités jaune, rouge et bleu dans le tableau 12 suivant :

TABLEAU 12 : COULEUR DES DIFFERENTS ECHANTILLONS D'ACIDES GRAS SULFONES (Selon la Méthode LOVIBOND).

| Echantillon | Jaune | Rouge | Bleu |
|-------------|-------|-------|------|
| ECH 1 | 23,2 | 1,2 | 0 |
| ECH 2 | 26 | 2 | 0 |
| ECH 3 | 7 | 12 | 0 |
| ECH 4 | 51 | 5 | 0 |
| ECH 5 | 20 | 4 | 0 |
| ECH 6 | 40 | 7 | 0 |

III.5. POUVOIR MOUSSANT :

Le pouvoir moussant des différents échantillons d'acides gras sulfonés est mesuré selon la norme AFNOR T73-404 (voir annexe 3).

Nous avons utilisé l'eau de robinet de dureté globale de 3,3 mmol/l.

Les volumes de la mousse ont été évalués après 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes de la fin de l'écoulement de la solution.

A titre comparatif, le pouvoir moussant d'une poudre à laver ISIS a été mesuré.

Les résultats sont résumés dans le tableau 13 et sont représentés graphiquement sur les graphes 10, 11, 12, 13, 14, 15 et 16.

TABLEAU 13 : VARIATIONS DU VOLUME DE MOUSSE EN FONCTION DU TEMPS POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS.

| Echantillon | Temps (s) d'écoulement | V₃₀ | V₁₈₀ | V₃₀₀ |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| ECH 1 | 44 | 70 | 20 | 15 |
| ECH 2 | 44 | 110 | 105 | 100 |
| ECH 3 | 40 | 60 | 50 | 45 |
| ECH 4 | 46 | 80 | 75 | 65 |
| ECH 5 | 40 | 70 | 60 | 50 |
| ECH 6 | 45 | 65 | 55 | 45 |
| ECH 7 (ISIS) | 53 | 400 | 390 | 380 |

V_{30} : le volume de la mousse, 30 secondes après la fin de l'écoulement.
 V_{180} : le volume de la mousse, 3 minutes après la fin de l'écoulement.
 V_{300} : le volume de la mousse, 5 minutes après la fin de l'écoulement.

Interprétation des graphes :

Les graphes, donnant le volume de la mousse en fonction du temps, sont des droites sauf pour le premier échantillon qui a la teneur en matière active la plus faible et sa mousse se dégrade très rapidement. C'est l'échantillon qui a, pratiquement, le pouvoir moussant le plus faible. Nous constatons que le volume de la mousse, pour un temps inférieur à 300 secondes, diminue en fonction du temps d'une façon linéaire. Les équations des droites sont données comme suit :

$$\text{ECH 2 : } V = - 0,0369 t + 111,270$$

$$\text{ECH 3 : } V = - 0,0560 t + 61,189$$

$$\text{ECH 4 : } V = - 0,0546 t + 82,623$$

$$\text{ECH 5 : } V = - 0,0738 t + 72,541$$

$$\text{ECH 6 : } V = - 0,0738 t + 67,541$$

$$\text{ECH 7 : } V = - 0,0738 t + 402,540$$

Si nous posons l'hypothèse que pour un temps supérieur à 300 secondes, l'allure est toujours linéaire, nous pouvons trouver, à partir des équations, le temps pour lequel la mousse disparaîtra.

$$\text{ECH 2 : } t = 50,26 \text{ minutes.}$$

$$\text{ECH 3 : } t = 18,21 \text{ minutes.}$$

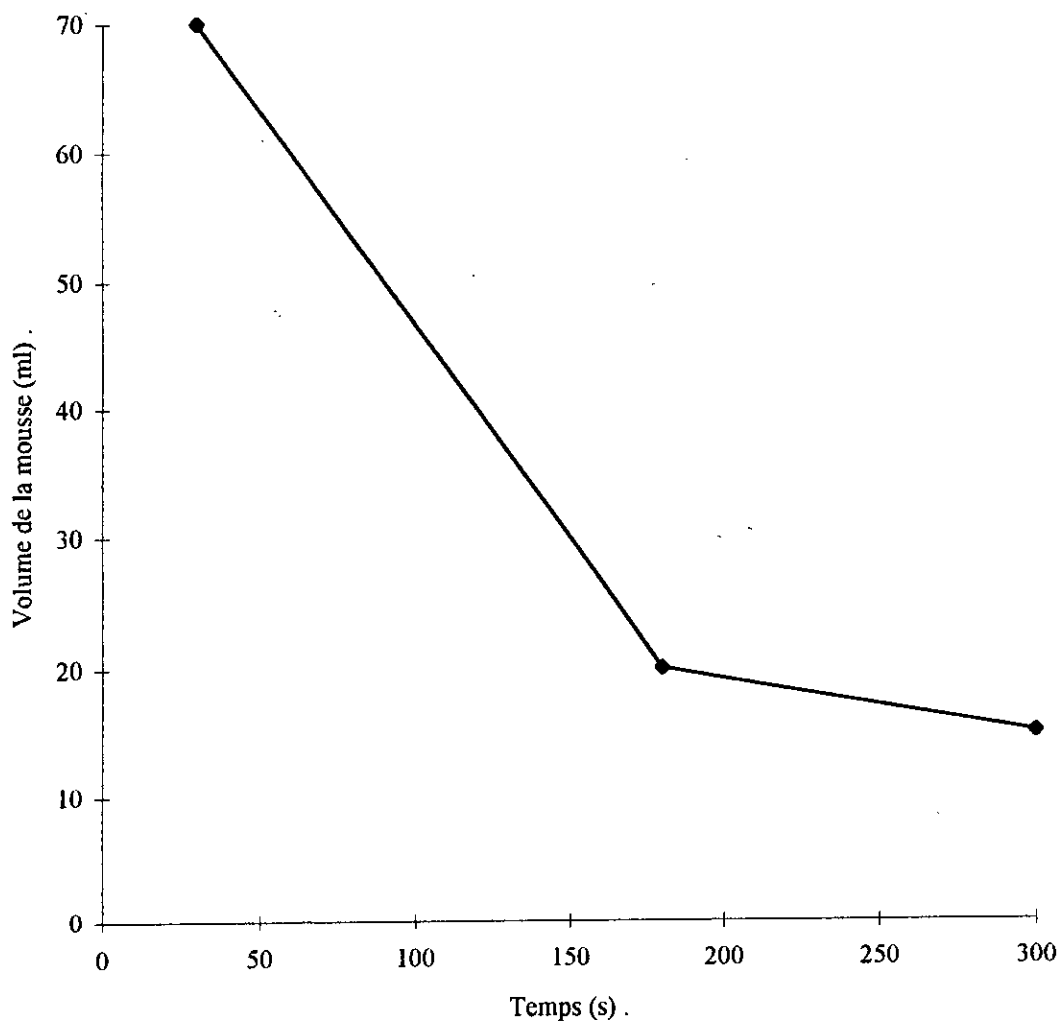
$$\text{ECH 4 : } t = 25,22 \text{ minutes.}$$

$$\text{ECH 5 : } t = 16,38 \text{ minutes.}$$

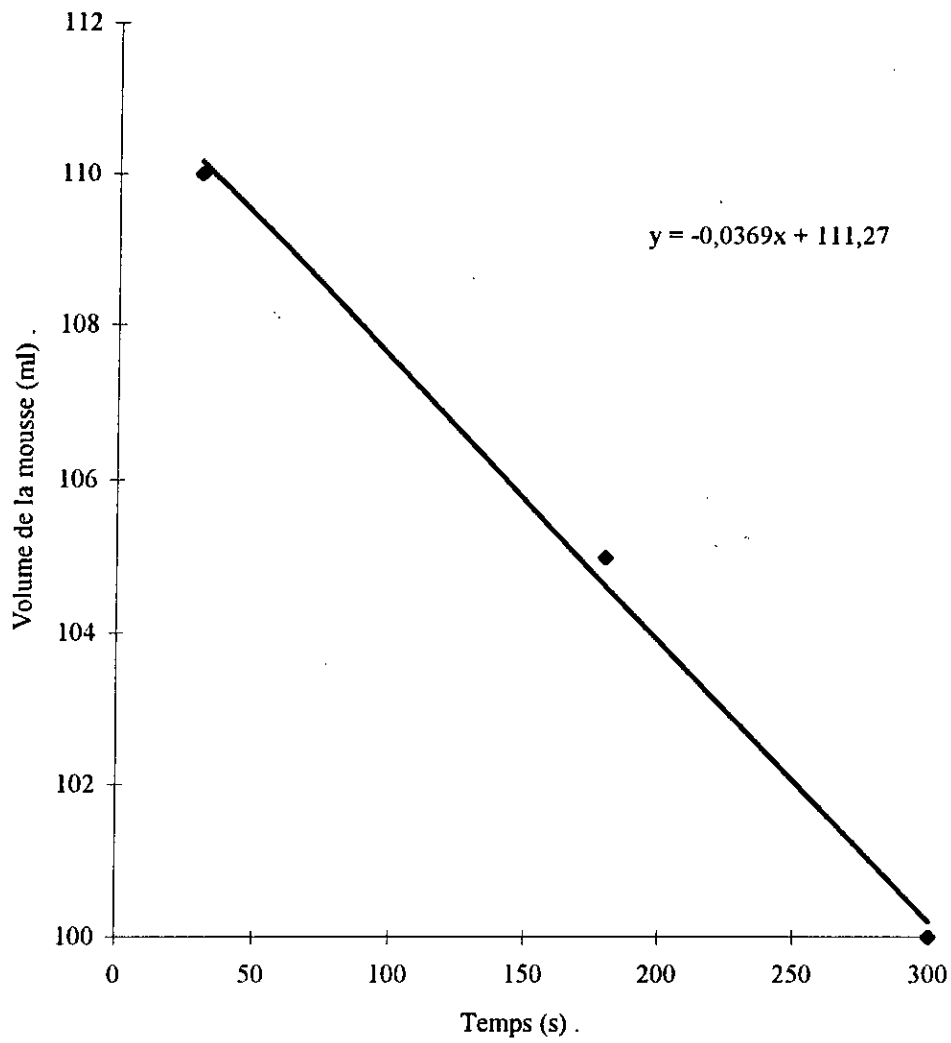
$$\text{ECH 6 : } t = 15,25 \text{ minutes.}$$

