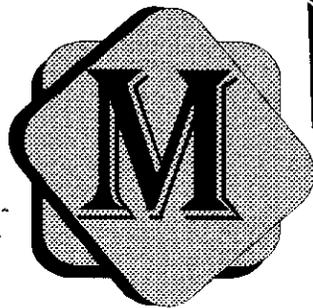


MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER  
DEPARTEMENT DE GENIE-CHIMIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE

De fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme  
d'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE-CHIMIQUE

*Thème*

CARACTÉRISATION D'UNE COUPE  
D'ACIDES GRAS D'ORIGINE VÉGÉTALE  
EN VUE DE SA VALORISATION

Proposé par :

Mr R. BELAMRI

Etudié par:

Mr Djamel AÏSSAT  
Mr Rachid CHERADI

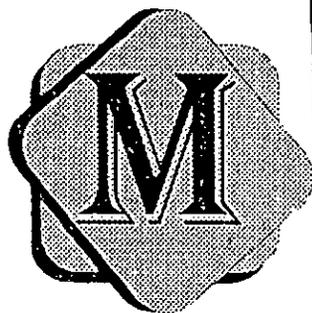
*Devant le jury:*

Président : Mr M. BENIDDIR  
Examinatrice : Mme S. HADDOUM  
Rapporteur : Mr T. AHMED-ZAÏD  
Co-rapporteur : Mme Z. HADJ-YOUCEF

Promotion Juillet 1995

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER  
DEPARTEMENT DE GENIE-CHIMIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE

*De Fin d'études*

En vue de l'obtention du Diplôme  
d'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE-CHIMIQUE

*Thème*

CARACTÉRISATION D'UNE COUPE  
D'ACIDES GRAS D'ORIGINE VÉGÉTALE  
EN VUE DE SA VALORISATION

Proposé par :

Mr R. BELAMRI

Etudié par :

Mr Djamel AÏSSAT  
Mr Rachid CHERADI

*Devant le jury :*

Président : Mr M. BENIDDIR  
Examinatrice : Mme S. HADDOUN  
Rapporteur : Mr T. AHMED-ZAÏD  
Co-rapporteur : Mme Z. HADI-YOUCEF

Promotion Juillet 1995

## Dédicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Je dédie ce memoire:*

*A la mémoire de ma grand mère que j'ai tant chérie et aimée.*

*A mes très chers parents et grand prarents qui m'ont encouragé à la réalisation de modeste travail.*

*A mes frères et soeurs.*

*A tous mes amis.*

*A toi Rachid.*

*Djamel.*

*Je dédie ce modeste travail:*

*A mes très chers parents qui sans leur précieuse aide mes projets n'auraient jamais abouti.*

*A mes frères Youcef, Hocine, Toufik, Nordine, Sid-Ali et Ferhat que j'adore.*

*A ma petite soeur Ania que j'aime tant*

*A la mémoire de mes grands parents.*

*A mes cousines et cousins.*

*A mes tantes et oncles.*

*A mon pays meurtri, que revienne la paix.*

*A toi Djamel.*

*Rachid.*

## Remerciements

*Au terme de notre travail, nous tenons à exprimer:*

*- Nos remerciements à Monsieur R. BELAMRI pour avoir proposé ce sujet, à Madame Z. HADJ-YOUCHEF pour nous avoir encadrés ainsi qu'à tout le personnel du laboratoire central de l'ENCG pour sa précieuse aide.*

*- Notre gratitude à Madame F. ANES responsable du laboratoire central, pour nous avoir accueillis.*

*- Nous remercions Monsieur T. Ahmed ZAID pour nous avoir dirigés et conseillés tout le long de notre travail.*

*- Nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Nos sincères remerciements aux membres du jury, pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Nous désirons exprimer également nos vifs remerciements, à tous les enseignants de notre département qui ont contribué à notre formation.*

# SOMMAIRE

## PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION / HISTORIQUE .....	1
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS ET LES CORPS GRAS</b> .....	<b>2</b>
<b>GRAS</b> .....	<b>2</b>
I - STRUCTURE ET PROPRIETES .....	2
1- STRUCTURE AMPHIPHILE .....	2
2- TENSION SUPERFICIELLE .....	3
3- CONCENTRATION CRITIQUE DES MICELLES .....	4
II- CLASSIFICATION DES AGENTS DETERSIFS .....	5
A - LES ANIONIQUES .....	5
B- LES DETERGENTS CATIONIQUES .....	6
C- LES DETERGENTS NON IONIQUES .....	6
III- DEFINITION ET ORIGINE DES CORPS GRAS .....	7
III-1- PRINCIPAUX COMPOSANTS CHIMIQUES DES CORPS GRAS : .....	7
1- ACIDES GRAS .....	7
2- GLYCERIDES .....	8
3- CONSTITUANTS MINEURS .....	8
III-2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CORPS GRAS .....	9
1- PROPRIETES PHYSIQUES .....	9
2- PROPRIETES CHIMIQUES .....	10
<b>CHAPITRE II : RAFFINAGE DE L'HUILE BRUTE</b> .....	<b>11</b>
I- DEMUCILAGINATION .....	11
II- NEUTRALISATION .....	11
III- DECOLORATION .....	12
IV- DESODORISATION .....	12

V- LES ACIDES GRAS .....	13
V-1 GENERALITES .....	13
V-2 CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DES ACIDES GRAS .....	13
V-3 PRODUCTION DES ACIDES GRAS .....	14
<b>CHAPITRE III : L'HUILE DE SOJA .....</b>	<b>20</b>
I - HISTORIQUE .....	20
II - GRAINE DE SOJA .....	20
III- CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE DE SOJA .....	20
III-1- LES ACIDES GRAS CONSTITUTIFS .....	20
III-2- COMPOSITION DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE SOJA .....	21
<b>CHAPITRE IV : THEORIE SUR L'HYDROGENATION DES ACIDES GRAS.....</b>	<b>22</b>
I- HYDROGENATION CATALYTIQUE .....	22
I-1- HISTORIQUE .....	22
I-2- DEFINITION DE L'HYDROGENATION .....	22
I-3- CARACTERE DE LA REACTION EXPLICITANT L'INSTALLATION .....	22
II - INFLUENCES DES PARAMETRES DE LA REACTION .....	28
III- TECHNOLOGIE DE L'HYDROGENATION .....	29
III.1- HYDROGENE .....	29
III.2- DIFFERENTS TYPES DE CATALYSEURS .....	29
III.3- CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS .....	30
III.4- POISONS DU CATALYSEUR .....	31
<b>THEORIE SUR LA SULFATATION.....</b>	<b>32</b>
I- HUILES SULFATEES ET SULFONEES .....	32
II- LES HUILES SULFATEES .....	34
<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>35</b>
<b>PARTIE I : PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ACIDES                 GRAS BIDISTILLES .....</b>	<b>35</b>
I- ORIGINE DES ACIDES GRAS BIDISTILLES .....	35
II- PROPRIETES PHYSIQUES .....	35

III- PROPRIETES CHIMIQUES .....	39
1- INDICE DE SAPONIFICATION .....	39
2- INDICE D'ACIDE ET ACIDITE .....	40
3- INDICE D'IODE .....	42
4- INDICE DE PEROXYDE .....	43
6- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE .....	44
<b>PARTIE II : HYDROGENATION DES ACIDES GRAS BIDISTILLES .....</b>	<b>46</b>
APPAREILLAGE D'HYDROGENATION .....	46
I- ESSAIS D'HYDROGENATION .....	48
A -BUT DE L'HYDROGENATION .....	48
B-FICHE TECHNIQUE DU CATALYSEUR .....	48
C-PREPARATION DU CATALYSEUR.....	48
D-PREPARATION DU MELANGE ACIDES GRAS-CATALYSEUR .....	49
II- ESSAIS DE SULFATATION .....	50
<b>PARTIE III : ESSAIS NORMALISES SUR LE TENSIO-ACTIF .....</b>	<b>53</b>
I-TENEUR EN MATIERE ACTIVE ANIONIQUE .....	53
II- TENEUR EN EAU .....	55
III- POUVOIR DETERGENT .....	56
IV- POUVOIR MOUSSANT .....	58
V- POUVOIR MOUILLANT .....	61
CONCLUSION: .....	63
BIBLIOGRAPHIE.....	64
ANNEXES.....	64

## Résumé:

L'objectif de ce travail est triple. Une première partie a consisté à la caractérisation d'une coupe d'acides gras d'origine végétale. Cette coupe a été ensuite hydrogénée dans le but d'obtenir un maximum d'acides gras mono-insaturés (c18:1). Les produits hydrogénés ont été ensuite sulfatés et les produits tensio-actifs ainsi obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes.

ملخص :- عملنا يتمثل في استغلال البقايا (أحماض دهنية  
ثلاثية التقطير) الناتجة من تكرير زيت السوجا  
وذلك بعد عمليات تنقية (لمتثلتين في  
هدرجة هذه الأحماض، ولدهسمة ثم كبرتتها  
والهدف من ذلك هو الحصول على فعال سطحي

## Abstract:

The aim of this study was in the first part to fully characterize a fatty acid cut of natural origin.

Fatty acids have been then hydrogenated in order to increase the monounsaturated compounds content of the mixture. These later have been treated with sulfuric acid solutions in order to produce surface active agents, which in turn had been characterized.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## PARTIE THEORIQUE

## **INTRODUCTION**

De nos jours, l'industrie des huiles alimentaires connaît un développement et un essor des plus importants.

Les sous-produits issus du raffinage de ces huiles (pâtes de neutralisation, acides gras) représentent une charge polluante pour l'environnement .

Dans le but de valoriser ces sous-produits l'Entreprise Nationale des Corps Gras (ENCG) entreprend d'étudier leurs utilisations potentielles .

Dans une première approche, une application dans le domaine des tensio-actifs est envisagée .

Pour cela, les acides gras bidistillés issus du raffinage de l'huile de Soja sont caractérisés par différentes méthodes analytiques .

Dans une deuxième étape, nous avons entrepris d'hydrogéner ces acides gras pour réduire le nombre d'insaturations dans ces acides gras du fait que les isomères comportant deux ou trois doubles liaisons représentent en effet plus de 50 % de la charge .

Enfin, nous avons procédé à la sulfatation de ces acides gras hydrogénés dans le but d'obtenir un produit tensio-actif, caractérisé à son tour par différentes méthodes normalisées .

# CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS

&

LES CORPS GRAS

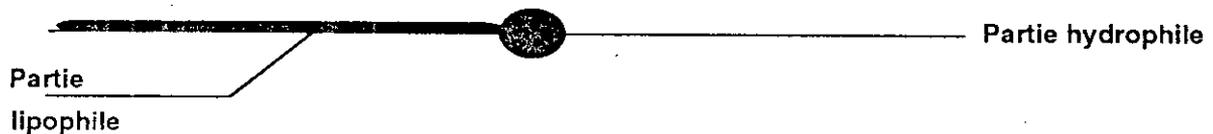
# I - STRUCTURE ET PROPRIETES [1]:

## 1- STRUCTURE AMPHIPHILE

Certains produits ont une affinité naturelle pour l'eau : sucre, glycérol, etc .... ils sont dits hydrophiles.

D'autres produits ont une affinité naturelle pour les solvants apolaires (qui ne contiennent pas dans leur molécule de groupes hydrophiles): carbures, huiles, etc Ils sont dits Hydrophobes ou lipophiles.

Les produits dont la molécule est constituée par une partie hydrophile et une partie hydrophobe sont dits amphiphiles, les produits sont représentés par le symbole ci-dessous.



Ces produits sont doués de propriétés particulières: mis en solution dans l'eau ils se rassemblent aux interfaces, pour une raison de minimisation d'énergie, en s'orientant afin que la partie hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur.

Lorsque cette interface est la surface libre de la solution, en contact avec l'air, ils forment un film superficiel de molécules orientées, qui diminue la tension superficielle d'où les noms donnés à ces produits " agents de surface" ou "produits tensio-actifs".

Lorsque l'interface est la surface de contact entre deux liquides, de l'huile minérale et de l'eau par exemple, les molécules se rassemblent à cette interface, la partie hydrophile de chaque molécule étant dans l'eau et la partie lipophile dans l'huile, provoquant la diminution de la tension interfaciale et facilitant ainsi la formation d'émulsions (fig 1).

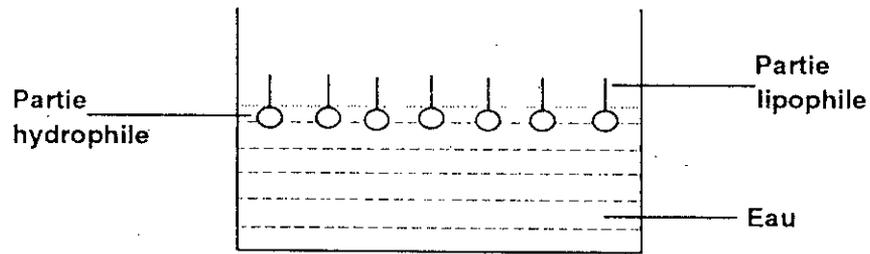


Fig 1

Lorsque la concentration en agents de surface de la solution aqueuse est telle que les interfaces soient saturées, les molécules en excès se rassemblent au sein de la solution en petits agrégats de molécules orientées, les parties hydrophiles tournées vers l'eau et les parties hydrophobes ou lipophiles vers l'intérieur, ces agglomérats sont appelés micelles (schématiser)

Pour des concentrations élevées, l'orientation des molécules d'agents de surface conduit à une organisation de la solution aqueuse avec formation de phases lamellaires

## 2- TENSION SUPERFICIELLE

La tension superficielle, qui est énergie/unité de surface, a pour origine la différence d'énergie d'une molécule suivant qu'elle soit au sein de la phase liquide ou à la surface. En effet, une molécule en surface n'a pas l'environnement symétrique dont elle bénéficie au sein de la phase liquide, son énergie est plus grande à cause de la modification des forces de cohésion dans la région superficielle. Il en résulte qu'il faut fournir de l'énergie pour augmenter la surface d'un liquide .

L'introduction dans la phase aqueuse d'un produit amphiphile, qui diminue l'énergie superficielle, se traduit par la concentration de ce produit à la surface, pour la minimisation de l'énergie.

Cette concentration à la surface provoque une diminution de la tension superficielle dès les très faibles concentrations.

L'évolution de la tension superficielle d'une solution très diluée d'agent de surface en fonction de sa concentration est donnée par l'équation de Gibbs

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{dy}{d \ln c}$$

$\Gamma$  : Excès superficiel de l'agent de surface.

$\gamma$  : Tension superficielle.

$C$  : Concentration de la solution.

$R$  : Constante des gaz parfaits.

$T$  : Température thermodynamique.

Lorsque l'adsorption superficielle devient stable et jusqu'à la saturation de la surface, la tension superficielle est une fonction linéaire décroissante du logarithme de la concentration, ce qui correspond à la partie BD de la courbe de la figure 3.

Lorsque la surface est saturée, la tension superficielle ne varie plus avec l'augmentation de la concentration (Partie D E de la courbe).

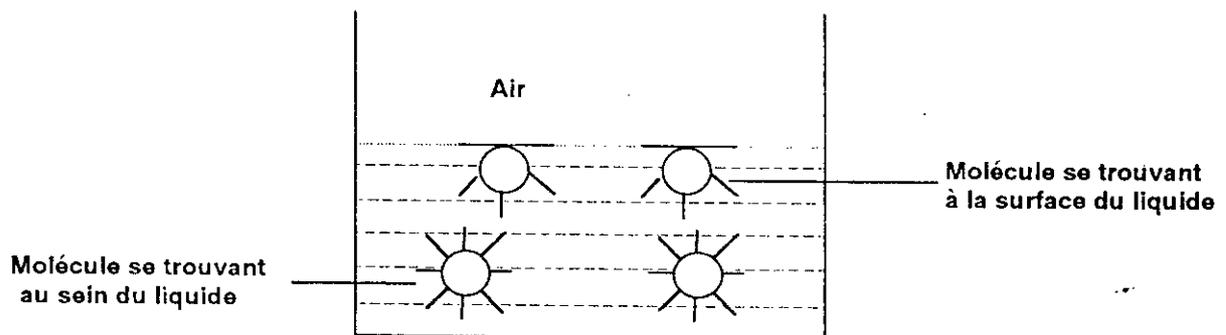


Fig 2

### 3- CONCENTRATION CRITIQUE DES MICELLES

La partie D de la courbe de la fig 3 correspond à la concentration à partir de laquelle les molécule d'agents de surface, après avoir saturé les interfaces, commencent à se regrouper en micelles, cette concentration critique pour la formation de micelle(CCM) est très importante car :

- Les propriétés tensio-actives maximales sont obtenues à partir de cette concentration ( il faut en effet atteindre et dépasser cette concentration).
- Toutes les courbes de variation des propriétés physiques des solutions d'agents de surface (conductivité, tension d'adhésion, tension superficielle, etc, en fonction de la concentration), présentent un point singulier à cette valeur.