$$\text{ECH 7 : } t = 1,51 \text{ heures.}$$

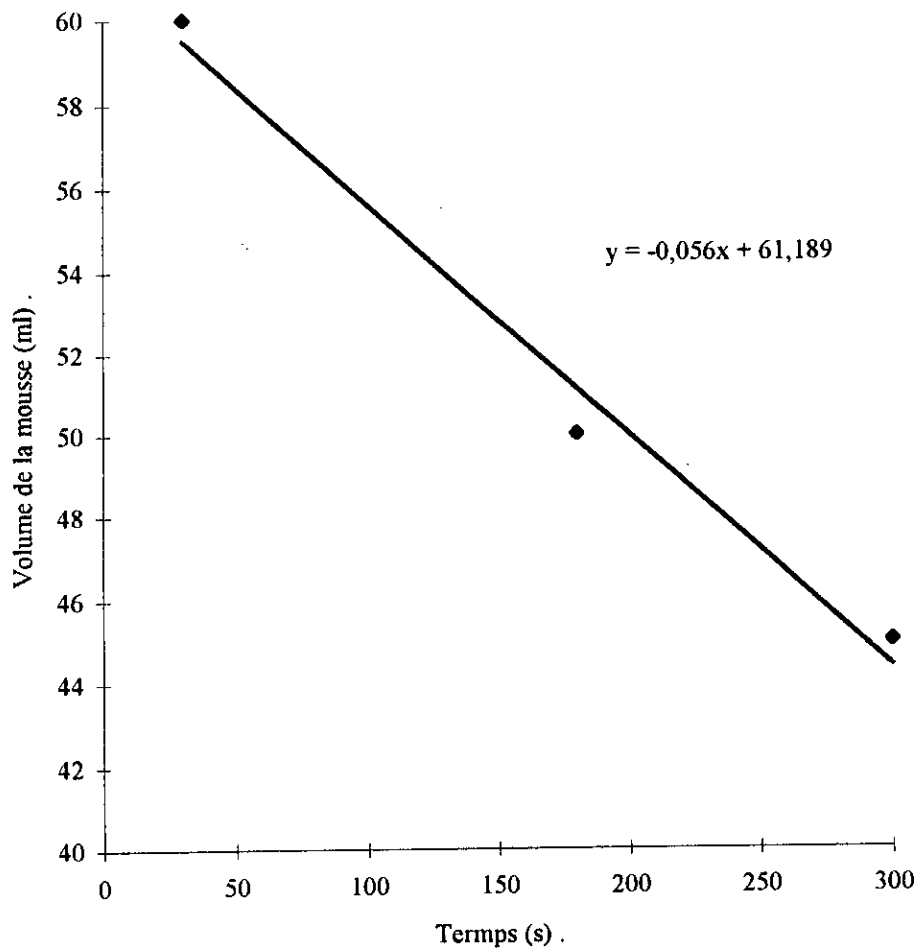
L'échantillon 2 qui a une teneur en matière active de 15,06 % donne la mousse la plus stable, mais cette stabilité est inférieure à celle de la mousse formée par le détergent commercial ISIS. Les autres échantillons donnent des mousses moins stables. Nous voyons donc que la teneur en matière active n'est pas un facteur déterminant pour la stabilité de la mousse puisque l'échantillon 6 qui a la teneur en matière active la plus élevée (28,85 %) ne donne pas la mousse la plus stable. Ceci peut être expliqué par le fait que pour un rapport molaire de 1,18, les réactions secondaires ont lieu, donnant des sous-produits, ces derniers peuvent avoir un effet qui s'oppose à la formation de la mousse, alors que pour un rapport molaire de 0,90, les sous-produits sont moins importants et n'influent pas beaucoup sur la formation de la mousse.



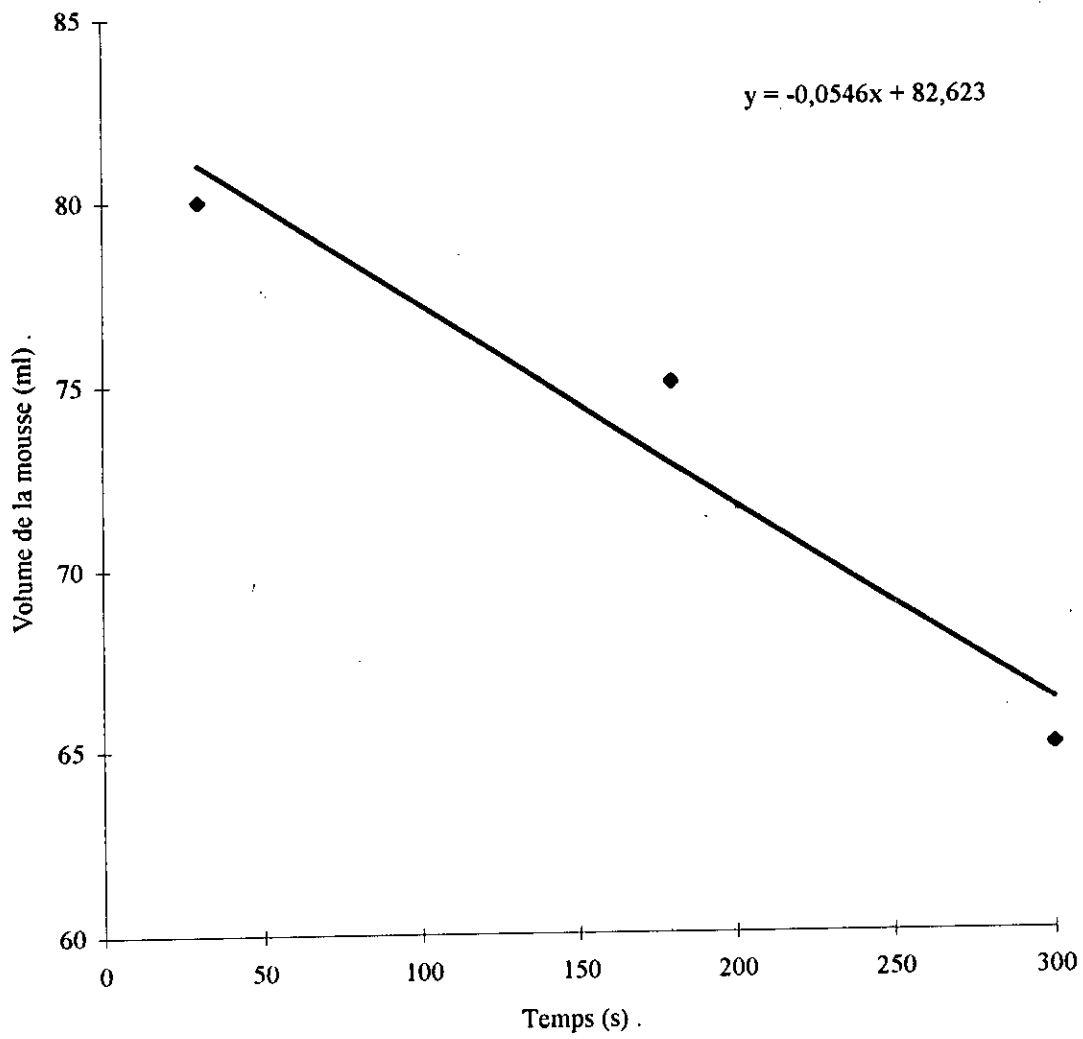
Graphe 9 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 1 .



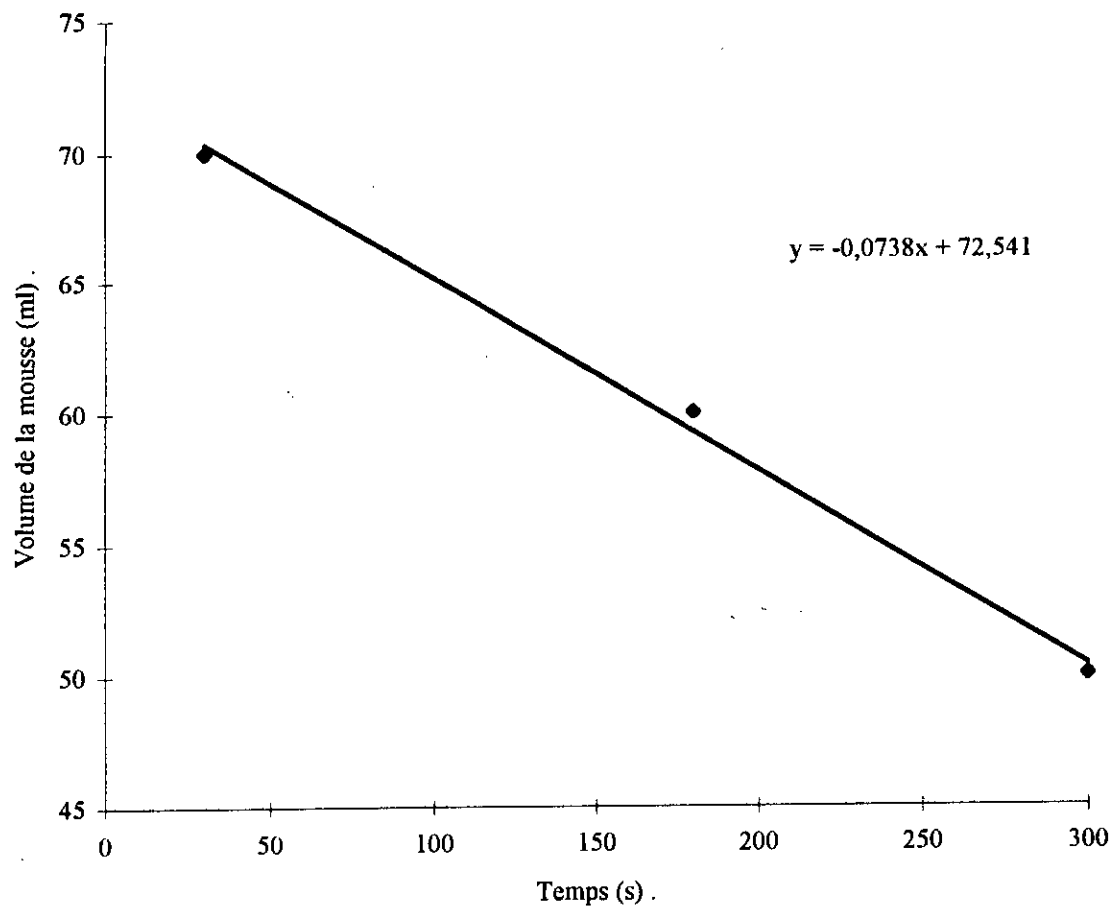
Graphe 10: Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 2 .