Les agents de surface, du fait de leur constitution et de leur activité, possèdent des propriétés particulières et sont souvent dénommés en fonction de celle ci, ils sont appelés:

- **Détergents:** quand ils facilitent l'élimination des souillures et des salissures, ainsi que leur dispersion dans l'eau, ils sont utilisés pour le lavage et le nettoyage.
- **Dispersants:** Quand ils augmentent la stabilité de la suspension de petites particules solides au sein d'un liquide.
- **Emmulsionnants:** lorsqu'ils facilitent la formation d'émulsions, c'est à dire la dispersion, sous forme de fines gouttelettes, d'un liquide dans un autre (l'huile dans l'eau) et en augmentant la stabilité.
- **Mouillants:** Lorsqu'ils favorisent l'étalement d'un liquide sur un solide ou augmentent sa vitesse de pénétration dans les corps poreux : coton, cuir, papier, etc..
- **Moussants ou antimousses :** Quand ils provoquent ou empêchent la formation de mousses.
- **Solubilisants:** Lorsqu'ils augmentent la solubilité apparente dans l'eau des corps peu solubles.

## II- CLASSIFICATION DES AGENTS DETERSIFS [2] :

Les huiles et les graisses d'origine végétale et animale, et surtout les acides gras qui en sont issus, sont encore à l'heure actuelle, les matières premières utilisées dans l'industrie des savons et détergents. Au cours des dernières décennies, l'approvisionnement en matières premières se fait en grande partie à partir des hydrocarbures d'origine pétrolière.

Il est admis en règle générale de classer les détergents en trois classes, les anioniques, les cationiques et les nonioniques.

### A - LES ANIONIQUES :

Dans ces détergents, le groupement hydrophile est négativement chargé ( $-\text{COO}^-$ ;  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{OSO}_3^-$ ), ce sont donc des substances qui se dissolvent en donnant un anion amphipatique et un cation (généralement  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ).

Les savons qui appartiennent à cette famille, sont des sels d'acides gras de formule générale :  $R - (CH_2)_{2n+1} - COOH$  tels que l'acide laurique  $C_{11}H_{23} - COOH$ , l'acide myristique  $C_{13}H_{27} COOH$ , L'acide  $COOH$ .

Ces acides gras peuvent aussi avoir des insaturations tels que l'acide oléique  $C_{17}H_{33} - COOH$ , avec une fonction alcool et une double liaison.

## **B- LES DETERGENTS CATIONIQUES**

Ils sont d'un usage moins courant et donnent un cation amphipathique, et un anion, Br sans activité.

Les plus courants sont :

### **B-1- LES SELS D'AMMONIUM QUATERNAIRES :**

(( R1, R2) R3, R4) -  $N^+$ ,  $X^-$ ) tel que le Bromure de cetyl trimethyl ammonium  $< C_{16}H_{33} - (CH_3)_3 > N^+Br^-$

### **B-2- LES SELS D'ALCOOLS PYRIDINUM :**

$R-N^+-(C_6H_5)_3-X^-$  avec R compris entre 8 et 18 atomes de carbone.

### **B-3- LES SELS D'AMINES :**

Tel que l'oxyde diméthyl lauryl amine, qui s'écrit :  $C_{12}H_{25}-N-(CH_3)_2=O$

## **C- LES DETERGENTS NON IONIQUES.:**

Ce sont surtout les substances poly-éthoxylées:  $R-(OCH_2)_n-OH$ , produits de condensation d'un alcool, ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène;

Le produit commercial est généralement un produit de plusieurs composés homologues. ces produits ont pour bases des alcools linéaires provenant pour la plupart d'éthylène. c'est le cas par exemple, de l'alcool stéarylique polyéthoxylés :

$C_{18}H_{37}-(O-CH_2)_{20}-OH$ .

Citons enfin les ester d'éthylène et d'acide gras tel que l'acide stéarlique polyéthoxylé

$(C_{17} H_{35} - CO - O - CH_2 - CH_2 - (O-CH_2-CH_2)_{15}-OH$ .

### LES DETERGENTS AMPHOLYTES :

Ils possèdent les deux charges, c'est le cas par exemple du n laurylamino propionate de sodium  $C_{12}H_{25}-N^+-(CH_2)_2-CH_2-COO^-$

### LES DETERGENTS AVEC GROUPEMENTS HYDROPHILES ET NONIONIQUES :

Ce sont les sels polyallokylé, tel que, le sel de sodium du sulfate de nonyl phénol polyéthoxylé  $C_{19}H_{19}-(OCH_2-CH_2)_n-OSO_3^- Na^+$ .

### III- DEFINITION ET ORIGINE DES CORPS GRAS [3] :

La chimie des corps gras ne saurait être exposée sans situer au préalable les origines, la classification et l'importance de ces matières qui sont à la base d'industries mondiales des plus importantes.

La production se répartit en deux groupes :

- Les corps gras d'origine végétale : graines oléagineuses (arachides, colza, maïs, coton, etc.), Pulpes de certains fruits oléagineux (fruits de palme, olive).
- Les corps gras d'origine animale : (suifs et saindoux).

\*Les corps gras d'origine végétale peuvent être classés de deux manières :

- ceux qui sont comestibles.
- ceux qui sont à usage industriel.

### III-1- PRINCIPAUX COMPOSANTS CHIMIQUES DES CORPS GRAS :

#### 1- ACIDES GRAS :

Composants pondéralement majoritaire des triglycérides - ils représentent 90 % à 96 % de la masse molaire- les acides gras connus sont extrêmement nombreux. en particulier dans le règne végétal.

Plusieurs acides gras différents sont présents dans un même corps gras et des acides identiques se retrouvent dans de nombreux corps gras.

Les acides gras n'ont cependant pas tous la même importance et trois catégories peuvent être définies.

- Les acides gras majeurs, très largement répandus et, en général présents en quantité importante; ces acides gras majeurs sont peu nombreux, mais représentent à eux seuls presque 95 % des acides gras présents dans les huiles et graisses utilisées pour l'alimentation ou l'industrie.
- Les acides gras mineurs, qui sont des homologues et des isologues des précédents et qui sont rencontrés comme constituants secondaires dans les corps gras alimentaires ou industriels.
- Les acides gras inhabituels, généralement instables à partie de peu répandues, mais dans lesquels ils peuvent apparaître comme constituants principaux.

## **2- GLYCERIDES:**

Les corps gras ne sont pas constitués par des mélanges d'acide gras, mais par des mélanges de triesters entre ceux-ci et le glycérol. Le nombre élevé des acides gras présents dans chaque corps gras, les multiples possibilités de leurs combinaisons avec les molécules de glycérol font que les corps gras sont des mélanges très complexes de composés dont les structures et les propriétés varient de façon minime d'un terme à son isologue le plus proche.

La nature et les proportions de chacune des chaînes grasses présentent dans un gras sont des facteurs importants quant aux propriétés physiques à la réactivité chimique et au comportement physiologique de celui-ci, ce ne sont cependant pas les seuls. En effet, la manière dont les acides gras sont associés pour former les diverses molécules de triglycérides c'est à dire la structure glycéridique du corps gras, joue un grand rôle: en effet, deux corps gras renferment qualitativement et quantitativement les mêmes acides gras, auront, si ces acides sont répartis différemment dans les triglycérides, des caractéristiques physiques, chimiques ou physiologiques différentes. L'exemple classique du beurre de cacao, graisse à plage de fusion très courte, et du suif de mouton, graisse très plastique, est là pour en témoigner.

## **3- CONSTITUANTS MINEURS :**

Les huiles renferment, à côté des triglycérides qui en sont les constituants largement majoritaires, des quantités parfois importantes de différents composés.

Ceux-ci sont principalement des constituants lipidiques des cellules, libérés et entraînés avec les graisses neutres par les processus d'obtention des corps gras; on trouve également parmi ces produits mineurs des composés qui sont la conséquence des phénomènes de dégradation, subis par les triglycérides durant le stockage des matières ou celui des huiles brutes elles mêmes.

### **III-2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CORPS GRAS [4]:**

#### **1- PROPRIETES PHYSIQUES :**

Les corps gras sont liquides ou solides à la température ambiante suivant leur composition chimique, les glycérides constitutants sont d'autant plus solides qu'ils sont plus saturés et que le poids moléculaires est plus élevé.

##### **1-1- DENSITE ( MASSE VOLUMIQUE) :**

C'est le rapport du poids d'un certain volume du corps gras pris à une température de 4°C.

La densité est désigné par  $\alpha T_4$ , sa valeur est toujours inférieure à 1

La densité des huiles végétales varie de 0,915-0,964.

##### **1-2- INDICE DE REFACTION**

C'est le rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans la substance donnée.

Il mesure le pouvoir réfringent au moyen d'un réfractomètre par rapport à la raie D de sodium.

##### **1-3- SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'UTRA-VIOLET :**

Il caractérise la double liaison dans une molécule insaturée.

C'est l'absorption des chaînes polyinsaturées conjuguées à des longueurs d'onde caractéristiques, dépendant du nombre de liaison.

##### **1-4- POINTS DE FUSION ET DE SOLIDIFICATION :**

Ils permettent de mesurer le degré de pureté d'un corps gras.

### **1-5- POINT DE SOLIDIFICATION :**

C'est la température minimale à laquelle les acides gras cristallisent.

### **1-6- POINT DE FUSION :**

C'est la température minimale à laquelle les acides gras passent de l'état solide à l'état liquide.

### **1-7- VISCOSITE :**

C'est la coefficient de frottement moléculaire interne pour une température donnée.

## **2- PROPRIETES CHIMIQUES :**

Les propriétés chimiques des corps gras dépendent essentiellement de celles des acides gras qui les constituent dont les caractéristiques chimiques sont:

### **2-1- INDICE D'IODE :**

C'est le nombre de milligramme d'iode fixés par cent grammes de corps gras dont l'addition d'iode sur les doubles liaisons caractérisant l'insaturation du corps gras.

### **2-2- INDICE D'ACIDE :**

C'est le nombre de milligrammes équivalent d'oxygène actif par kilogramme de corps gras.

En présence d'oxygène, les acides gras libres insaturés des corps gras s'hydrolysent en donnant des peroxydes.

### **2-3- INDICE DE SAPONIFICATION :**

C'est la quantité d'hydroxyde de potassium exprimé en milligrammes nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres par gramme de corps gras.

### **2-4- INSAPONIFIABLES :**

C'est la quantité qui reste soluble dans les solvants et n'est pas décomposée en KOH.

## CHAPITRE II

# RAFFINAGE DE L'HUILE BRUTE

Le raffinage consiste en un traitement d'huile en plusieurs opérations, permettant ainsi d'éliminer toutes les substances et impuretés indésirables tels que les acides gras libres, mucilages, traces métalliques et ce dans le but de conférer à l'huile des caractéristiques répondant aux normes internationales et une meilleure stabilité dans le temps.

Les différentes étapes du raffinage sont:

## **I- DEMUCILAGINATION :**

Elle permet d'éliminer les mucilages qui se trouvent à l'état colloïdal dans les huiles brutes.

Ce sont les matières albuminoïdes les hydrates de carbone et les phospholipides (lécithines) (lipide phosphoré abondant dans le jaune d'oeuf)

La présence des phospholipides dans les huiles brutes entraîne un certain nombre d'inconvénients.

-Une huile mal débarrassée de ces phospholipides s'acidifie, s'oxyde et prend rapidement un goût désagréable.

-Les phospholipides sont souvent liés à des métaux lourds, catalyseurs d'oxydation.

L'huile est traitée avec 0,1 à 0,6% d'eau agitée pendant 20 à 30mn à une température de 75 à 91°C, les phosphatides hydratés flocculent et sont séparés par décantation et centrifugation dans des conditions d'agitation les plus favorables.

D'autre part les mucilages non hydratables sont éliminés par  $H_3PO_4$  (Acide phosphorifique).

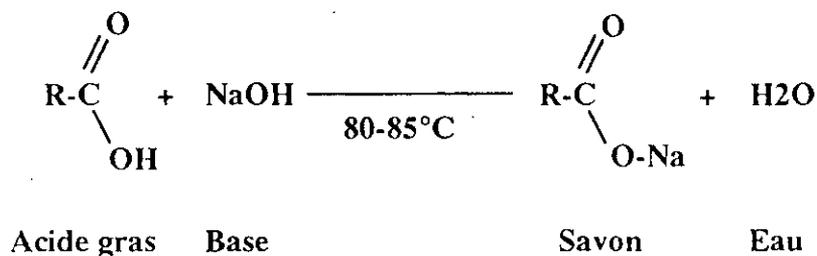
Environ 90% des phosphatides sont éliminés de l'huile par démulcilation, une quantité de pourcentage restante s'élimine durant les opérations suivantes.

La plupart des huiles commerciales contiendront moins de 5 P.P.M de phosphore. L'huile de soja est riche de lecithines.

## **II- NEUTRALISATION :**

Elle a pour but d'éliminer les acides gras indésirables dans l'huile qui sont des catalyseurs d'oxydation, les traces de métaux (fer, cuivre, etc.), les phosphatides résiduels et une partie de pigments colorés (chlorophylle, carotène, xanthophylle). La neutralisation élimine les acides gras libres sous forme de savon appelés pâtes de neutralisation ou soap-stock obtenues après l'ajout d'une quantité adéquate de soude (NaOH).

Réaction de saponification:



Une bonne neutralisation implique une acidité résiduelle d'environ 0,05 à 0,07 %

- **LAVAGE** : Durant cette étape de lavage à l'eau douce et à une température de 80 -85°C, les traces de savons de métaux, l'excès de soude ainsi que d'autres impuretés sont éliminés.

- **SECHAGE** : L'huile lavée est ensuite séchée à 80-90°C et ce afin d'évaporer toute la quantité d'eau restante.

### III- DECOLORATION :

Cette opération a pour but principal l'élimination des pigments colorés dissous dans l'huile comme par exemple la chlorophylle, les caroténoïdes etc., on procède au moyen de matières adsorbantes comme la terre décolorante ou le charbon actif, et de ce fait, intervient un phénomène physique d'adsorption. A l'Entreprise Nationale des Corps Gras (ENCG), on emploie exclusivement les terres décolorantes provenant de MAGHNIA. Cette opération s'effectue sous vide à une température 0-105° C, le mélange obtenu est ensuite filtré pour obtenir une huile propre et claire.

### IV- DESODORISATION :

Dernière phase du raffinage, cette opération a pour but d'éliminer les substances volatiles responsables des odeurs indésirables qui sont diverses (aldéhydes, cétones, carbures etc..) apportés par la graine ou bien par la terre décolorante.

L'huile est chauffée à une température de 200°C, sous pression réduite de P<6 mmHg, les substances volatiles sont entraînées par un courant de vapeur, l'huile une fois désodorisée est toujours refroidie sous vide à une température inférieure à 50°C avant d'être filtrée.

La désodorisation sert donc à améliorer le goût, l'odeur, la couleur et la stabilité de l'huile, son objectif est la production d'une huile finie ayant un goût neutre et un contenu maximum d'acides gras libres de 0,05 % et un indice peroxyde presque nul.[5]

## **V- LES ACIDES GRAS**

### **V-1 GENERALITES :**

Les huiles et les graisses d'origine végétale et animale, avec les acides qui y sont contenus, sont encore à l'heure actuelle 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.