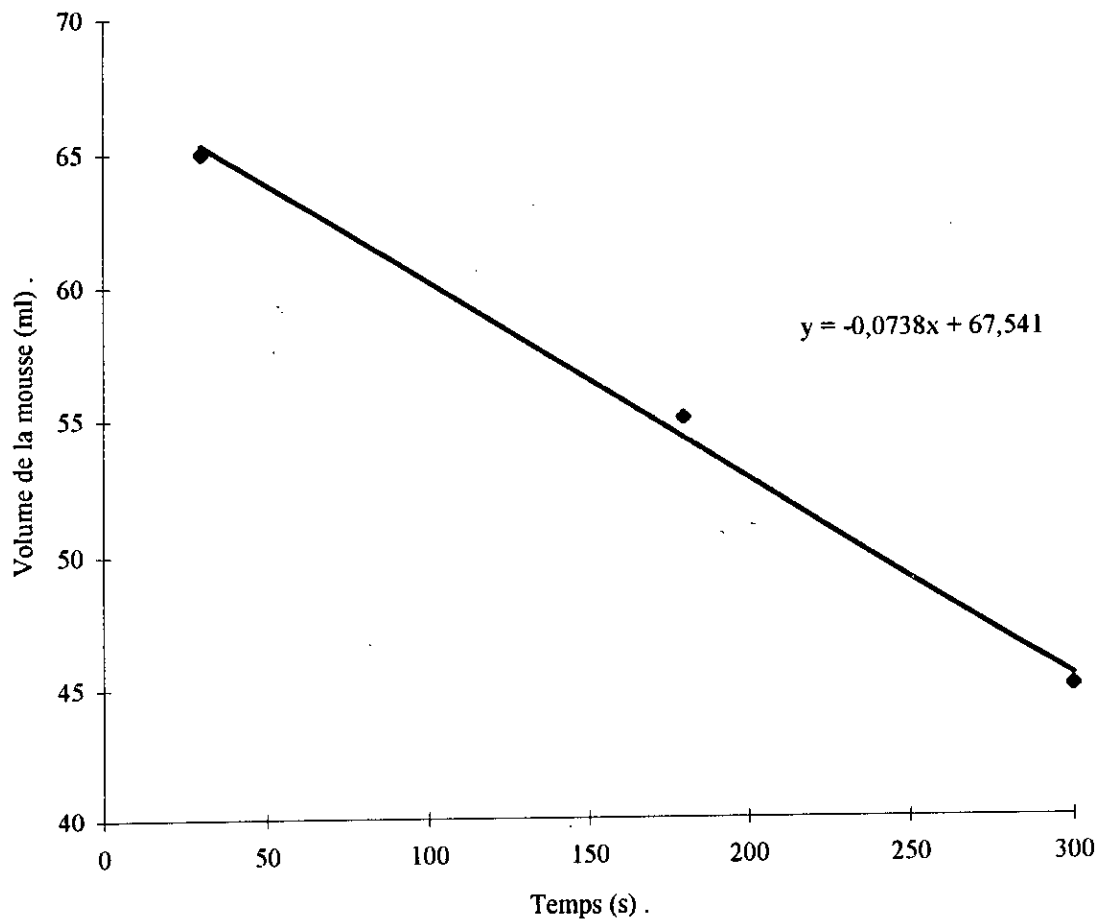
Graph 11 : Variation du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 3 .



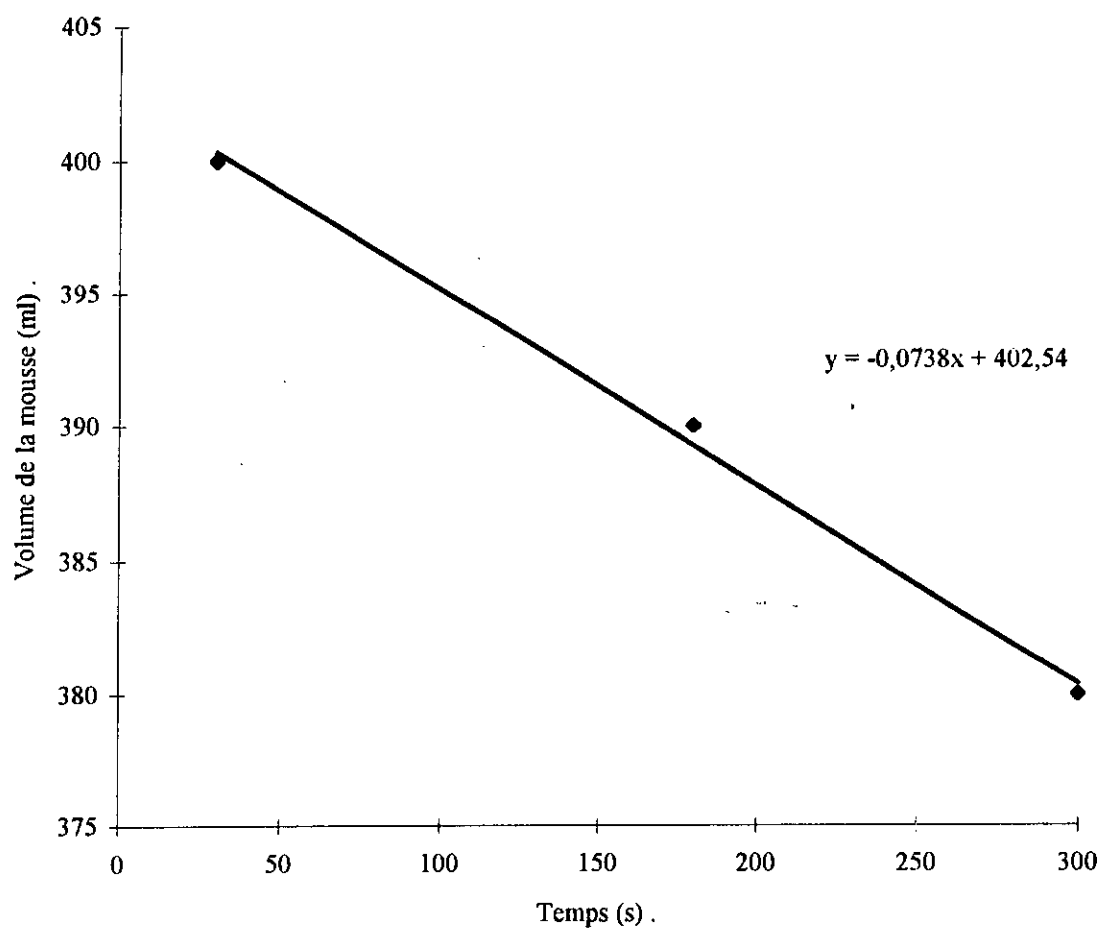
Graph 12: Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 4.



Graphe 13: Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 5 .



Grphe 14 : Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 6 .



Graphe 15: Variations du volume de la mousse en fonction du temps de l'échantillon 7 (isis)

III.6. POUVOIR MOUILLANT :

Le pouvoir mouillant a été mesuré selon la norme **DIN 53 901** (voir annexe 4).

Nous avons utilisé l'eau de robinet de dureté globale de 3,3 mmol/l.

Les temps de mouillage des différents échantillons à différentes concentrations sont présentés dans le tableau 14. Ces résultats sont représentés graphiquement sur les graphes 16, 18, 19, 20, 21, 22 et 23.

Le tissu utilisé pour les essais est un tissu de coton avec un nombre de mailles de 234 par centimètre carré et une masse de 224,33 g/m².

En traçant LnC (logarithme de la concentration) en fonction de Lnt (logarithme du temps), le pouvoir mouillant est défini par la concentration, extrapolée, en grammes par litre qui correspond à une durée de mouillage de 100 secondes.

Interprétation des graphes :

En représentant Lnt en fonction de LnC, nous obtenons des courbes. Nous remarquons que pour des faibles concentrations, le temps de mouillage est très élevé.

La détermination graphique du pouvoir mouillant par la concentration extrapolée a donné les résultats suivants :

- ECH 1 : C = 0,15 g/l.
- ECH 2 : C = 0,04 g/l.
- ECH 3 : C = 0,67 g/l.
- ECH.4 : C = 0,58 g/l.
- ECH 5 : C = 0,11 g/l.
- ECH 6 : C = 0,61 g/l.
- ECH 7 (ISIS) : C = 0,14 g/l.

L'échantillon 2 donne la concentration la plus faible pour une durée de 100 secondes, il a le meilleur pouvoir mouillant, il présente une teneur en matière active de 15,06 % alors que l'échantillon 6 a la teneur en matière active la plus élevée et présente un pouvoir mouillant faible.

Donc, la teneur en matière active n'est pas un facteur déterminant pour le pouvoir mouillant, et une substance à activité interfaciale faible peut présenter un bon pouvoir mouillant.

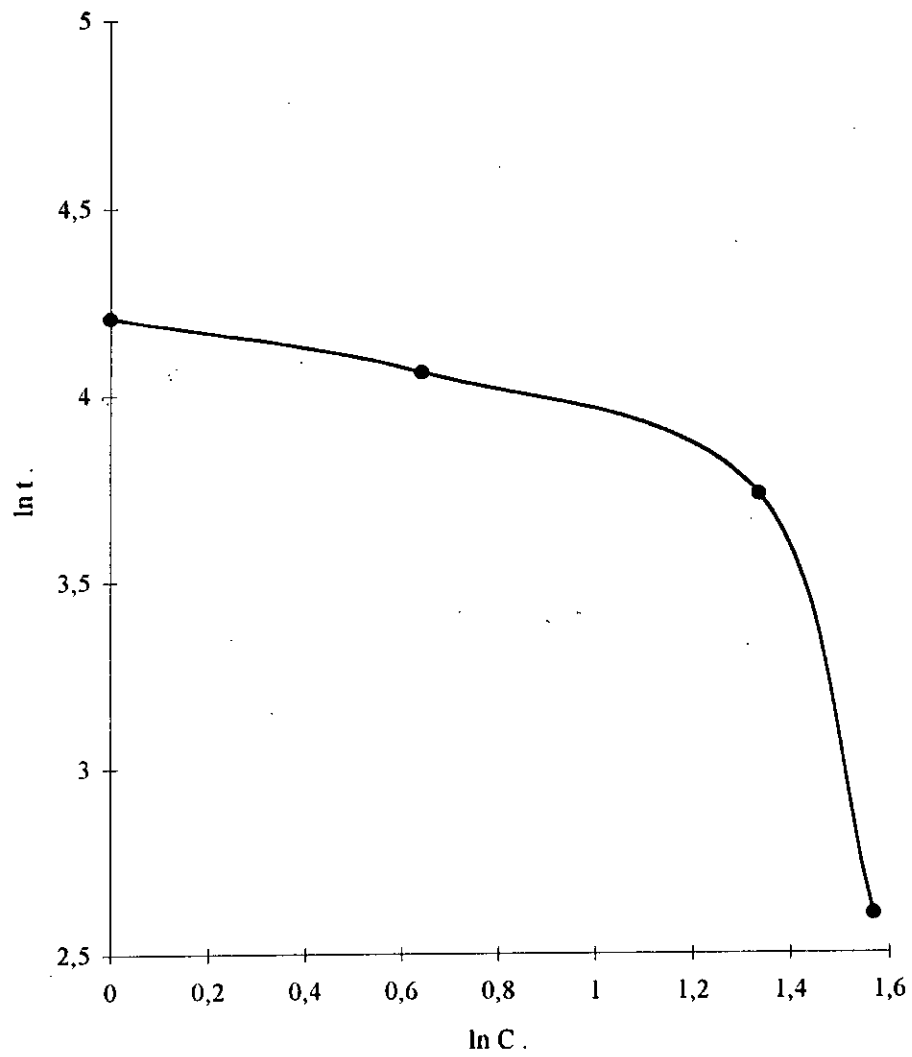
Le pouvoir mouillant est régi par la constitution du produit. Les combinaisons comportant deux restes hydrophobes ramifiés de longueur de chaîne moyenne et un groupe hydrophyle interne ont un bon pouvoir mouillant.

Les combinaisons à longue chaîne à groupe hydrophyle terminal n'ont qu'un pouvoir mouillant moyen [14].

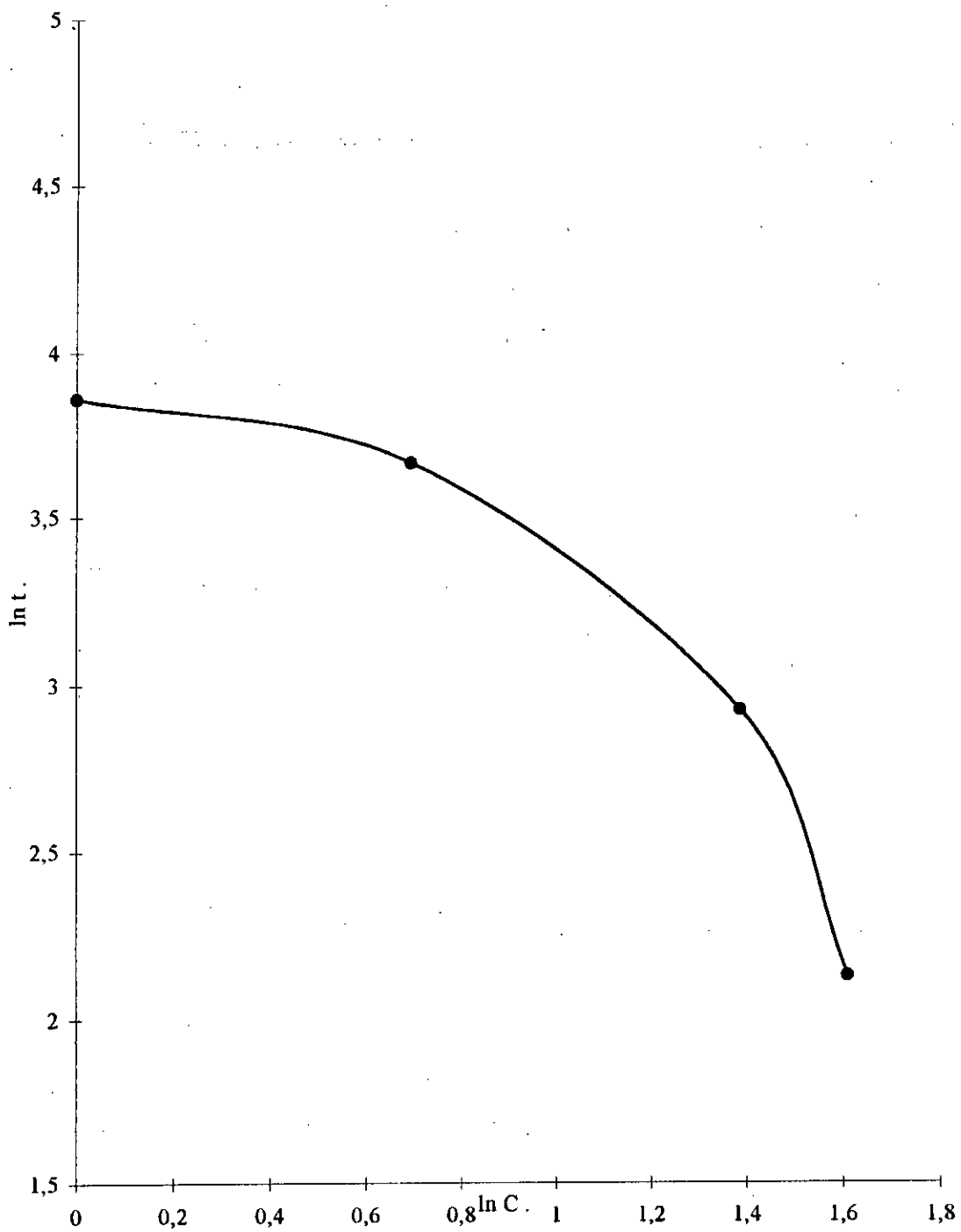
Ceci nous fait suggérer que pour les échantillons 1, 2 et 5, il y'a surtout formation des molécules à groupe hydrophile interne (SO₃Na, OH) par l'action de SO₃ sur les doubles liaisons de la chaîne hydrocarbonée, alors que pour les échantillons 3, 4 et 6, il y'a formation de molécules alpha-sulfonées.

TABLEAU 14 : Variations du temps de mouillage en fonction de la concentration des différents échantillons.