Les acides gras de synthèse provenant de l'oxydation des paraffines n'ont été utilisés que temporairement.

### **V-2 CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES DES 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 leur degré de saturation en carbone, généralement, comprise entre C<sub>12</sub> et C<sub>24</sub> suivant la proportion de ces mélanges.

Il existe plus de 70 acides gras connus à l'état naturel, à chaînes normales saturées, mono ou polyinsaturées, ou possédant des fonctions autres que la fonction carboxylique.. L'apparition de doubles liaisons sur les chaînes peut donner naissance à une série d'isomères.

Les propriétés physiques des acides gras varient dans le même sens que celles des triglycérides, par contre ils sont responsables des propriétés chimiques des corps gras.

Les acides gras insaturés ont habituellement des points de fusion plus bas que ceux de leurs analogues saturés. Il s'ensuit que, dans un cristal les forces intermoléculaires des acides gras insaturés sont plus faibles que celles des acides gras saturés, ce qui fait que cela ont des points de fusion plus bas.

Les acides gras peuvent participer à de nombreuses réactions chimiques autre que l'estérification et l'hydrolyse.

Ils peuvent être hydrogénés, saponifiés, sulfonés, déshydrogénés, halogénés ou encore polymérisés.

La réaction chimique la plus importante est l'oxydation à laquelle les acides gras libres sont plus sensibles que les triglycérides.

Nom	Nombre de carbones	Nombre de liaisons doubles	Désignation simplifiée	P.M g/ml	Point de fusion	Indice d'acide	Indice d'Iode
Caprique	10	0	C:10	172	31	326	0
Laurique	12	0	C:12	200	34	285	0
Myristique	14	0	C:14	228	54	236	0
Palmitique	16	0	C:16	256	62	219	0
Stéarique	18	0	C:18-0	284	69	197	0
Oléique	18	1	C:18-1	282	13	298	90
Linoléique	18	2	C:18-2	286	-6	200	181
Linoléique	18	3	C:18-3	270	-15	207	27
Arachides	20	0	C:20	312	75	179	0

### **V-3 Production des acides gras :**

Les graisses en général (animale, végétale) subissent des transformations naturelles telles que l'oxydation, donc des traitements tels que le raffinage est nécessaire.

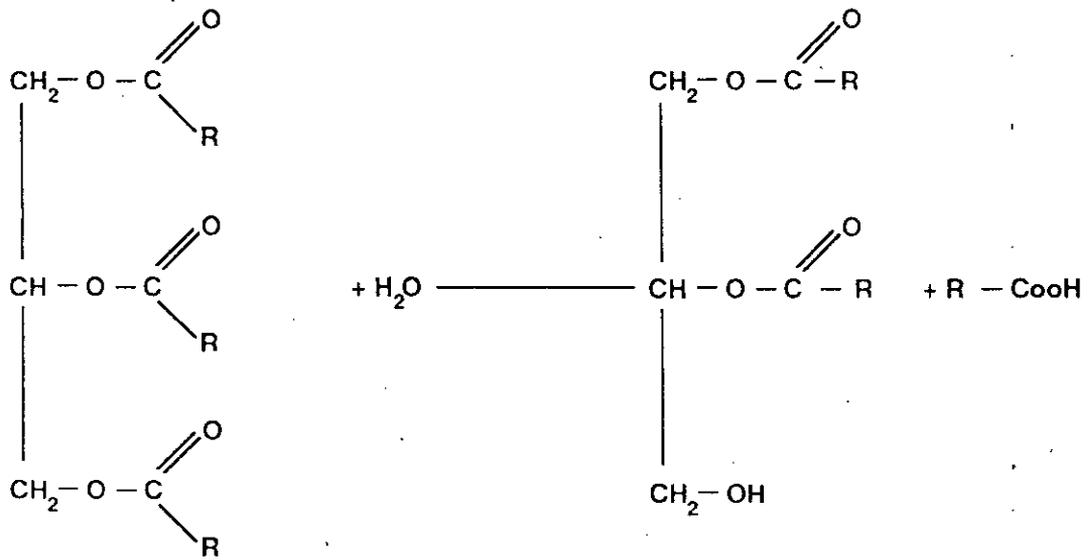
Suivant leur degré de technicité, la fabrication des acides gras fait appel à l'hydrolyse ou à la décomposition des pâtes de neutralisation suivie d'une distillation et fractionnement.

#### **V-3-1 Hydrolyse :**

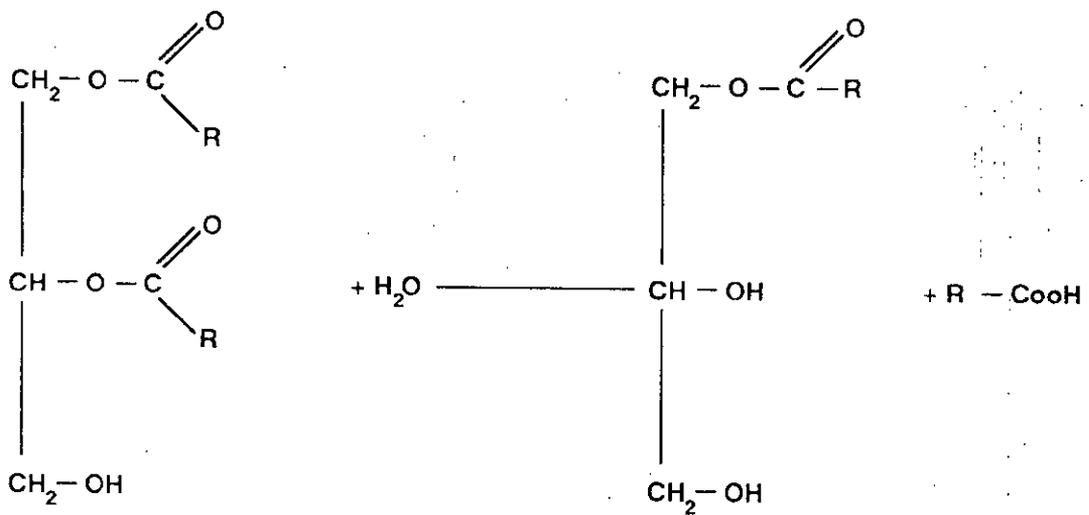
L'action de l'eau sur les corps gras neutres mène en général à leur hydrolyse.

La réaction se déroule en trois étapes avec la formation des produits intermédiaires di et monoglycérides.

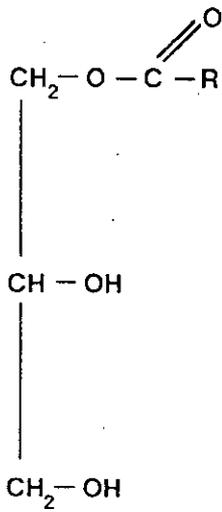
1ère étape :



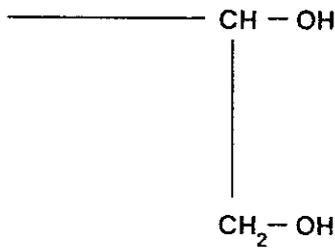
2ème étape :



3ème étape :

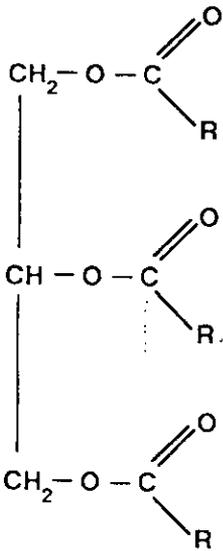


+ H<sub>2</sub>O

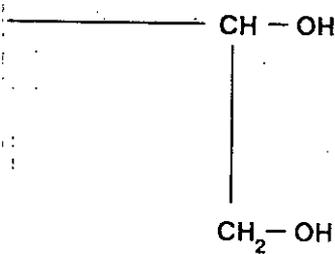


+ H<sub>2</sub>O

4eme étape :



+ 3H<sub>2</sub>O



+ 3R - CoOH

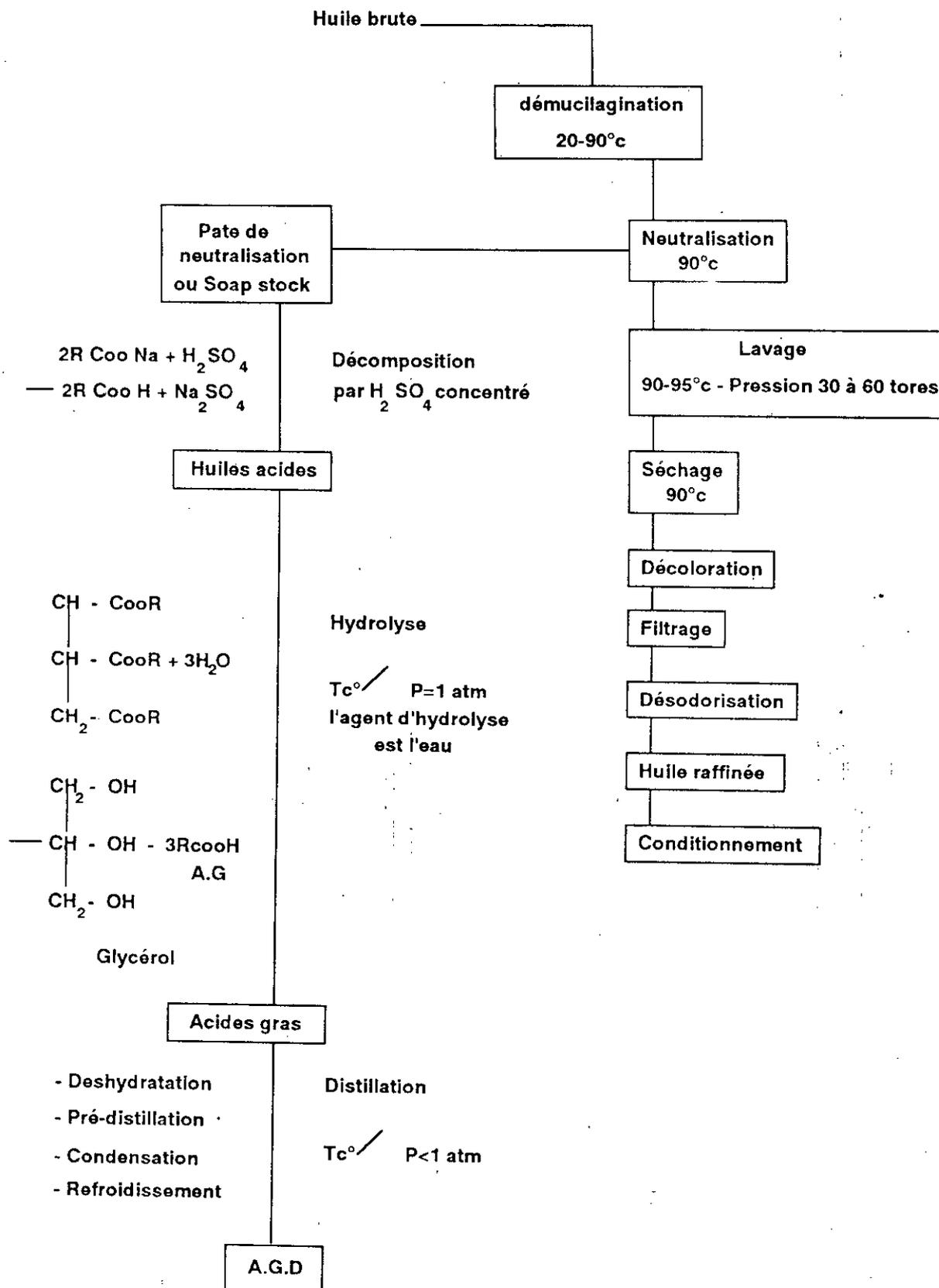
Triglycéride

Eau

Glycérol

Acide gras.

Obtention des acides gras à partir d'un raffinage classique d'une huile brute.

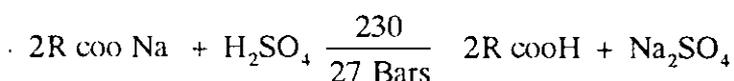


### V-3-2 Décomposition des pâtes de neutralisation :

La décomposition des pâtes de neutralisation dépend de l'huile traitée et de la méthode de raffinage, ces dernières sont composées de :

- Eau
- Savon
- Huile neutre
- Impuretés.

La décomposition est la réaction qui consiste à la **reconstitution d'acides gras à partir de savons en acides gras.**



Les pâtes de neutralisation réceptionnées sont décomposées préalablement au niveau des ateliers de raffinage.

### V-3-3 Distillation des acides :

Il est rare que l'on utilise des acides gras bruts sans traitement ultérieur. La méthode la plus ancienne qui est encore largement utilisée est la distillation.

La distillation est un procédé de séparation basée sur la différence des points d'ébullition entre des produits qui se trouvent mélangés et même dissous les uns dans les autres, elle comporte les étapes suivantes :

#### V-3-3-1 Déshydratation :

Elle consiste à éliminer l'humidité que les acides gras comportent. Une déshydratation incomplète provoque un moussage dans le pré-distillateur.

#### V-3-3-2 Pré-distillation :

Elle permet de distiller la fraction d'acides gras à bas poids moléculaires qui donne la couleur et la mauvaise odeur au distillat.

#### V-3-3-3 Distillation :

Elle est réalisée à la pression résiduelle de 3 mmHg et une température comprise entre 200 et 240° dans un distillateur à plaques, son but est de purifier la fraction d'acides gras à poids moléculaires élevés ainsi que la fraction de pré-distillation.

#### V-3-3-4 Refroidissement :

Cette opération consiste à refroidir les acides gras purifiés à l'aide d'un réfrigérant. Toutes les opérations servent donc à produire les acides gras distillés qui forment la matière utile à la synthèse d'un tensio-actif anionique.

### **V-3-3-5 Fractionnement :**

Chacun des acides gras contenus en mélange possède quant à son utilisation des propriétés spécifiques suivant son degré de saturation en hydrogène et la longueur de la chaîne carbonée, d'où l'intérêt d'une opération de séparation.

Les procédés de fractionnement repose sur deux phénomènes principaux :

- 1- Le point de solidification de chaque acide gras.
- 2- Leur température d'évaporation sous vide qui est d'autant plus élevée que le nombre d'atomes de carbone est plus grand.

## CHAPITRE III

### L'HUILE DE SOJA

## **I - HISTORIQUE :**

De nos jours, l'huile de soja, dont la qualité, la culture et la fabrication ont progressé depuis les années trente au point que le soja est devenu l'oléagineux le plus important du monde.

L'huile de soja est l'huile comestible la plus utilisée aux états unis d'Amérique. Elle se présente comme un produit de la première classe. Elle demeure encore aujourd'hui en tête des huiles produites dans la CEE même si en 1988 - 1989 elle a été dépassée par l'huile de colza. En 1990 le niveau de production de ces deux huiles était de l'ordre de 2350.000 tonnes. Comme on le sait, l'huile de soja produite dans la communauté dont le premier intérêt est la teneur en protéines, la teneur en huile de graines de soja n'est en effet que de 18%.

Les pratiques commerciales des pays d'Amérique du nord et du sud qui favorisent l'exportation des produits transformés, huiles et tourteaux, ont au cours des dernières années, rendu économiquement difficile la trituration du soja dans les usines de la CEE. Ainsi le volume des graines de soja triturées dans la CEE est passé de 14 millions de tonnes en 1987 à 11,7 millions de tonnes en 1989. La culture du soja n'est répandue à l'échelle mondiale qu'au cours du siècle dernier.

## **II - GRAINE DE SOJA:**

Le soja ou soya est une plante herbacée de la famille des légumineuses papilionacées originaires de la Chine et du Japon, où les graines ont une grande valeur comestible. La graine de soja est nommée également "pois oléagineux de Chine" et est de forme assez différente selon la variété, elle peut être sphérique, ovoïde ou même incurvée. Sa grosseur et son poids sont aussi variables.