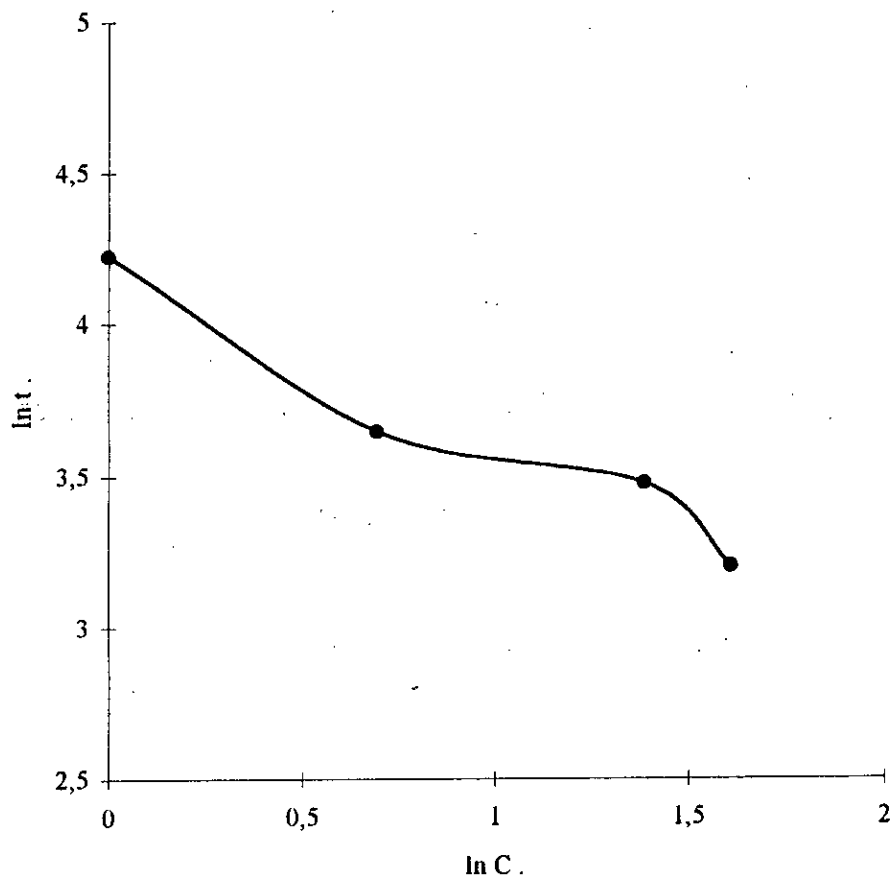
| Echantillon | Température de la solution (°C) | Concentration (g/l) | Temps de mouillage (s) |
|--------------|---------------------------------|---------------------|------------------------|
| ECH 1 | 22 | 4,8 | 13,56 |
| | | 3,8 | 41,75 |
| | | 1,9 | 58,00 |
| | | 1,0 | 67,13 |
| ECH 2 | 23 | 5,0 | 8,40 |
| | | 4,0 | 18,65 |
| | | 2,0 | 39,00 |
| | | 1,0 | 47,35 |
| ECH 3 | 24 | 5,0 | 24,55 |
| | | 4,0 | 32,40 |
| | | 2,0 | 38,40 |
| | | 1,0 | 68,40 |
| ECH 4 | 22,5 | 5,0 | 7,50 |
| | | 4,0 | 15,66 |
| | | 2,0 | 36,65 |
| | | 1,0 | 55,1 |
| ECH 5 | 22 | 5,2 | 13,60 |
| | | 4,1 | 17,60 |
| | | 2,0 | 44,80 |
| | | 1,0 | 57,7 |
| ECH 6 | 22,5 | 5,2 | 10,0 |
| | | 4,1 | 23,7 |
| | | 2,0 | 31,75 |
| | | 1,0 | 60,85 |
| ECH 7 (ISIS) | 23 | 4,0 | 5,00 |
| | | 3,0 | 7,45 |
| | | 1,5 | 13,85 |
| | | 0,7 | 25,9 |



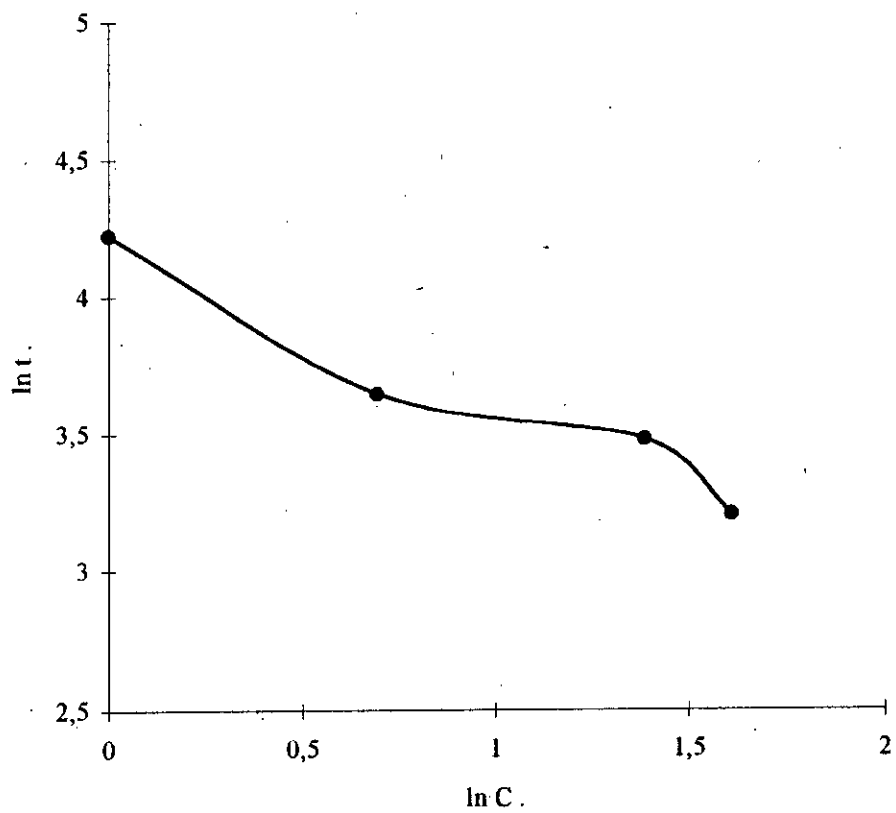
Graphe 16 : Variations de $\ln t$ en fonction de $\ln C$ de l'échantillon 1 à 22 °C .



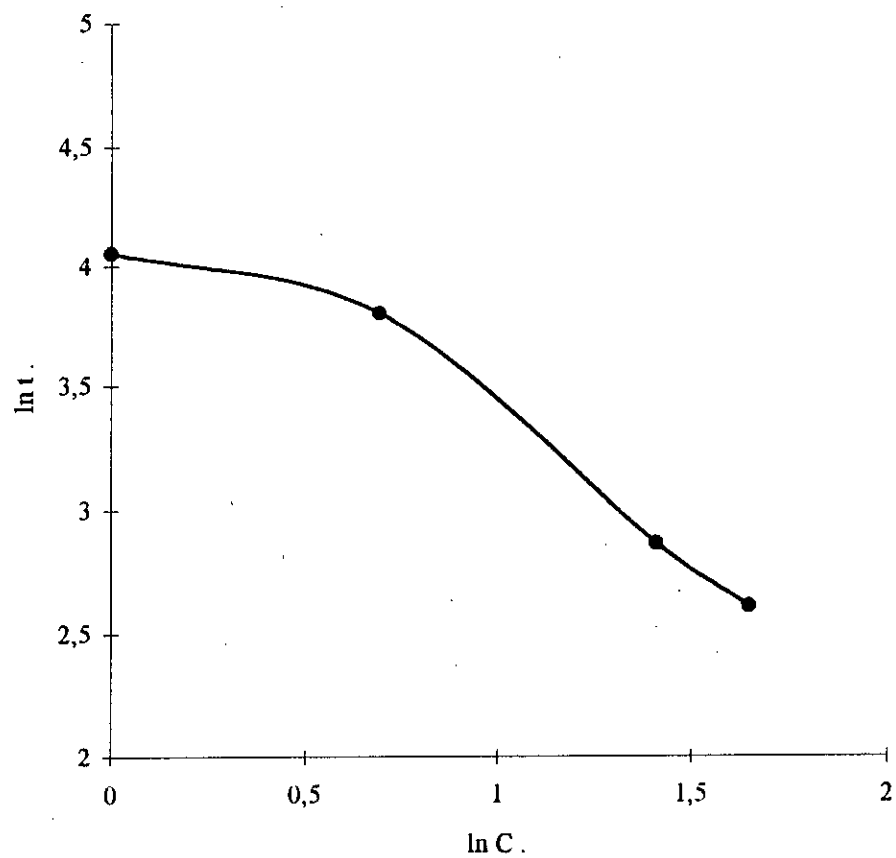
Graph 17 : Variations de $\ln t$ en fonction de $\ln C$ de l'échantillon 2 à 23 °C .



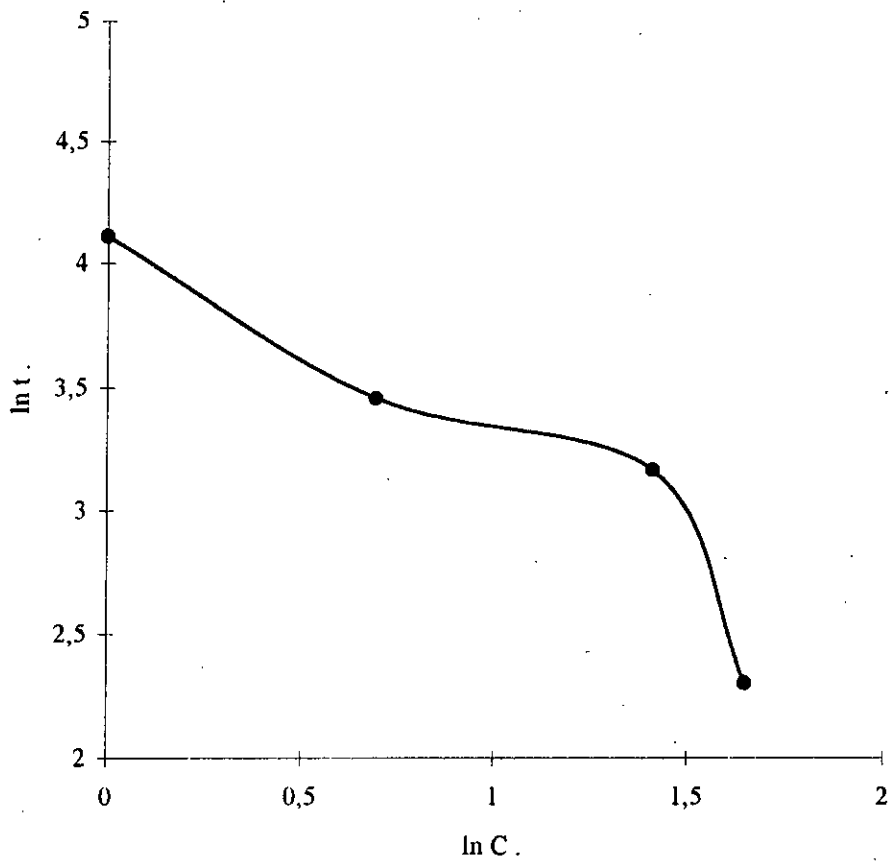
Graphe 18 : Variations de $\ln t$ en fonction de $\ln C$ de l'échantillon 3 à 24 °C .



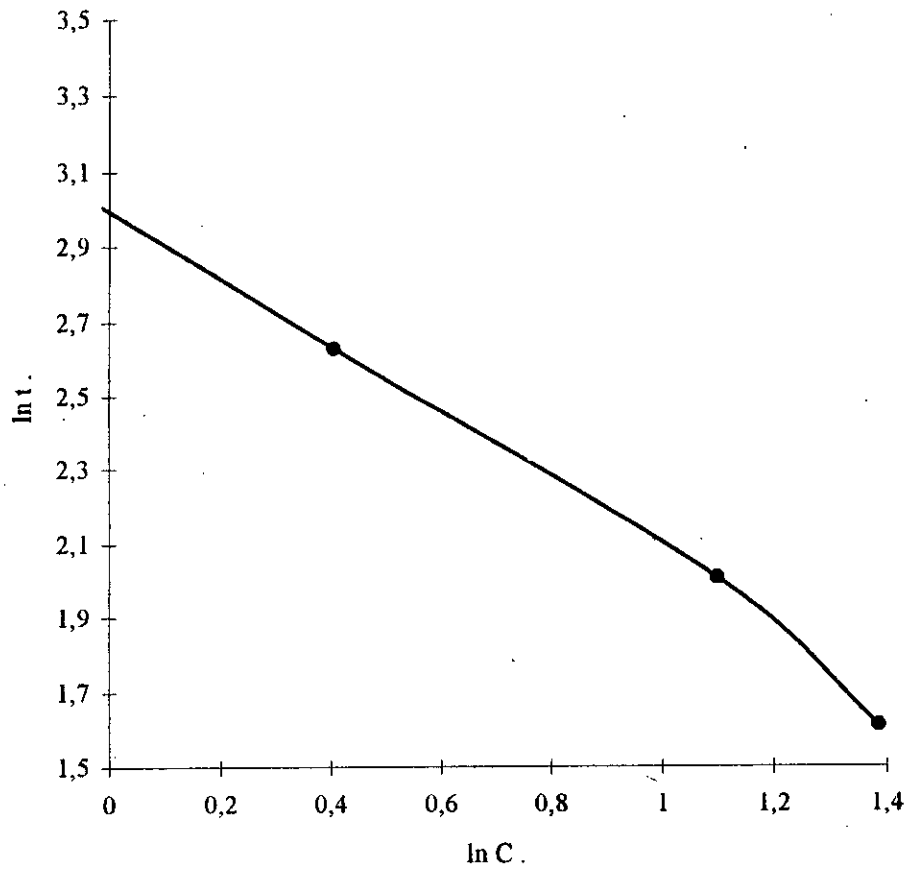
Graphe 19 : Variations de $\ln t$ en fonction de $\ln C$ de l'échantillon 4 à 22,5 °C .



Graphe 20 : Variations de ln t en fonction de ln C de l'échantillon 5 à 22 °C .



Graphe 21 : Variations de $\ln t$ en fonction de $\ln C$ de l'échantillon 6 à 22,5 °C .



Graph 22 : Variations de $\ln t$ en fonction de $\ln C$ de l'échantillon 7 à 23 °C .

CONCLUSION :

La teneur en matière active du produit de sulfonation a été évaluée par rapport à la matière humide. Celle-ci présente des valeurs relativement faibles. La TMA est favorisée par l'augmentation du rapport molaire SO_3 /acides gras.

L'évaluation de la concentration micellaire critique a montré que celle-ci ne dépend pas du rapport molaire SO_3 /acides gras, ni de la teneur en matière active du produit.

Nous constatons qu'il n'y a pas une relation directe entre l'augmentation de la teneur en matière active et le pouvoir mouillant. Il n'y a pas non plus de relation certaine entre le pouvoir mouillant et l'augmentation de la teneur en matière active.

Les résultats obtenus pour le pouvoir mouillant et le pouvoir moussant, montrent que l'échantillon 2 présente le meilleur pouvoir mouillant et la meilleure stabilité de la mousse.

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION GENERALE :

Le travail entrepris dans ce mémoire rentre dans le cadre d'une stratégie de valorisation des rejets générés par le raffinage des huiles végétales au niveau de l'Entreprise Nationale des Corps Gras.

Notre étude est axée, dans un premier temps, sur la caractérisation d'une coupe d'acides gras issue du raffinage de l'huile de tournesol. L'évaluation de plusieurs de ses propriétés physico-chimiques nous a permis, en plus de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, de caractériser cette charge.

La réaction de sulfonation de la coupe d'acides gras a été effectuée dans un réacteur à film tombant en utilisant un mélange SO_3 -air, la réaction étant exothermique. La difficulté de mise en oeuvre de cette réaction réside dans la toxicité de SO_3 et son extrême réactivité avec les acides gras.

Les essais de sulfonation effectués ont pour objectif principal l'étude de l'influence du rapport molaire SO_3 / acides gras sur les différentes propriétés du produit tensioactif synthétisé à savoir :

- La teneur en matière active anionique.
- La concentration micellaire critique.
- La couleur.
- Le pouvoir mouillant.
- Le pouvoir moussant.

Les résultats obtenus lors de cette étude nous ont permis de conclure que la valorisation de la coupe d'acides gras issue du raffinage de l'huile de tournesol est possible dans le domaine des tensioactifs et présente à notre avis un enjeu capital, sachant que les quantités rejetés sont importantes et contribuent à la pollution de l'environnement.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1- Marc PAUBERT.

Préparation et étude d'agents tensioactifs dérivés d'acides gras monomères et dimères.

Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse 1993.

2- R. FRANCOIS.

Les industries des corps gras.

Edition Technique et documentation Paris 1974.

3- A. KARLSKIND.

Manuel des corps gras tomes 1 et 2.

Edition technique et documentation Paris 1992

4- Rolf BROCKMAN, Günther Demenering, UDO Krentzer

Manfred Lindemann, Jürgen Plachenka, UDO Stenbfirner, .

Fatty Acids vol A10.

5- K. WEISSERNEI - H.J. ARPE

Chimie organique industrielle

Masson, Paris 1981.

6- A.M. SCHWARTZ - J.M. PERRY.

Chimie et technologie des agents tensioactifs

Dunod, Paris 1955.

7- Chantal LARPENT

Tensioactifs K 342

Les techniques de l'ingénieur 6-1995.

8- Lucien MARCOU

Agents de surface.

Techniques de l'ingénieur A 7610

9- L. LOUZRI - A.M. BENAZOU

Application du modèle expérimental de plackett Burman et de la programmation linéaire à l'optimisation d'une poudre à laver ménager

PFE ,Génie chimique 1993.

10- S.E. CHITOUR

Physico-chimie des phénomènes de surface
OPU , 1992.

11- W. POPIEL

Cours de chimie physique.
ENP, 1967.

12- HAKEM Khaled, TERRICHE Faïza.

Contribution à l'étude de l'influence des différents constituants
caractérisant un tensioactif
PFE, Génie chimique, 1992.

13- INFORMATION CHIMIE N° 293 - Avril 1988

Tensioactifs

14- K. WINNACKER - L. KÜCHLER

Chimie organique T 7
Editions Eyrolles 1968 (Paris).

15- R. LEENAERT

Séminaire de chimie industrielle.
Université catholique de Louvain, 1977.

16- W. HERMAN DE GROOT

Sulfonation technology in the détergents industry.
Kluwer Academic publishers, 1991

17- E. EVERETT.

Sulfonation and sulfation with sulfur trioxyde.
Industrial and Engineering
chemistry 1953 vol 45.

18- F. BOUCHAL

Thèse de magister en cours.

19- TRAMBOUZE

Réacteurs chimiques.
Edition Technip, Paris 1984.

20- B. ABISMAIL, T. Ahmed ZAID, C.E. CHITOUR.

Etude de la distribution des temps de séjour dans un réacteur à
film par la méthode des traceurs,
AJOT série D, volume 11, n°. 1, 1995.

21- A. DAVIDSON, G. MORETTI, I. ADAMI

Fatty acids methylesters. A universal raw material for soap and detergents.

La RIVISTA DELLE SOSTANZE GRASSE - Vol LXII
octobre 1985, MILANO.

22- Maurice NAUDET

Corps gras.

Techniques de l'ingénieur 6-1988 K 330

23- EVERETT E. GILBERT and E. PAUL JONES

Sulfonation or sulfation. Industrial and engineering chemistry,
vol 43, N° 9, September 1951, USA.

24- EVERETT E. GILBERT and E. PAUL JONES

Sulfonation and sulfation . Industrial and engineering chemistry,
vol 45 , N°. 9, September 1953, USA.

25- MARSHALL SITTIG

Détergent Manufacture including Zeolite

Builders and other new materials,

Noyes Data Corporation, 1979, USA.

26- T. OGOSHI - Y. MIYAWAKI

Soap and related products : palm and lauric oil.

Jaocs, vol 62, N°. 2, February 1985.