## **III- CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE DE SOJA :**

### **III-1- LES ACIDES GRAS CONSTITUTIFS :**

L'huile de soja est composée d'acides différenciés par leur degré de saturation et par la longueur de leur chaîne carbonée. L'apparition de doubles liaisons sur les chaînes peut donner naissance à une série d'isomères.

Les acides gras insaturés ont habituellement des points de fusion plus bas que ceux des acides saturés car les doubles liaisons empêchent les molécules de se tasser étroitement dans le réseau cristallin. Il s'ensuit que dans un cristal, les forces intermoléculaires des acides gras insaturés sont plus faibles que celles des acides gras saturés, ce qui fait qu'ils ont des points de fusion plus bas.

L'huile de soja est particulièrement instable car sa haute teneur en acide linoléique (C18:3) qui la rend sensible à l'auto-oxydation, peut conduire à une réapparition de la saveur et de l'odeur.

Elle est très sujette aux phénomènes de rancissement (altération oxydative) et de "réversion", flaveur désagréable de poisson.

### **III-2- COMPOSITION DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE SOJA [3]**

NOM	NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE	NOMBRE DE DOUBLES LIAISONS	DESIGNATION SIMPLIFIEE	% D'ACIDES GRAS
Myristique	14	0	C14:0	< 0,2
Palmitique	16	0	C16:0	8-13
Palmitoléique	16	1	C16:1	< 0,2
Stéarique	18	0	C18:0	2-5
Oléique	18	1	C18:1	17-26
Linoléique	18	2	C18:2	50-62
Linolenique	18	3	C18:3	4-10
Arachidique	20	0	C20:0	< 1,2
Gadoleique	20	1	C20:1	< 0,4
Behimique	22	0	C22:0	< 0,5

## CHAPITRE IV

# THEORIE SUR L'HYDROGENATION DES ACIDES GRAS.

## **I- HYDROGENATION CATALYTIQUE [3] :**

### **I-1- HISTORIQUE :**

C'est en 1897 que fût la première fois mis en évidence l'action du Nickel réduit dans les réactions d'hydrogénation, les savants SEBATIER et SCENDERENS découvrent que la fluidité des huiles est due à leur faible teneur en hydrogène.

Cependant, WILLIAM NORMANN, en 1905 dirigea la construction et la mise en service de la première installation d'hydrogénation des huiles liquides en vue de la production de graisse.

L'industrie d'hydrogénation des huiles s'est développée rapidement pour devenir la principale méthode de transformation chimique des huiles, qui permet de remplacer une huile par une autre lorsque cette solution est économiquement souhaitable.

Aujourd'hui, il est possible de produire par hydrogénation un grand nombre de produits pour des usages alimentaires et industriels.

### **I-2-DEFINITION DE L'HYDROGENATION :**

L'hydrogénation a pour principal effet d'incorporer de l'hydrogène sur les doubles liaisons des acides gras insaturés, en présence d'un métal finement divisé: le Nickel, agissant comme catalyseur. Il se forme une substance à point de fusion plus élevé et une grande résistance à l'oxydation. En réalité, l'hydrogénation partielle se fait au hasard, et n'est arrêtée qu'en fonction des caractéristiques physiques que l'on veut obtenir.

### **I-3- CARACTERE DE LA REACTION EXPLICITANT L'INSTALLATION :**

Dans la pratique industrielle, l'hydrogénation des corps gras est une réaction catalytique en phase hétérogène avec notamment du Nickel et du cuivre. La réaction a lieu entre une molécule d'hydrogène et une double liaison et conduit à une diminution de l'insaturation globale, laquelle est définie par mesure de l'indice d'iode.

Soit  $I_1$  la valeur de l'indice d'iode avant hydrogénation;  
 $I_2$  sa valeur après hydrogénation.

Le résultat de l'hydrogénation peut être exprimée par la chute de l'indice d'iode.

$$\Delta I = I_1 - I_2$$

Dans la pratique industrielle, on admet qu'il faut  $1\text{m}^3$  d'hydrogène (760 mmHg,  $20^\circ\text{C}$ ) pour abaisser d'une unité l'indice d'iode d'une tonne de corps gras. La première constatation que l'on puisse faire est que la réaction d'hydrogénation met en oeuvre des volumes importants d'hydrogène.

### I-3-1 HYDROGENATION CATALYTIQUE :

Cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur qui influe sur la vitesse de réaction. Elle est hétérogène et se fait en présence d'un système à 3 phases: gaz (hydrogène), liquide (corps gras) et solide (catalyseur), d'où la nécessité de vaincre les résistances de transfert importantes entre les trois phases pour mettre en présence les doubles liaisons et l'hydrogène dans les sites actifs du catalyseur.

Il faudra donc disposer d'une agitation intense:

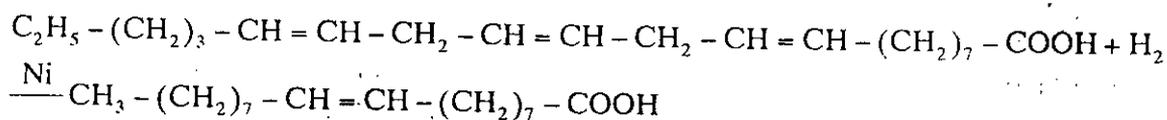
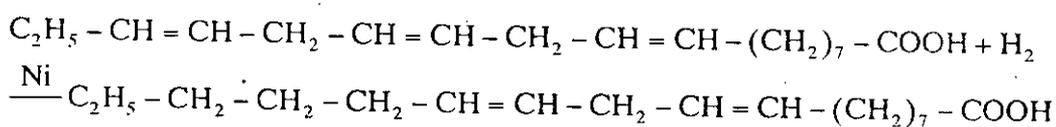
- Par dispersion du gaz dans la masse ,
- Par agitation

La réaction s'effectue par échange entre phases à la surface du catalyseur, elle est contrôlée cinétiquement par les étapes d'adsorption et de désorption, Il a été démontré que dans chaque catalyse hétérogène, au moins un des deux réactifs est adsorbé chimiquement sur le catalyseur. Plusieurs auteurs admettent que ceci s'applique à la double liaison des acides gras insaturés.

Les divers acides gras insaturés s'hydrogènent avec des vitesses différentes. Celles-ci dépendent du degré d'insaturation, de la teneur en chaîne et de la position des doubles liaisons. Les acides les plus insaturés s'hydrogènent plus facilement que les autres.

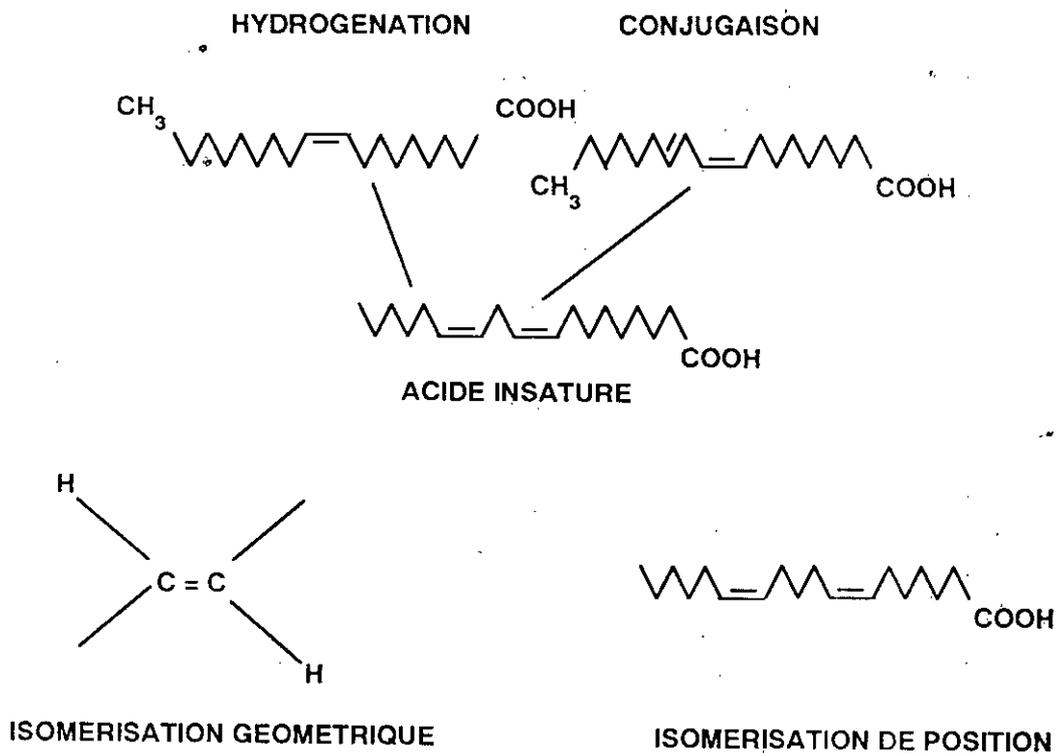
### I-3-2 PROCEDE D'HYDROGENATION :

Mécanisme réactionnel :

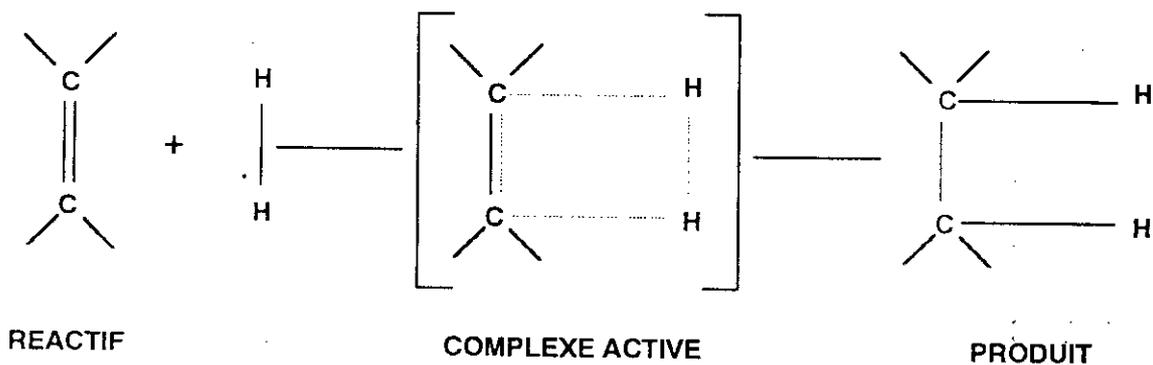


Certains auteurs traitent l'hydrogénation des corps gras comme étant une simple saturation des doubles liaisons insaturées avec l'hydrogène. En réalité, la réaction est très complexe, elle résulte de plusieurs réactions simultanées :

- 1- Saturation de la double liaison des acides insaturés.
- 2- Passage de la forme cis à trans (isomérisation géométrique).
- 3- Changement de la position de liaison insaturée dans les chaînes des acides gras insaturés (isomérisation de position)
- 4- Formation de systèmes conjugués.

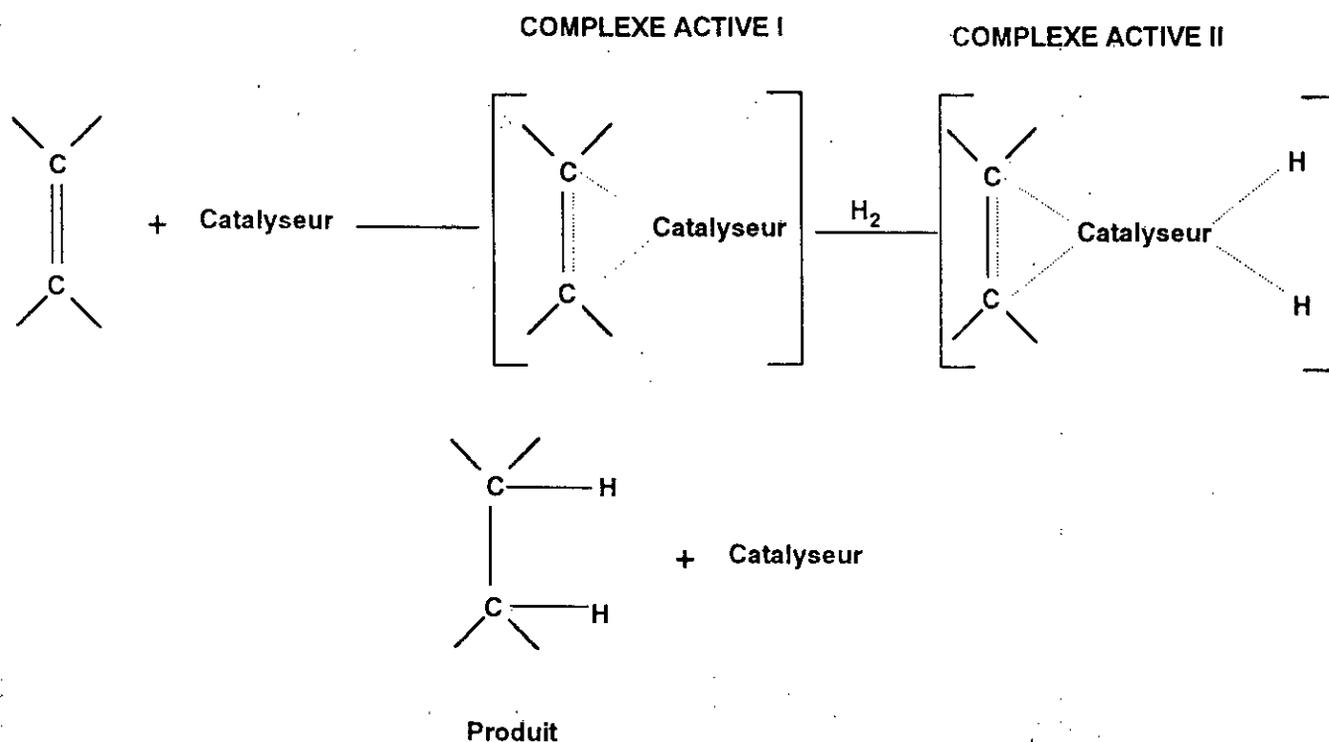


La réaction est thermodynamiquement exothermique, l'énergie d'activation nécessaire est énorme.



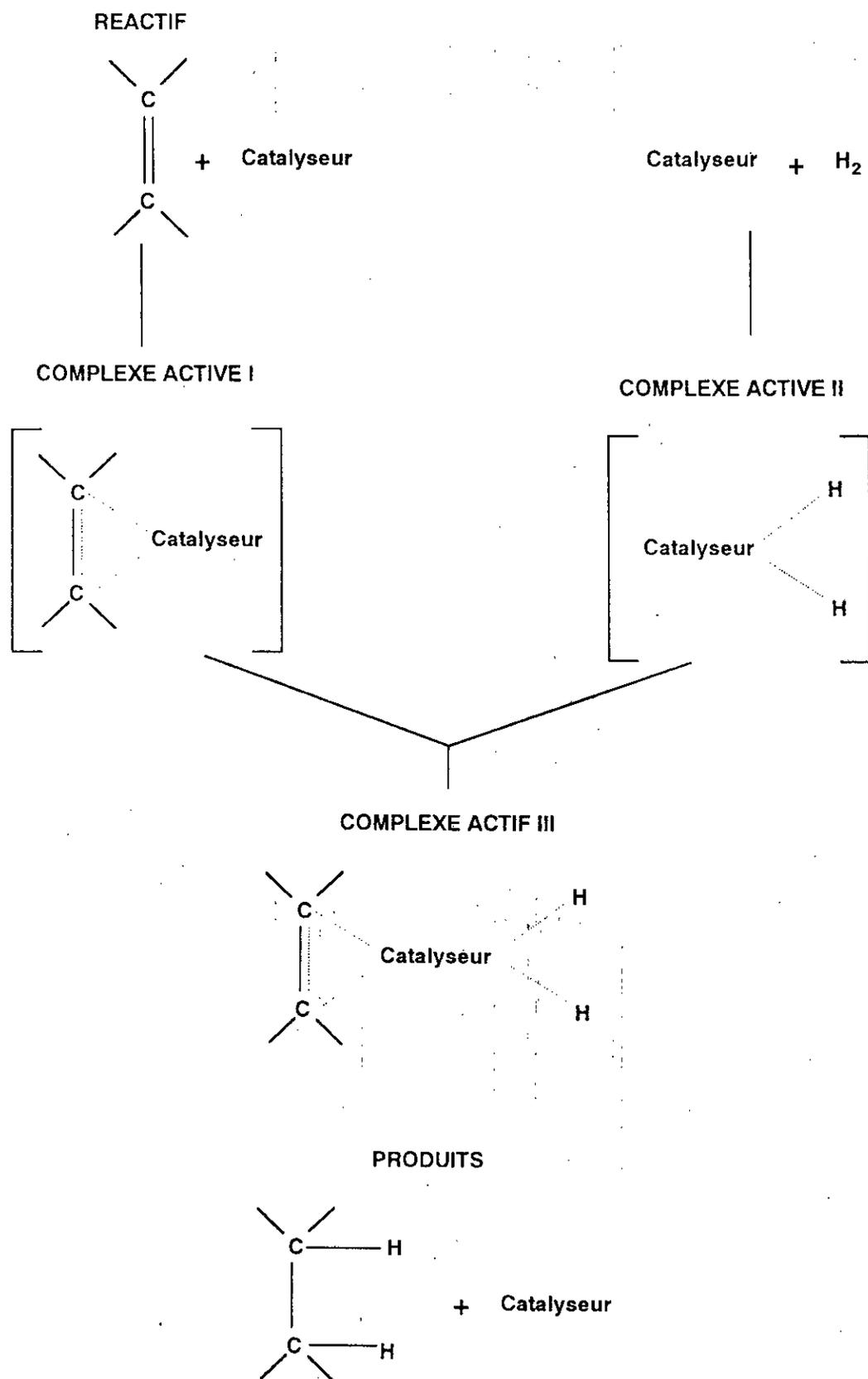
Pour cette réaction, la constante de vitesse est petite, ce qui veut dire que la réaction est infiniment lente. Avec l'emploi d'un catalyseur adéquat, la vitesse de réaction augmente considérablement.

Si l'on se réfère à CECCHI (1980), en présence d'un catalyseur, deux cas sont possibles dans la première réaction : activation de la double liaison par le catalyseur avec formation d'un complexe activé, lequel active à son tour l'hydrogène pour créer un second complexe;



La seconde est la situation simultanée de la double liaison et l'apparition de l'hydrogène, ainsi il en résulte deux complexes activés formant ensuite un troisième complexe.

L'activation est représentée schématiquement par la figure ci dessous:



## ACTION EXOTHERMIQUE :

La réaction dégage de la chaleur, de l'ordre de 25 à 35 Kcal par mole et par double liaison, elle était ignorée durant de longues décennies, et sa récupération est l'objet d'un intérêt certain de la part des constructeurs qui proposent de plus en plus des systèmes d'hydrogénation avec récupération de calories. Il est nécessaire de contrôler cette chaleur de réaction en équipant le réacteur d'un système de réchauffage/ refroidissement avec régulateur de température.

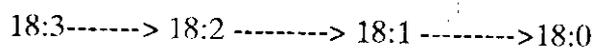
### 1-3-4- HYDROGENATION SELECTIVE :

La sélectivité revêt une grande importance particulièrement dans le domaine des corps gras. Si l'hydrogénation est pratiquée dans le but de stabiliser une huile (soja, colza) elle doit être menée de telle façon que l'acide stéarique reste à son niveau initial, et que l'acide linoléique soit réduit préférentiellement aux autres acides gras insaturés.

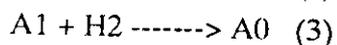
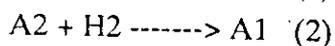
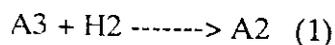
Le cas le plus significatif est celui de l'huile de soja dont le principal défaut est de renfermer près de 10% d'acide linoléique qui est à l'origine des inconvénients cités plus haut.

Pour valoriser les corps gras contenant des acides gras polyinsaturés, il convient donc de les supprimer sans modifier la nature des autres acides (oléiques, linoléiques).

Le schéma réactionnel de l'hydrogénation d'une huile telle que l'huile de soja, a été choisi en trois étapes:



En précisant que 18:2 et 18:1 représente à la fois les chaînes linoléique et oléique et leurs isomères. Partant d'acide linoléique pur, un prélèvement au cours de réaction renferme bien les trois catégories de produits formés 18:2, 18:1, 18:0. On admet que les réactions individuelles ne sont pas réversibles.



(A<sub>3</sub>=triènes, A<sub>2</sub>=diènes, A<sub>1</sub>=monoènes, A<sub>0</sub>=saturé respectivement (1) (2) et (3))

K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, et K<sub>3</sub> sont des constantes de réaction et les sélectivités définies comme étant le rapport des constantes de vitesse:

$$S_{32} = \frac{K_3}{K_2} \quad S_{21} = \frac{K_2}{K_1} \quad S_{31} = \frac{K_3}{K_1}$$

Les sélectivités S32, S21 et S31 sont généralement déterminées par des méthodes graphiques ou informatiques. A noter que cette hydrogénation sélective n'existe pas dans la pratique d'une façon absolue, mais industriellement, on essaie d'opérer dans les conditions qui favorisent la sélectivité.

### I-3-5- HYDROGENATION PRESENTANT DES REACTIONS COMPLEXES :

Il est bien connu qu'au cours de l'hydrogénation catalytique des huiles, il se forme des isomères de position, des isomères trans et des conjugués.

C'est d'ailleurs ce phénomène de conjugaison préalable qui est invoqué pour expliquer la remarquable sélectivité de certains catalyseurs.

L'isomérisation spécifique qui représente le nombre de doubles liaisons "trans" formées croît avec la diminution de la pression et croît avec l'accroissement de la température, ce qui signifie que dans ces conditions la concentration en hydrogène à la surface du catalyseur est faible.

L'isomérisation spécifique croît fortement lorsqu'une partie de la surface du catalyseur est empoisonnée avec du soufre, et l'on sait qu'à nombre de carbones identique, la forme trans présente un point de fusion plus élevée que la forme cis.

## II - INFLUENCES DES PARAMETRES DE LA REACTION :

Globalement l'hydrogénation est une opération que l'on peut résumer par réaction



Les paramètres influençant cette réaction sont:

- Disponibilité en hydrogène
- Pression et intensité de l'agitation
- Température
- Quantité de catalyseur utilisée
- Activité du catalyseur

\*Une augmentation de l'intensité de l'agitation crée une très fine dispersion de bulles de l'hydrogène dans l'huile, ce qui crée une augmentation de la surface interfaciale à travers laquelle la diffusion a lieu.

\*L'accroissement de la température aura un effet très important sur le processus chimique au niveau de la surface du Nickel et sur le processus de transfert physique.

\*L'accroissement de la pression d'hydrogène aura un effet positif sur l'hydrogénation.

### **III- TECHNOLOGIE DE L'HYDROGENATION :**

#### **III.1- HYDROGENE :**

L'hydrogène est un gaz incolore et inodore et est le plus léger de tous les gaz. Il est 14,5 fois plus léger que l'air dans les conditions normales la masse de 1 litre d'hydrogène est de 0,09g. L'hydrogène est soluble dans certains métaux tels que le Nickel, le palladium et le platine. Sa solubilité dans ces métaux détermine son aptitude à diffuser à travers ces métaux.

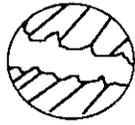
La vitesse de diffusion est proportionnelle à la température et à la pression. La pureté, principalement l'absence de poisons de catalyseur (S, H<sub>2</sub>S, Co) est la propriété recherchée pour le gaz d'hydrogène utilisé dans l'hydrogénation.

#### **III.2- DIFFERENTS TYPES DE CATALYSEURS :**

Les différents types de catalyseurs peuvent être employés : Nickel, cuivre, palladium, platine, les plus employés sont ceux de Nickel.

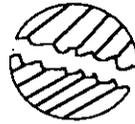
Les catalyseurs destinés à l'hydrogénation des huiles doivent présenter un certain nombre de qualités. D'une part, ils doivent présenter une activité et une sélectivité élevées, et d'autre part, ils doivent aussi être facilement éliminés.

Un catalyseur sélectif doit avoir des pores larges et peu profonds, mais les petites particules seront éliminées au cours de la filtration. Pour avoir une activité élevée et une grande résistance à l'empoisonnement, des petites particules sont avantageuses comme le montre le schéma suivant :



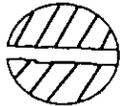
$\varnothing = 50 \text{ mu}$

- Transfert ralenti
- Faible sélectivité
- faible activité
- Filtration rapide



$\varnothing = 3 \text{ mu}$

- Transfert rapide
- Sélectivité
- Activité élevée
- Filtration lente



$\varnothing = 3 \text{ mu}$

- Pores étroits
- Transfert ralenti
- Faible sélectivité
- Faible activité
- Filtration lente



$\varnothing = 3 \text{ mu}$

- Pores larges
- Transfert plus facile
- Sélectivité plus élevée
- Activité plus élevée
- Filtration lente

### INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES DE CATALYSEUR SUR L'HYDROGENATION :

Afin de faciliter le transfert des glycérides à travers les pores du catalyseur, la dimension de ceux-ci doit être au minimum de 10 nm, c'est à dire 0,01 micromètre. Le temps de résidence des triglycérides dans le système des pores du catalyseur est le facteur dominant de la sélectivité, il prédomine par rapport aux autres conditions, plus le temps de résidence à la surface du catalyseur est grand, plus la probabilité d'hydrogénation est grande .

### III.3- CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS :

ce sont des éléments de transition caractérisés par des orbitales "d " incomplètes.

Période	VIII ELEMENTS DE TRANSITION		
4	$^{56}_{26}\text{Fe}$	$^{58,9}_{27}\text{CO}$	$^{58,7}_{28}\text{Ni}$
5	$^{107}_{44}\text{Ru}$	$^{103}_{45}\text{Rh}$	$^{106,4}_{46}\text{Pd}$
6	$^{190,4}_{76}\text{Os}$	$^{192,2}_{77}\text{Ir}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$

Ru : $4d^2 5s^1$
Rh : $4d^8 5s^1$
Pd : $4d^{10} 5s^0$
Os : $5d^6 6s^2$
Ir : $5d^7 6s^2$
Pt : $5d^9 6s^1$
Fe : $3d^6 4s^2$
Co : $3d^7 4s^2$
Ni : $3d^8 4s^2$

### CARACTERISTIQUE DU NICKEL DE RANEY :

Le nickel de RANEY se présente sous la forme d'une fine poudre noire en suspension dans l'eau.

La granulométrie de cette poudre est comprise entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ . Chaque grain est une sorte d'éponge, constituée par un assemblage de cristallites de Nickel dont les dimensions sont comprises entre 30 et 150A.

La surface spécifique, déterminée par la méthode de BRUNAUER, EMMET et TELLER (BET) est comprises entre 50 et 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### III.4- POISONS DU CATALYSEUR :

Ce sont les produits susceptibles de réduire l'activité du catalyseur.

a- **LES COMPOSES DU SOUFFRE** : ( $\text{SH}_2$ ,  $\text{CS}_2$ , S organique) sont très rapidement absorbés par le nickel, l'empoisonnement est irréversible d'où nécessité de purifier l'hydrogène et les huiles qui peuvent contenir des composés de soufre.

En étudiant les effets de quantités connues de différents poisons de catalyseur sur l'hydrogénation établit que 1PPM de Soufre dans l'huile empoisonne 0,004% de Nickel. En fait, le soufre inhibe la capacité du catalyseur à absorber, réduisant ainsi son activité.

b- **LES PHOSPHATIDES** : On note aussi que 1ppm de phosphore présent dans l'huile empoisonne 0,0008% de Nickel.

Alors que le soufre affecte en premier l'activité du catalyseur, le phosphore sous forme de phosphatide affecte principalement la sélectivité montre que ceci est dû au fait que les phosphatides ont tendance à se situer à l'entrée des pores.

c- **AUTRES POISONS DES CATALYSEURS** : les autres impuretés fortement absorbés dans les huiles et les gaz ont un important " effet retard" sur l'hydrogénation, nous citerons les acides gras, les savons, d'où nécessité de traiter l'huile convenablement, la vapeur d'eau est un poison important, il est donc nécessaire que les huiles soient bien déshydratées avant hydrogénation.

# THEORIE SUR LA SULFATATION

## I- HUILES SULFATEES ET SULFONEES [3]:

Parmi les dérivés directs des corps gras, utilisés à des fins non alimentaires, les huiles sulfatées et sulfonées possèdent une des plus fortes hydrophilies; elles peuvent être facilement mises en émulsion, aussi bien sous la forme eau dans l'huile que huile dans l'eau et entrent dans la catégorie des composés anioniques.

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, cuire, textile, papeterie, cosmétiques, produits d'entretien, biotechnologie, chimie, etc), pour ne pas dire dans toutes les industries, en tant qu'auxiliaires de fabrication et/ou pour le traitement des rejets.

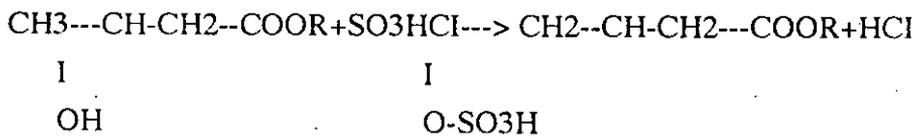
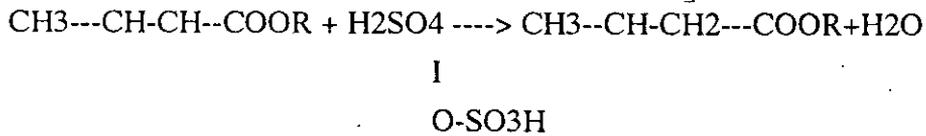
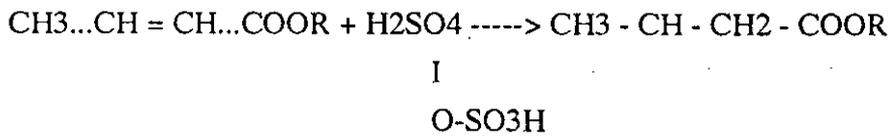
On trouve donc sur le marché des huiles sulfatées et sulfonées d'origine animale (mammifères, poissons) et végétales de toute nature, de même que certains composés issus de leur hydrolyse; acides gras et alcools gras.

Les huiles sulfatées et sulfonées sont remarquables par la variété de matières premières de base et par le nombre de substances préparées à partir d'un même corps gras; leurs emplois découlent des propriétés massiques et superficielles que leur confère la nature de leurs chaînes grasses constitutives; lubrifiantes, adoucissantes, anti-mousses, etc.

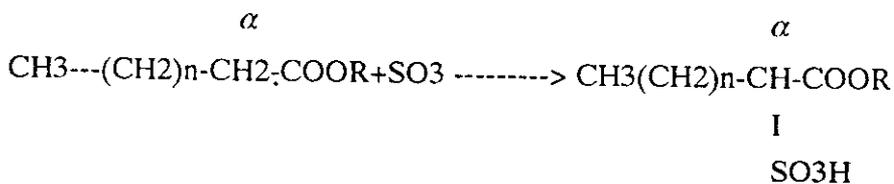
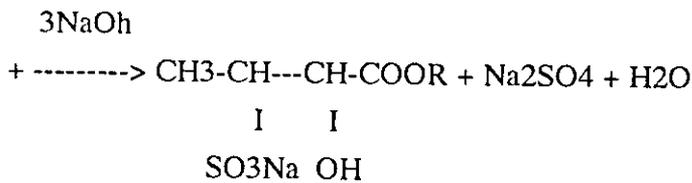
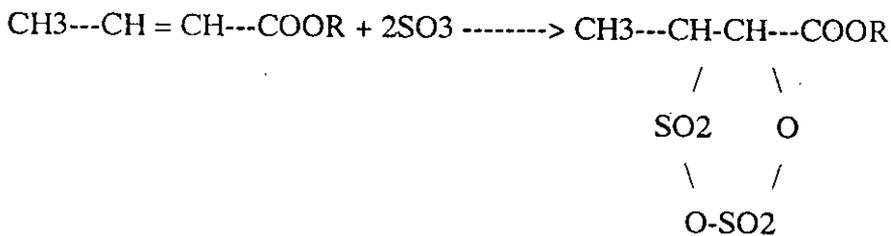
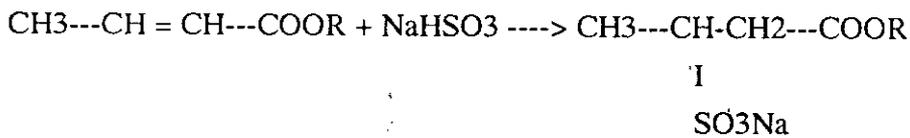
Les huiles sulfatées et sulfonées, d'emploi industriel courant, ne sont que partiellement sulfatées ou sulfonées; leur  $SO_3$  combiné qui mesure le degré de sulfatation, est compris entre 1 et 5% dans la plupart des cas, ce qui, pour un glycéride oléique par exemple, représente au maximum le quart des molécules porteuses d'un groupement sulfonique. Aussi, doit-on les considérer comme des huiles émulsionnées par des émulseurs (sulfates ou sulfonates) formés in-situ.