27- EDWARD A. KNAGGS

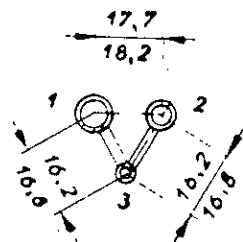
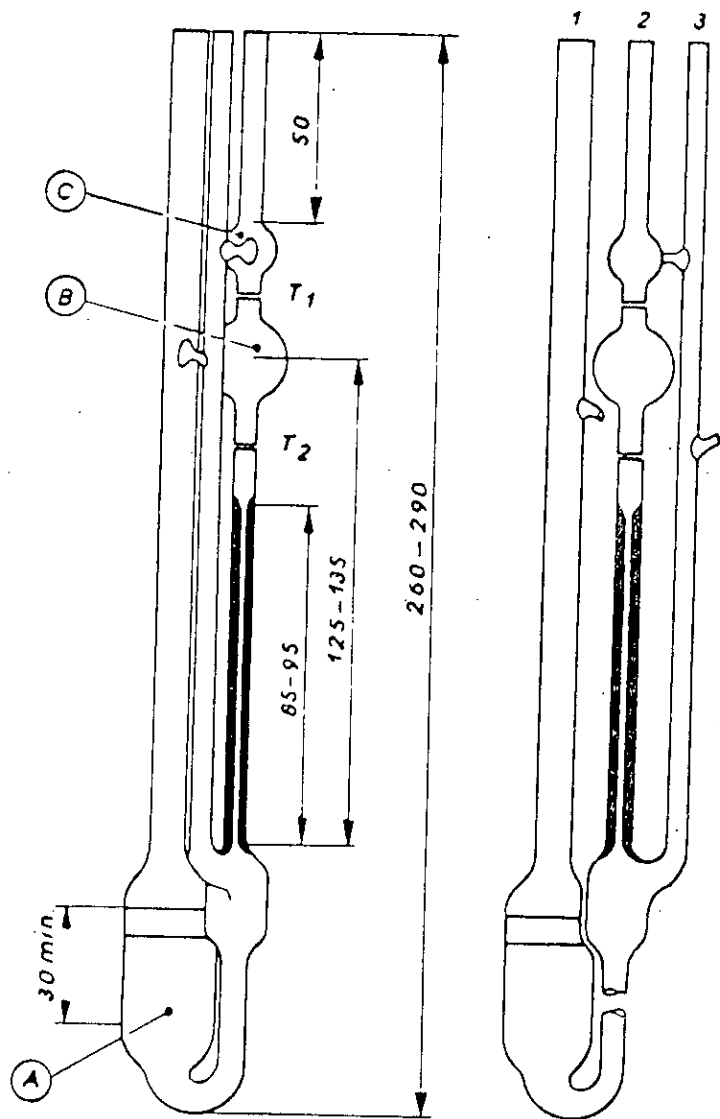
Developement of continuous falling film SO_3

Sulfonation technology.

Chemtech July 1992 (American Chemical Society).

ANNEXES

1) VISCOSIMÈTRE UBBELOHDE NF T 60-100



Cotes en millimètres

ANNEXE 2

DOSAGE DE LA MATIERE ACTIVE ANIONIQUE

La matière active anionique est dosée par complexation avec un tensioactif cationique (Chlorure de Benzéthonium) en présence d'un indicateur qui est un mélange de colorant cationique (Bromure de Dimidium) et de colorant anionique (Bleu Disulfine VN 150). Il s'agit d'un dosage volumétrique direct en milieu diphasique, le point d'équivalence est observé par changement de coloration de la phase inférieure. Nous avons utilisé le mode opératoire décrit par la norme NF T73-258 Avril 1972.

Réactifs Utilisés :

- Eau distillée
- Chloroforme (de qualité très pure)
- Acide sulfurique 2,5M en solution aqueuse
- Acide sulfurique 1N
- Soude aqueuse, solution titrée à 1,0N
- Chlorure de benzéthonium, solution titrée à 0,004M
- Laurylsulfate de sodium, solution titrée à 0,004M
- Phénolphthaleine éthanolique à 10g / l
- Solution d'indicateur mixte (Bleu Disulfine VN 150, Bromure de dimidium)

La préparation des solutions ainsi que l'étalonnage de la solution de Chlorure de Benzéthonium ont été effectués [18] avant toute opération de titrage.

Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer à bouchon rodé de 200 ml, introduire environ 3g de tensioactif anionique. Ajouter de l'eau distillée et faire dissoudre la prise d'essai. Ajouter quelques gouttes de Phénolphthaleine et ajuster à un PH voisin de 9 (rose pâle) à l'aide de la solution de H_2SO_4 ou de NaOH 1N selon le cas.

Transvaser dans une fiole de 1 litre, ajuster au volume avec de l'eau distillée, bien mélanger et prélever à l'aide d'une pipette 25ml de la solution ci-dessus, les introduire dans un erlenmeyer à bouchon rodé de 200ml, ajouter 10ml d'eau distillée, 15ml de Chloroforme et 10 ml de solution acide indicateur mixte.

Titrer avec la solution de Chlorure de Benzéthonium 0,004M en bouchant le récipient après chaque addition et en agitant bien. La phase inférieure (Chloroforme) est rose au début, lorsque le point équivalent est proche, l'émulsion formée pendant l'agitation se casse rapidement, au point équivalent la phase inférieure passe du rose au gris. Si l'on dépasse la fin du dosage, elle prend la coloration bleue.

Expression des Résultats :

La teneur en pourcentage massique, de la matière active anionique est égale à :

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

où :

m_0 est la masse de la prise d'essai (g)

M est la masse molaire de la matière active anionique (g / mole)

T_1 est la molarité de la solution de Chlorure de Benzéthonium (0,004M)

V_3 est le volume de la solution de Chlorure de Benzéthonium utilisé pour le titrage d'une partie aliquote de 25ml de solution de matière active anionique (ml).

ANNEXE 3 :

MESURE DU POUVOIR MOUSSANT

Norme I.S.O 696 - 1969

Norme AFNOR T 73 - 404

1. 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.

2. PRINCIPE :

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

3. APPAREILLAGE :

3.1. Appareil d'Essai : Il est constitué de :

- Une ampoule à décanter d'un litre de capacité.
- Une éprouvette graduée d'un litre de capacité.
- 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 montage en acier.
-

3.2. Matériel courant de laboratoire :

- Eprouvette graduée de 500ml
- Eprouvette graduée ou pipette de 50ml
- Fiole jaugée de 1000ml
- Becher

4. PREPARATION DES SOLUTIONS :

Préparer une solution de 2,5g/l, avec de l'eau, dont la pureté a été donnée auparavant portée préalablement à 50°C.

Ce mélange doit être fait doucement pour éviter la formation de mousse. Conserver la solution à $50 \pm 2^\circ\text{C}$, 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.

5. MODE OPERATOIRE :

5.1. Montage de l'appareil : (voir figures B et C)

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

Régler le thermostat du bain pour amener la température à 50°C.

- Introduire 50ml 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.

- Fixer l'ampoule à décanter et 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 50ml de solution versée dans l'éprouvette graduée.

5.2 Remplissage de l'appareil :

Verser dans l'ampoule à décanter, doucement, afin d'éviter la formation de mousse, 500 ml de la solution d'essai maintenue à $50 \pm 2^\circ\text{C}$ à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml. Le remplissage peut être réalisé en utilisant un entonnoir spécial appuyé sur la paroi intérieure de l'ampoule à décanter.

6. MESURE :

Laisser couler la solution en une seule fois.

Noter les temps d'écoulements.

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 10 fois et prendre la moyenne arithmétique.

7. EXPRESSION DES RESULTATS :

On exprime les résultats en ml de mousse formée, 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes après l'arrêt de l'écoulement.