Les huiles sulfatées obtenues par addition d'acide sulfurique aux corps gras, ont été décrites pour la première fois en 1831 par Fremy qui a étudié cette action sur les huiles d'olive et d'amande et sur l'acide oléique. Depuis cette date, de très nombreuses publications et applications ont approfondi le sujet en fixant les meilleures conditions de production et d'application.

Les principales réactions de l'addition du groupement SO<sub>3</sub> sur les corps gras sont :



**LA SULFONATION :**



## **II- LES HUILES SULFATEES :**

La sulfatation des chaînes grasses insaturées ou des groupements hydroxyles présents sur les chaînes grasses est assez aisée, elle provoque une réaction exothermique qui, si elle est mal contenue, peut aller jusqu'à la carbonisation de l'huile avec réduction de l'acide sulfurique en anhydride sulfureux.

La réaction de sulfatation est exothermique, et l'augmentation de la température au cours de la réaction n'est pas due uniquement à la réaction du sulfatation mais aussi aux réactions secondaires qui se développent, particulièrement lors de l'action sur des corps gras fortement insaturés. L'addition de 20% d'acide sulfurique aux huiles de poisson, de morue et de ricin, provoque déjà des réactions de réduction de l'acide avec formation d'anhydride sulfureux.

**PARTIE**  
**EXPÉRIMENTALE**

**PARTIE I**

**PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
DES ACIDES GRAS BIDISTILLÉS**

## I- Origine des acides gras bidistillés

Ce sont des sous produits de raffinage de l'huile de Soja; A cause des problèmes de pollution causés par ces acides gras, l'ENCG envisage de les valoriser.

## II- Propriétés physiques:

### 1- Indice de réfraction [6]:

La mesure de l'indice de réfraction est réalisée suivant la norme NF T60 212, décembre 1968. La mesure est réalisée à 40°C.

Nous effectuons deux mesures:

$$I_{R1} = 1,46680$$

$$I_{R\text{moy}} = 1,46382$$

$$I_{R2} = ,46085$$

### 2- Densité [6]:

La mesure de la densité est réalisée suivant la norme NF T 60 214 ,Septembre 1969. La mesure se fait en plongeant un densimètre dans une quantité d'acides gras à l'état liquide (40°C) et à P = 1 atm ,contenu dans une éprouvette graduée de un litre de capacité.

$$d_{AG} = 885 \text{ g dm}^{-3} = 0,885 \text{ g cm}^{-1} .$$

### 3 - Viscosité dynamique [6]:

L'appareil utilisée pour cet effet est appelé viscosimètre rotatif, et la mesure est réalisée à T = 40 °C et P = 1 atm.

#### Principe:

Mesurer le temps de passage d'une bille de diamètre connu au travers du liquide dont on veut mesurer la viscosité et contenu dans un tube jaugé.

On trouve  $t = 21,6 \text{ s}$

$$D_{\text{bille}} = 7,88 \text{ g cm}^{-3} \text{ (Densité de la bille)}$$

$$Q_{\text{bille}} = 11,6 \text{ mm} \text{ (Diamètre e la bille)}$$

La viscosité est donnée par la relation:

$$\eta = K (D - d) t$$

K est une constante dépendant de la densité et du diamètre de la bille.

Dans notre cas,  $K = 9274.10^{-7}$

$d = 0,885 \text{ g cm}^{-3} \Rightarrow \eta = 0,140 \text{ Poise}$

#### **4- Teneur en eau et en matières volatiles [6]:**

##### **Méthode de l'étuvage:**

###### **a- Appareillage :**

Matériel courant de laboratoire, et notamment:

a<sub>1</sub>: - Balance analytique

a<sub>2</sub>: - Vase en verre, à fond plat, d'environ 50 mm de diamètre et d'environ 30 mm de hauteur

a<sub>3</sub>: - Etuve à chauffage électrique, réglable à  $103 \text{ °C} \pm 2\text{°C}$

a<sub>4</sub>: - Dessiccateur, garni d'un agent déshydratant efficace.

###### **b- Mode opératoire:**

###### **b1- Préparation de l'échantillon pour essai:**

Préparer l'échantillon pour essai conformément à la norme 1.2-44-1985

###### **b2- Prise d'essai:**

Peser, à 0,001g près, environ 5 ou 10 g de l'échantillon pour essai, selon le teneur présumée en eau et en matières volatiles, dans le vase (02) préalablement séché.

**c- Détermination:**

Maintenir le vase contenant la prise d'essai (b2) durant 1 heure dans l'étuve (a3) réglée à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ . Laisser refroidir dans le dessiccateur (a4) jusqu'à la température ambiante et peser à 0,001 g près. Répéter les opérations de chauffage, de refroidissement et de pesée, mais avec des séjours successifs dans l'étuve de 30 mn chacun jusqu'à ce que la perte de masse entre deux pesées successives ne dépasse pas 2 ou 4 mg, selon la masse de la prise d'essai.

**d- Nombre de déterminations:**

Effectuer deux déterminations sur des prises d'essai provenant du même échantillon pour essai (b2).

**e- Expressions des résultats:**

**\* Mode de calcul et formule:**

La teneur en eau et en matière volatiles, exprimée en pourcentage en masse, est égale à:

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

où

$m_0$ : est la masse, en grammes, du vase et de la prise d'essai.

$m_1$ : est la masse, en grammes, du vase (a2) de la prise d'essai (b2) avant chauffage

$m_2$ : est la masse, en grammes, du vase (a2) et du résidu après chauffage.

% en eau et matières volatiles = 0

Ce résultat était prévisible, du fait que ces acides gras sont bidistillés.

**5 - Couleur Lovibond [6]:**

**a - Principe:**

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

**b- Mode opératoire:**

- Verser dans une cellule de 1 pouce l'échantillon à analyser.
- En utilisant le colorimètre conformément aux instructions du constructeur, déterminer immédiatement la couleur de l'échantillon en faisant la meilleure comparaison possible avec les lames de couleur standard.

**c- Calcul:**

Les résultats sont exprimés en termes de nombre d'unités (jaune, rouge, bleu) nécessaire à l'obtention de la couleur de référence.

$$J / R / B = 5,3 / 1,1 / 0$$

Cette méthode nous renseigne sur la présence ou non de pigments végétaux dans l'huile végétale.

**6- Point de fusion [6]:**

**a- Définition:** Ce point de fusion et la température à laquelle, une matière grasse solidifiée et prise dans un tube capillaire, se ramollit et monte le long de ce tube.

**b- Mode opératoire:**

Dans une capsule en verre, on introduit une petite quantité d'acides gras bidistillés, on la met (le cuve et son contenu) dans une étuve pendant une heure (pour que les acides gras fondent), puis on met le tout dans un réfrigérateur pendant une durée d'une heure et ce jusqu'à solidification complète des acides gras. On prélève à l'aide de deux tubes une petite quantité de la matière grasse (acides gras).

On lie les deux tubes à un thermomètre et on les plonge dans un récipient rempli d'eau froide ( $\leq 10^{\circ}\text{C}$  de la température de fusion de la matière grasse), le récipient lui-même est supporté par un chauffe ballon.

$$T_{f1} = 18^{\circ}\text{C}$$

$$T_{f\text{moy}} = 18^{\circ}\text{C}$$

$$T_{f2} = 18^{\circ}\text{C}$$

### III- Propriétés chimiques:

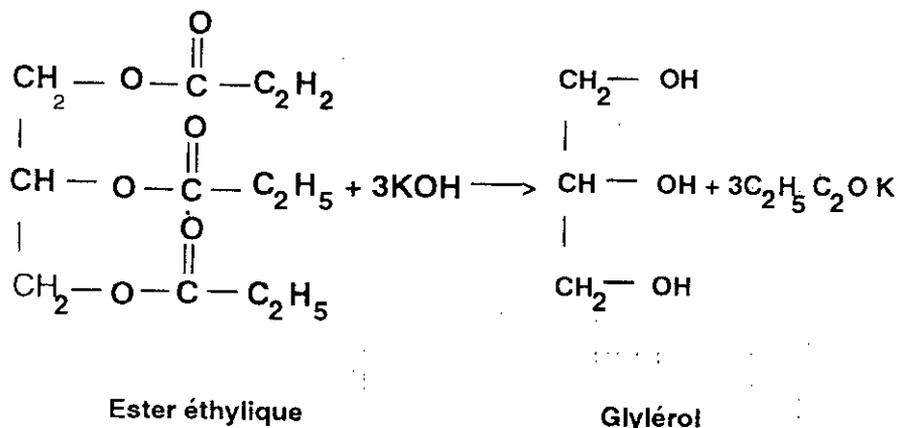
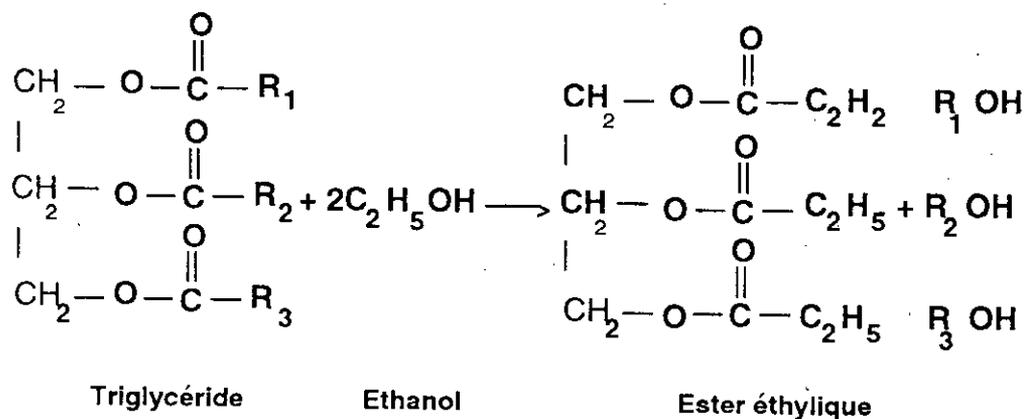
#### 1- Indice de saponification [6] :

##### a- Définition:

L'indice de saponification nous donne la possibilité de trouver la masse moléculaire moyenne des acides gras. Cet indice est la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) exprimé en milligrammes nécessaires pour saponifier un gramme de corps gras.

##### b- Principe:

La prise d'essai est soumise à une ébullition à reflux avec une solution de KOH puis titré par l'acide chlorhydrique en présence d'un indicateur coloré (phénolphtaléine). La réaction de saponification est complexe, elle se déroule en deux étapes.



### c- Méthode opératoire :

On pèse 2g d'échantillon, on leur ajoute 25 ml de potasse alcoolique 0,5 N, on réalise une ébullition sous réfrigérant à reflux pendant une heure, on titre ensuite la solution savonneuse avec de l'acide chlorhydrique 5 N en présence de phénolphthaléine. En parallèle, on effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions (sans les 2 g d'échantillon).

### d- Calcul:

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

$$IS = (\text{mg de KOH} / \text{g d'huile}) = \frac{(V_0 - V)56,1.T}{P}$$

56,1	Masse d'hydroxyde de potassium (en mg)
V	Volume d'HCL nécessaire pour l'échantillon (en ml)
V <sub>0</sub>	Volume nécessaire pour l'essai à blanc (en ml)
T	Normalité de la solution d'hydroxyde de potassium
P	Masse en grammes de la prise d'essai.

$$I_s = 204,765 \text{ mg de KOH} / \text{g de corps gras.}$$

L'indice de saponification nous renseigne aussi sur la longueur de la chaîne carbonée.

## 2- Indice d'acide et acidité [6] :

### a- Définition:

L'indice d'acide est le nombre de mg de KOH nécessaires pour neutraliser les acides gras libres.

L'acidité n'est que l'expression conventionnelle du pourcentage d'acides gras libres exprimé selon la nature du corps gras en pourcentage d'acide oléique, palmitique, érucique de poids moléculaire respectivement de 282, 256, 200, 338.

L'acidité oléique est exprimée en acidité palmitique, les graisses lauriques (Coprah et palmiste) dont l'acidité est exprimée en acide laurique et les huiles crucifères (Colza et moutarde) dont l'acidité est exprimée en acide érucique.

**b- Principe:**

On dissout une prise d'essai dans l'éthanol, porté au voisinage de l'ébullition et préalablement neutralisée par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium 0,1 N en présence de phénolphtaléine, on titre les acides gras à l'aide de la même solution éthanolique selon la réaction.



**c- Mode opératoire:**

A 5 g de l'échantillon, sont ajoutés 75 ml d'alcool chauffés et neutralisés par la solution de KOH 0,1N en présence de phénolphtaléine, en titrant avec la même solution de KOH (0,1 N) jusqu'au virage de l'indicateur au rose persistant.

**d- Calcul:**

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

$$\text{IA} = \frac{V \cdot C \cdot 56,1}{m} \text{ (mg de KOH / g de corps gras).}$$

où

- V Volume en ml de la solution titrée par KOH
- C Concentration exacte en mole / l de la solution de KOH
- m masse en g de la prise d'essai
- 56,1 masse molaire, exprimée en g / mole de KOH

L'acidité s'écrit sous la forme suivante:

$$A = \frac{V \cdot C \cdot 282}{10 \cdot m} \% \text{ d'acide oléique}$$

où

282: masse molaire en g / mole de l'acide oléique

On trouve

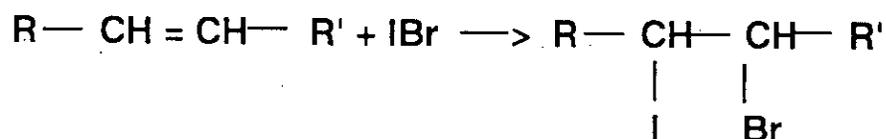
$$\text{IA} = 199,6 \%$$

$$A = 99,8 \%$$

### 3- Indice d'iode [6]:

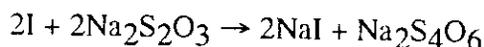
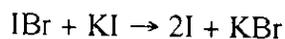
#### a- Définition:

L'indice d'iode est un test empirique indiquant le degré de l'insaturation de la matière grasse. Il est déterminé par le nombre de grammes d'iode absorbés par 100 g de corps gras.



#### b- Principe:

On additionne au corps gras en solution dans le chloroforme un excès d'halogénure d'iode ou réactif de Wij's. On détermine l'excès d'iode par addition d'iodure de potassium et d'eau, et on titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium 0,1N.



#### c- Mode opératoire:

A une prise d'essai de 0,2 g d'huile dissoute dans 10 ml de chloroforme, on ajoute 25 ml de réactif de Wij's boucher, on agite doucement et on place le flacon dans un endroit sombre pendant au moins une heure. On effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions, on ajoute ensuite 20 ml de la solution d'iodure de potassium à 10 % (aux deux essais) et 150 ml d'eau distillée. On titre par addition de thiosulfate de sodium 0,1 N jusqu'à apparition d'une coloration jaune pâle puis on ajoute à la solution un peu d'empois d'amidon (obtention une coloration bleue foncée). Le titrage est poursuivi jusqu'à disparition de cette dernière (coloration bleue) après avoir agité rigoureusement.

#### d- Calcul:

L'indice d'iode est donné par:

$$\text{Id}(\text{g d'iode} / 100 \text{ g d'huile}) = \frac{(V_0 - V)12,65 \cdot N}{P}$$

- V Volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N utilisée pour l'échantillon.  
V<sub>0</sub> Volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,1 N utilisée pour l'essai à blanc.

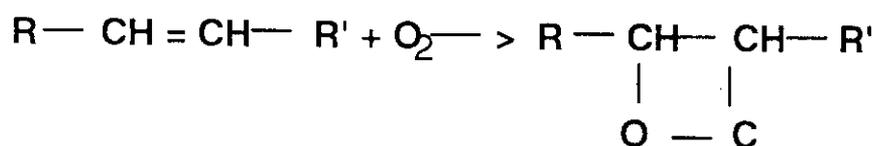
- P Masse en gramme de la prise d'eau.  
 N Normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

On trouve  $I_d = 126$  g de  $I_2$  / 100g de corps gras.

#### **4- Indice de peroxyde [6] :**

##### **a- Définition:**

C'est le nombre de milli-équivalent d'oxygène actif par kg de corps gras ( $meqO_2$  / kg d'huile). En présence d'oxygène, les acides gras libres insaturés des corps gras s'hydrolysent en donnant des peroxydés. Ce phénomène a lieu au cours d'un long stockage.



##### **b- Principe:**

On traite les corps gras en solution dans l'acide acétique et le chloroforme par une solution d'iodure de potassium. On titre par la suite l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium à 0,01 N.

##### **c- Mode opératoire:**

A une prise d'essai de 2 g de matière grasse dissoute dans 10 ml de chloroforme, on ajoute 15 ml d'acide acétique et 1 ml de la solution aqueuse saturée d'iodure préparée précédemment.

Le flacon est agité, bouché et laissé à l'abri de la lumière pendant 5 mn, il s'ensuit une libération d'iode par action de peroxyde sur l'iodure de potassium. On ajoute 75 ml d'eau distillée, et l'iode libérée est titré par la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N en présence d'empois d'amidon jusqu'à décoloration. On effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions.

##### **d- Calcul:**

L'indice de peroxyde est donné par la relation:

$$I_p (\text{meq O}_2 / \text{kg d'huile}) = \frac{V_0 - V}{P} 10$$

- V Volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N.  
V Volume en ml de la solution de thiosulfate de sodium 0,01 N utilisé pour l'essai à blanc.  
P Masse en g de la prise d'essai.

On trouve  $I_p = 3 \text{ mg d'O}_2 / \text{kg d'huile}$

( $I_p < 5$  : pas d'oxydation)

## **6- 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 leurs poids molaires.

Les constituants sortant à tour de rôle de la colonne sont repérés par un signal électrique ("pics") au niveau du détecteur. L'ensemble de ces pics chromatographiques constitue le chromatogramme.

Cette méthode est mise en oeuvre après transformation des acides gras à analyser en esters méthyliques.

### **b- Mode opératoire:**

L'estérification des acides gras se fait comme suit. On pèse 4 g d'acides gras dans un ballon à col rodé, on ajoute 50 ml de méthanol sulfurique à 1 % en acide sulfurique.

On porte le mélange à reflux et sous réfrigérant et ce pendant 30 mn.

Une fois la réaction achevée, on ajoute 20 ml d'hexane au mélange, 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 (esters).

- Une fois les deux phases bien distinctes, on soutire la phase aqueuse, et on récupère la phase organique.

- La filtration de la phase organique se fait comme suit à l'aide d' un entonnoir muni d'un papier filtre contenant du thiosulfate de sodium anhydre, ce dernier ayant pour rôle de piéger l'eau susceptibles de se trouver dans la phase organique.

Le filtrat (esters + solvant) est récupéré dans un tube à essais propre.

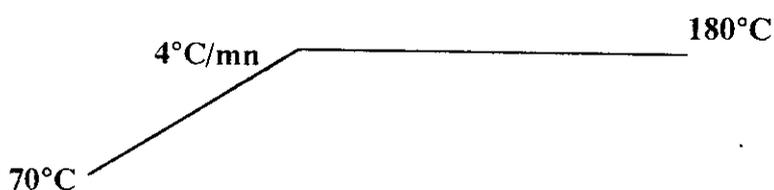
Ces esters sont injectés dans l'appareil (chromatographe) en respectant les conditions opératoires suivantes:

" Cette méthode d'estérification s'appelle méthode de remplacement".

### c- Conditions opératoires:

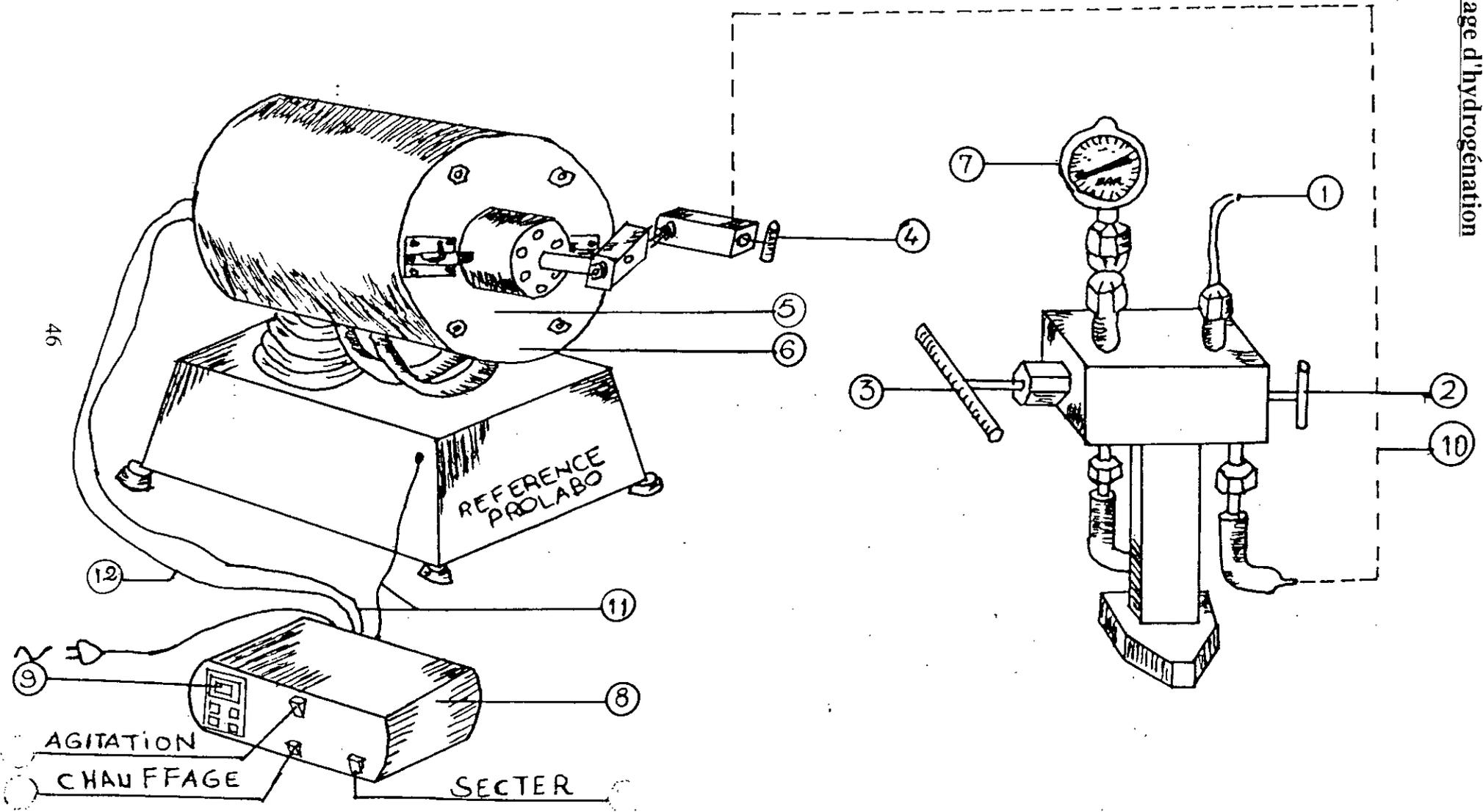
- Chromatographe: PYE UNIVAN PU 4500 - PHILIPS
- Colonne classique: 10 % DEG (diéthylène glycol succinate) en verre sur Chromosorb WAW.
- Longueur de la colonne: 1,5 m
- Diamètre de la colonne: 4 mm.
- Détecteur: F.I.D.
- Température initiale de la colonne = température finale de la colonne: 180 °C.
- Température du détecteur: 280° C
- Température de l'injecteur: 240° C
- Débit du gaz vecteur N<sub>2</sub>: 1,4 kPa / cm<sup>2</sup>
- Débit d'hydrogène H<sub>2</sub>: 1 kg / cm<sup>2</sup>
- Débit dair: 0,4 kg / cm<sup>2</sup>
- A.T.T. = 16 10<sup>3</sup> (sensibilité de l'appareil)
- Vitesse de déroulement de papier: 0,25 m / mn
- Quantité d'esters injectée: 2µl.

La séparation se fait par programmation linéaire de la température.



# SCHEMA DE L'AUTOCLAVE D'HYDROGENATION

Appareillage d'hydrogénation



**Nomenclature:**

- 1 - Alimentation en hydrogène.
- 2 - Vanne d'arrêt reliant le circuit d'alimentation.
- 3 - Vanne d'arrêt d'évacuation.
- 4 - Vanne d'arrêt de décompression.
- 5 - Cartouche.
- 6 - Four.
- 7 - Manomètre.
- 8 - Régulateur.
- 9 - Ecran d'affichage de température.
- 10- Circuit à gaz.
- 11- Circuit électrique (secteur, chauffage, agitation).
- 12- Fil reliant le thermocouple du four au régulateur.

**PARTIE II**

**HYDROGENATION DES ACIDES GRAS  
BIDISTILLES.**

## I- Essais d'hydrogénation

### a -But de l'hydrogénation

Le but de l'hydrogénation des acides gras est d'augmenter leur réactivité vis-à-vis de l'acide sulfurique en vue d'obtenir une bonne sulfatation. L'analyse chromatographique des acides gras bidistillés (non hydrogénés) nous montre que le mélange est riche en C18:2 (l'acide linoléique), c'est pour cette raison que ces acides ont fait l'objet d'une telle réaction (hydrogénation) pour avoir un maximum de C18:1 (l'acide oléique) qui favorise la réactivité du mélange pour la sulfatation.

### b-Fiche technique du catalyseur :

- Composition en Nickel	23 %
- Composition en Kieselguhr	13 %
- Matière grasse (protectrice)	61,5 %
- Température de fusion	60°C
- Forme	Pastilles
- Densité	800 g/l
- Emballage	150 Kg dans de futs en acier de 200 l
- Conservation	6 mois de garantie, stocké dans un endroit sec à une température au dessous de 30°C.

Pratiquement le catalyseur maintient son activité plus de deux ans.

### c-Préparation du catalyseur:

La préparation du catalyseur se fait comme suit:

Le catalyseur étant sous forme de pastilles, on pèse 5 g de ce catalyseur à 0,01 g près qu'on broie dans un mortier en porcelaine. Une fois l'opération de broyage terminée (jusqu'à obtention d'une poudre fine), on ajoute à cette poudre 11 g d'une huile totalement hydrogénée (l'huile de palme), on mélange le tout, puis on ajoute 4 g de Kieselguhr qui agit comme support inerte.

On arrête le mélange dès l'obtention d'une pâte homogène. La pâte ainsi obtenue sera utilisée comme catalyseur dans nos réactions d'hydrogénation.

### d-Préparation du mélange Acides gras-Catalyseur

- On introduit 200 g d'acides gras dans un bécher de 100 ml.
  - On ajoute 0,5% de la charge le catalyseur (pâte) préalablement préparée.
- On mélange jusqu'à dissolution complète du catalyseur dans la charge. Ce mélange est mis dans une étuve pour obtenir une meilleure dissolution. Ce dernier est introduit dans une cartouche à laquelle on injecte de l'hydrogène à la pression voulue.

La charge et l'hydrogène sont mis en contact pendant une durée d'environ 45 minutes, dans l'autoclave porté à la température et à la pression désirées. L'agitation est entretenue pendant toute la durée de l'opération. La cartouche est ensuite retirée, laissée refroidir et le mélange est ensuite retiré puis filtré à chaud.

Pour voir les résultats de l'hydrogénation, on estérifie une quantité bien déterminée de ces acides gras hydrogénés (4 à 5 g). Ces esters serviront pour l'analyse chromatographique. On respectera les mêmes conditions opératoires pour toutes les analyses chromatographiques.

#### 1er essai d'hydrogénation [7], [8] :

- Charge d'acide gras = 200g
- Quantité de catalyseur = 0,5% (1g de catalyseur).
- Température = 200 °C
- Pression = 5 bar.
- Temps de réaction = 1 heure.

#### 2ème essai d'hydrogénation [7], [8] :

- Charge d'acides gras : 200g
- Quantité de catalyseur : 0,5% (1g de catalyseur)
- Température : 200°C.
- Pression : 5 bar
- Temps de réaction : 1h 30 mn.

#### 3ème essai d'hydrogénation [7], [8]:

- Charge d'acides gras : 200 g
- Quantité du catalyseur : 0,5 % (1g de catalyseur).

- Température : 140°C
- Pression : 5 bar.
- Temps de réaction : 1h 30 mn.

#### 4ème essai d'hydrogénation [9]:

- Charge d'acides gras : 450 g
- Quantité du catalyseur : 0,5 % (2,25g de catalyseur).
- Température : 160°C
- Pression : 5 bar.
- Temps de réaction : 2h.

## **II- Essais de sulfatation :**

### **a- Matériel :**

- Réacteur en pyrex.
- Agitateur à hélices.
- Burette de 50 ml.
- Bain marie.
- Moteur.
- Thermomètre.

### **b-Réactifs:**

- Acides gras bidistillés.
- Acide sulfurique ayant les caractéristiques suivantes :  
Pureté = 96%  
Densité = 1,83.
- Solution saline (10% de NaCl) pour lavage.
- Bases (NaOH, KOH) 2N pour les neutralisations.

### **c- Mode opératoire :**

En premier lieu, on introduit une charge de 200g d'acides gras bidistillés dans le réacteur. Chaque essai de sulfatation est réalisé pour un pourcentage d'acide sulfurique bien déterminé par rapport à la masse de la charge qui est de 200g. L'introduction de l'acide sulfurique s'effectue goutte à goutte au moyen d'une burette.

La durée totale de la réaction est de 4 heures, les deux premières heures pour l'introduction de  $H_2SO_4$  et les deux autres, on laisse le mélange réactionnel réagir sachant que l'agitation s'effectue pendant toute la durée de la réaction au moyen d'un moteur auquel est fixé l'agitateur à hélices. La température étant maintenue entre 35 et 40°C en la contrôlant au moyen d'un bain marie.

Une fois la réaction terminée, on introduit dans le réacteur 400 ml de solution saline de lavage (10% en poids de NaCl). Ce lavage a pour but de relarguer l'acide sulfurique qui n'a pas réagi et est réalisé pendant un temps court sous agitation et à une température de 35°C.

Ensuite, on verse le contenu du réacteur dans une ampoule à décanter qu'on laisse au repos dans une étuve pendant une nuit. On soutire par la suite la phase aqueuse acide, on récupère la phase supérieure laquelle est neutralisée à une température variant entre 30 et 35°C sous agitation, avec soit de la potasse, soit de la soude. Dans la plupart de nos essais, la même charge sulfatée est répartie en deux : la première est neutralisée avec KOH et la deuxième avec NaOH. On arrête l'opération de la neutralisation jusqu'à l'obtention d'un PH variant entre 4 et 5. La mesure du PH est réalisée par la dissolution d'une petite quantité du tensioactif dans une quantité de solvant (alcool éthylique) qui représente dix fois la masse de la prise d'essai de tensioactif.