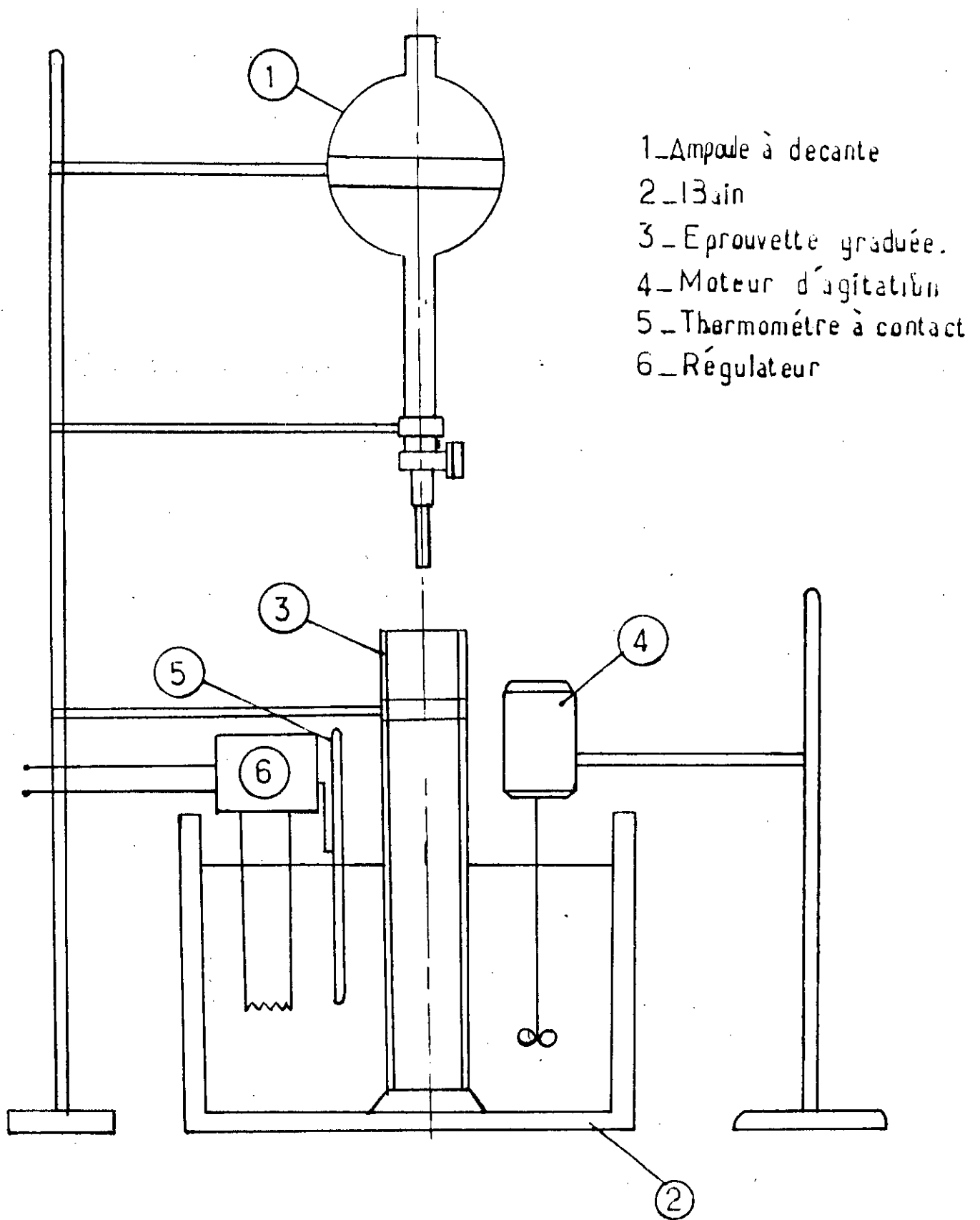


Figure: B = SCHEMA DU MONTAGE

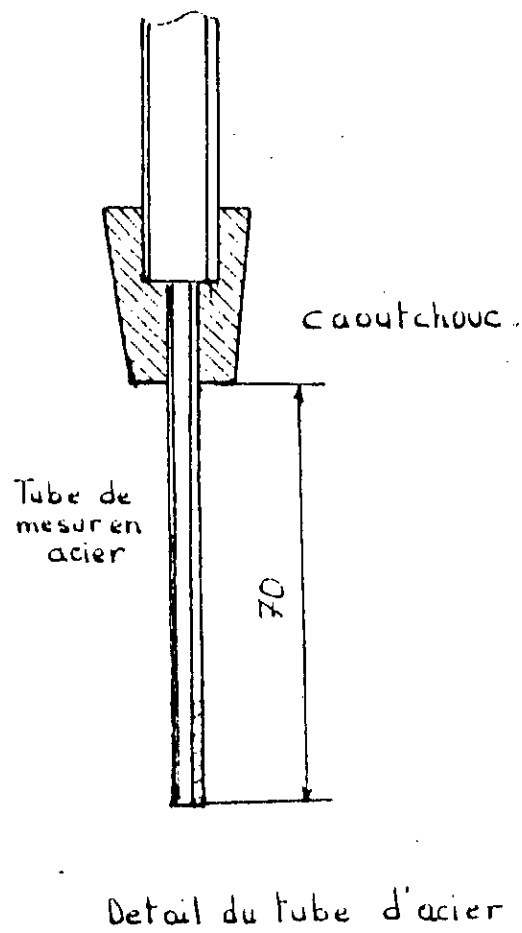
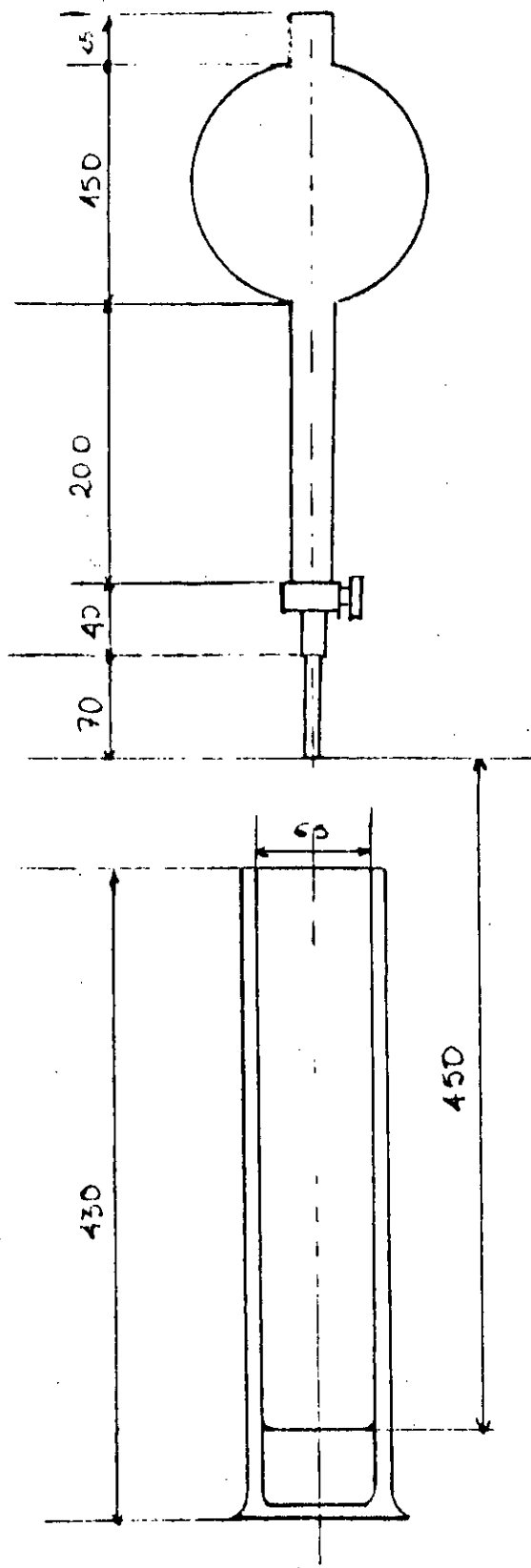


Figure C

ANNEXE 4

MESURE DU POUVOIR MOUILLANT Norme DIN 53 901

1. DEFINITION :

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude à la mouillance.

2. PRINCIPE :

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

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

3. APPAREILLAGE :

3.1. Appareil d'essai (voir figureD)

- Becher de 800ml.
- Guide d'immersion en acier inoxydable

3 2. Matériel accessoire utilisé pour l'essai :

- Chronomètre au dixième de seconde.
- Pince en métal ou en plastique.
- Emporte-pièce soigneusement dégréssé à l'aide de solvant volatil (exp: Tetrachlorure de carbone).
- Matériel courant de laboratoire notamment : des bechers, fioles jaugées, éprouvette et thermomètre de précision.

4. MODE OPERATOIRE :

4.1. Préparation des solutions :

- Utiliser de l'eau distillée pour la préparation des solutions.
- Préparer chaque solution à examiner directement à la concentration prévue pour l'essai avec la quantité désirée de produit pesé à 0,1g près dans un becher de 100 ml.
- La solution est obtenue par dissolution, éventuellement précédée d'un enpâtage de l'agent de surface dans de l'eau portée

préalablement à 40°C, puis dilution à l'eau à environ 20°C dans une fiole jaugée de 100ml. Conserver la solution à 20°C ± 2°C jusqu'au moment de l'essai.

- L'âge de la solution au moment de la mesure, doit être supérieur à 15 minutes mais inférieur à 2 heures.

4.2. Mesure :

On mesure le temps entre le moment de l'immersion du disque et sa chute au fond et on prend la moyenne de dix mesures.

4.3. Tracé de la courbe :

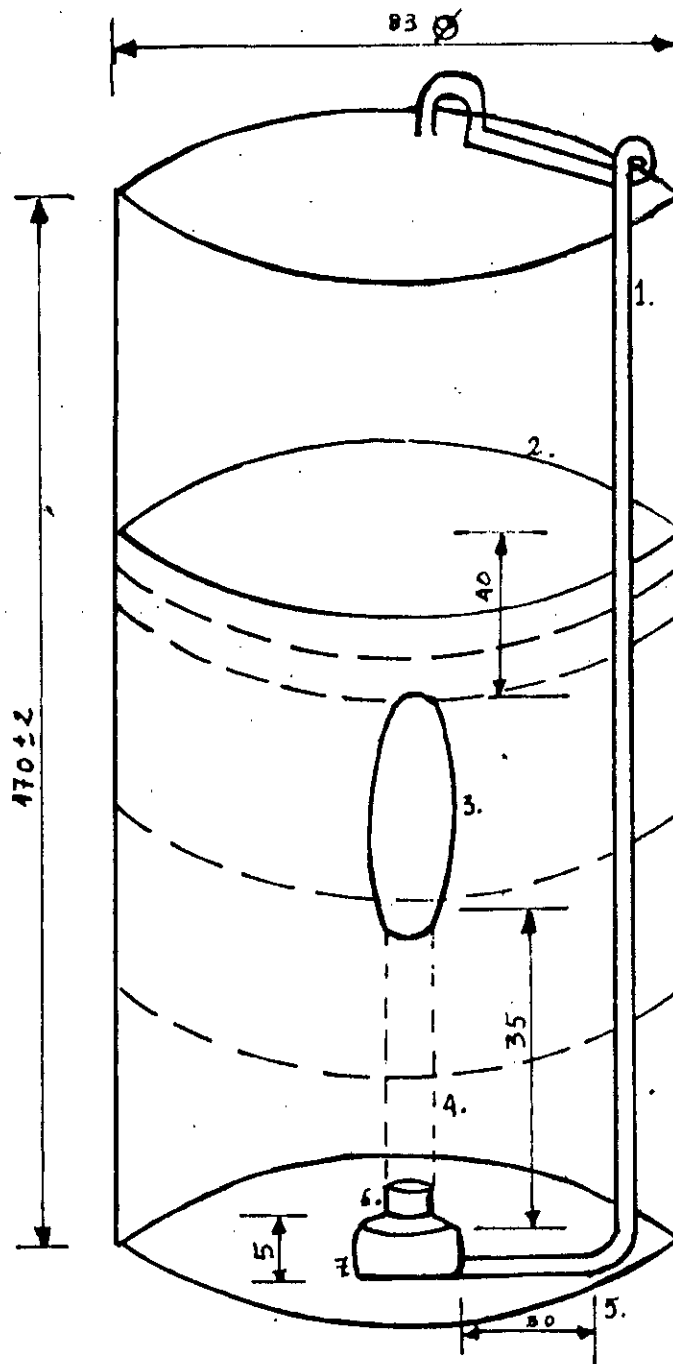
Effectuer des mesures avec des solutions à différentes concentrations, afin d'encadrer le temps de 100 secondes.

Construire la courbe : temps de mouillage - concentration sur papier bilogarithmique.

5. EXPRESSION DES RESULTATS :

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

Exprimer la concentration trouvée en grammes par litre.



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

Figure D: Examen du pouvoir mouillant d'après DIN 53901