Une fois cette opération réalisée, on retransvase le produit neutralisé à un PH égal à 4 à 5 dans une ampoule à décanter qu'on laissera pendant une nuit dans une étuve. On soutire par la suite la phase aqueuse (phase inférieure). La phase supérieure est récupérée dans un récipient dans lequel on effectue la deuxième partie de la neutralisation dans les mêmes conditions que la première jusqu'à l'obtention d'un PH neutre (égal à 7).

Les essais de sulfatation sont réalisés pour différents pourcentages de  $H_2SO_4$  par rapport à la masse de la charge d'acides gras bidistillés en balayant une fourchette allant de 10 à 35%.

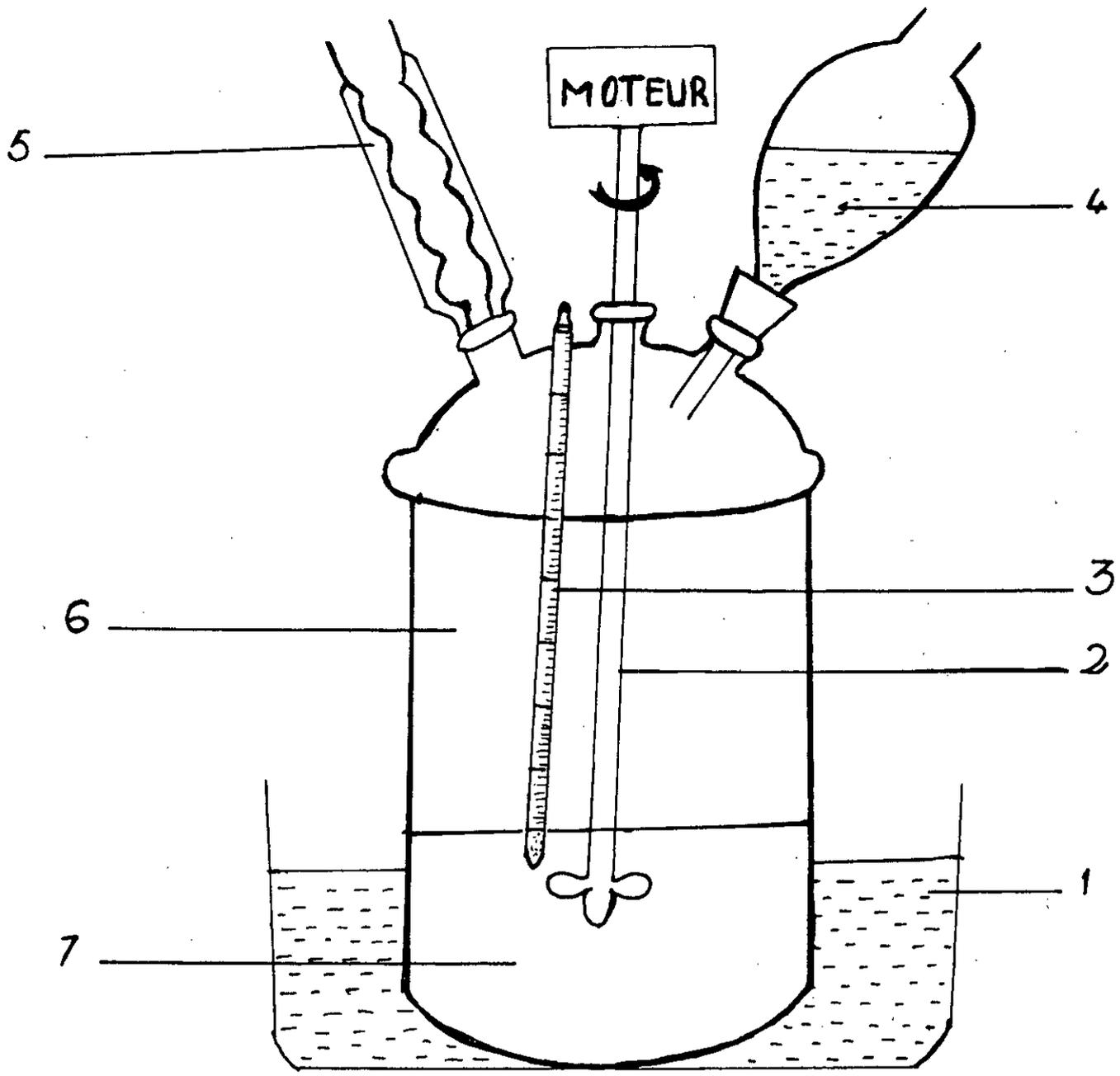
Ces essais nous ont permis de repérer le pourcentage optimal qui nous donne une meilleure teneur en matière active anionique et un meilleur aspect surtout du point de vue couleur.

En effet, on a remarqué, qu'à partir d'un pourcentage de 25% son augmentation donnait de très faibles augmentations de la teneur en matière active tout en détériorant l'aspect du tensioactif. C'est pour cette raison, qu'une fois les acides gras bidistillés hydrogénés, nous avons procédé à la sulfatation de ces acides gras hydrogénés dans des conditions permettant d'avoir la meilleure sulfatation possible des acides gras bidistillés non hydrogénés.

Donc, la sulfatation des acides gras hydrogénés est réalisée à 25% de  $H_2SO_4$ , les autres conditions opératoires étant inchangées.

La représentation de ces essais est résumé dans le tableau suivant : les essais de sulfatation sont numérotés 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 respectivement pour des charges sulfatées à 10, 15, 20, 25, 30, 35% de  $H_2SO_4$  et N°7; pour la sulfatation des acides gras hydrogénés à 25% de  $H_2SO_4$ .

Sulfatation	Charge d'A.G (g)	Quantité de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Volume H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	PH (1ère neutralisation KOH)	PH (1ère neutralisation NaOH)	PH (2ème neutralisation KOH)	PH (2ème neutralisation NaOH)
N°1	200	10 %	13	5	4	7	7
N°2	200	15 %	17	5	-	7	-
N°3	200	20 %	23	4	-	7	-
N°4	200	25 %	28,5	5	4,5	7	7
N°5	200	30 %	34	4	4	7	7
N°6	200	35 %	40	4	4	7	7
N°7	200	25 %	28,5	5	5	7	7



**REACTEUR DE SULFATATION**

## Légende:

1 - Eau froide.

2 - Agitateur mécanique.

3- Thermomètre.

4 - Acide sulfurique.

5 - Réfrigérant.

6 - Réacteur.

7 - Charge d'acides gras.

PARTIE III

ESSAIS NORMALISES SUR  
LE TENSIO-ACTIF

## I-Teneur en matière active anionique [10] :

### a- Principe :

Dosage dans un milieu composé de deux phases (eau-chloroforme) de la matière active anionique par titrage volumique à l'aide d'une solution étalonnée de matière active cationique (chlorure de Benzéthonium), en présence d'un indicateur mixte de colorant anionique (bleu disulfine VN150).

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

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

### b- Mode opératoire :

Dissoudre une prise d'essai de 10g dans l'eau.

Transvaser dans une fiole jaugée d'un litre, ajouter au volume de l'eau distillée, mélanger. Une fois en solution préparée, prélever 25 ml, les mettre dans un erlenmeyer, ajouter 10 ml d'eau distillée, 15 ml de chloroforme et 10 ml de colorant mixte. Titrer avec la solution de chlorure de benzéthonium selon le processus suivant :

Titre à l'aide de la solution 0,004 M de chlorure de benzéthonium. Après chaque addition, boucher l'erlenmeyer et bien agiter. La couche inférieure est rose, continuer le titrage en agitant vigoureusement.

Continuer le titrage jusqu'au point final, celui-ci est atteint lorsque la couleur rose a complètement disparu le chloroforme prend alors la coloration gris-bleu pâle.

### c- Calcul :

La teneur en pourcentage en masse de la matière active anionique est égale :

$$T1 = \frac{4 \times V_3 \times T_1 \times M}{M_0}$$

$V_3$  : Volume en ml de la solution de chlorure de benzéthonium.

T<sub>1</sub> : Molarité de la solution de chlorure de benzéthonium.

M<sub>0</sub> : Masse en g de la prise d'essai.

M : Masse molaire en g de la matière active anionique.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Echantillon	Teneur en matière active anionique (%)
éch 0	25
éch 0'	27
éch 1	15,24
éch 1'	13,75
éch 2	15,52
éch 2'	14,95
éch 3	15,00
éch 3'	14,60
éch 4	15,91
éch 4'	/
éch 5	11,7
éch 5'	/
éch 6	12,56
éch 6'	10,8

N.B:

- Les charges sulfatées à 15 et 20 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par rapport à la charge d'acides gras bidistillés n'ont été neutralisés qu'avec la potasse (KOH).
- Pour plus de commodité, on a attribué pour les différentes charges sulfatées ainsi que la charge hydrogénée les symboles suivants :
  - \*échantillon 0 : pour la charge hydrogénée sulfatée à 25 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par rapport à la charge neutralisée par suite avec la potasse (KOH) et 0' dans le cas de la neutralisation avec la soude (NaOH).
  - \* échantillon 1, 2, 3, 4, 5, 6 pour les charges sulfatées respectivement à 35 %, 30%, 25%, 20%, 15% et 10% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisées par suite par la potasse (KOH) et 1', 2', 3', 4', 5' et 6' dans le cas de la neutralisation avec la soude (NaOH).

Après avoir évalué la teneur en matière active anionique pour chaque échantillon, nous avons effectué des essais au niveau de l'Entreprise Nationale des Détergents et produits d'entretien concernant :

- 1- Teneur en humidité (eau) par la méthode d'étuvage.
- 2- Le pouvoir détergent.
- 3- Le pouvoir moussant.
- 4- Le pouvoir mouillant.

## **II- Teneur en eau [10]:**

Cet essai a été réalisé pour tous les échantillons (charge sulfatées à différentes concentrations en acide sulfurique par rapport à la charge), ainsi que la charge hydrogénée.

### **a- Principe :**

Elimination, par étuvage à 105°C de l'eau (mais aussi toute matière volatile à cette température) contenue dans le produit. La perte de masse représente l'eau et éventuellement les produits volatiles.

### **b- Appareillage :**

Etuve électrique, réglable en température.

### **c- Mode opératoire :**

Pour chaque échantillon, prendre une quantité ne dépassant pas 2g, l'étaler sur le support métallique préalablement séché et pesé, en couche mince et l'introduire dans l'étuve réglée à 105°C. Après un moment, retirer le support, le laisser refroidir dans un dessiccateur et le peser à nouveau. Ce procédé est répété tant que la différence entre deux pesées successives n'est pas nulle.

### **d- Expression des résultats :**

La teneur en eau, à 105°C, en % en masse est donnée par la formule :

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

$m_0$  : est la masse, en g, de la prise d'essai.

$m_1$  : est la masse, en g, de la prise d'essai et du support avant séchage.

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

Les résultats sont résumés pour tous les échantillons dans le tableau suivant :

	$(m_1 - m_2)$ (g)	$m_0$ (g)	% en eau
éch 0	0,15	0,65	23,07
éch 0'	0,23	0,94	24,46
éch 1	0,56	1,92	29,16
éch 1'	0,58	1,8	32,22
éch 2	0,56	1,99	28,14
éch 2'	0,27	1,04	25,96
éch 3	0,50	2,00	25,00
éch 3'	0,28	1,68	16,66
éch 4	0,33	1,46	22,6
éch 4'	/	/	/
éch 5	0,56	1,8	31,11
éch 5'	/	/	/
éch 6	0,48	1,94	17,48
éch 6'	0,32	1,83	24,74

### **III- Pouvoir détergent [10]:**

#### **a- Principe :**

Les essais de lavage sont réalisés dans un tambour en acier inoxydable ayant 8,7 cm et 20,2 cm (respectivement diamètre et hauteur), muni de bouchon caoutchouté intérieurement pour garantir l'étanchéité du système.

Le tambour comporte une tige soudée à mi-hauteur et servant à la fixation de ce dernier au moteur d'agitation (rotation).

Les tests sont réalisés comme suit :

mesurer le degré de blancheur d'un morceau de tissu en action avant salissure. Puis étaler la saleté (tomate en conserve) sur ce morceau. Ce dernier est laissé pour séchage, mesurer le degré de blancheur et l'introduire dans le tambour pour lavage.

#### **b- Appareillage :**

Voir ci-dessus la description du tambour dans lequel sont réalisés les essais de lavage.

### **c- Mode opératoire :**

Préparer une solution de tensioactif à 5g/l pour traiter chaque échantillon. La masse de tissu doit être de 1,20. La durée de lavage doit être de 15 mn. La vitesse de rotation et la température de lavage doivent être fixées et ne changeront guère au cours des tests.

L'eau utilisée pour le lavage doit avoir une dureté connue.

Après la fin du lavage, procéder au :

- Rinçage à l'eau froide pendant un temps déterminé.
- Séchage à l'étuve à 50°C, ou à l'air (soleil à éviter).
- Repassage avec fer réglé convenablement.
- Evaluer l'efficacité des lavages au moyen d'instruments appropriés (réfractomètre). Evaluer le blanc sur tissu repassé.

Le test de lavage est aussi réalisé sur l'ISIS pour comparer l'efficacité des échantillons.

#### **Note :**

On notera par :

- dB<sub>0</sub> : le degré de blancheur pour le tissu blanc sans salissure.
- dB<sub>1</sub> : le degré de blancheur du tissu avec salissure.
- dB<sub>2</sub> : le degré de blancheur du tissu après lavage.

#### **d- Expression des résultats :**

Le pouvoir détergent du tensioactif est exprimé ainsi :

$$dB = dB_2 - dB_1.$$

	$dB_0$	$dB_1$	$dB_2$	$dB = dB_2 - dB_1$
ISIS	88,9	17,3	59,1	41,8
éch 0	87,0	17,7	56,4	38,7
éch 0'	87,0	19,3	52,2	32,9
éch 1	89,4	15,7	45,7	30
éch 1'	91	14,5	43,9	29,4
éch 2	90,5	14,7	43,5	28,8
éch 2'	87	11,5	47,3	35,8
éch 3	85	19	40,5	21,5
éch 3'	88,1	17,5	48,3	35,8
éch 4	94,7	16,5	35,4	18,9
éch 4'	/	/	/	/
éch 5	92,4	13,7	41,2	27,5
éch 5'	/	/	/	/
éch 6	88,8	16,1	42,0	25,9
éch 6'	88,9	12,4	37,8	25,4

#### **IV- Pouvoir moussant [10]:**

##### **a- Définition :**

Le pouvoir moussant représente le degré d'aptitude à former la mousse.

- La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formé par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

##### **b- Principe :**

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

### **c- Appareillage :**

Appareil d'essai comprenant :

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

Une éprouvette d'un litre de capacité, conforme à la recommandation ISO, graduée de 10 ml en 10 ml. Cette éprouvette est placée dans un bain d'eau muni d'un thermostat, et de dimensions suffisantes pour permettre d'immerger l'éprouvette jusqu'à la moitié de sa hauteur. Un support constitué par une tige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée.

Afin d'assurer le centrage de l'ensemble et de le maintenir durant les mesures, l'ampoule à décanter est fixée à l'aide de deux anneaux, l'un soutenant la sphère, l'autre, de diamètre beaucoup plus faible, placé le plus bas possible, afin d'entourer le tube de l'ampoule en dessous du robinet.

L'éprouvette graduée est fixée à l'aide d'une pince à coquille n'ayant qu'une seule moitié mobile.

Un tube de mesure en acier inoxydable de 70 mm de longueur, de 1,9 mm de diamètre intérieur et ayant des parois de 0,3 mm d'épaisseur.

### **d- Mode opératoire :**

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

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

Introduire 50 ml de la solution préparée (5 g/l) dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois afin qu'aucune mousse ne se forme à la surface.

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

Fixer l'ampoule à décanter munie de son tube de mesure 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 de 50 ml de solution versées dans l'éprouvette graduée.

Remplir l'appareil par 500 ml d'une solution du tensioactif (5 g/l) de façon à éviter la formation de la mousse.

Ouvrir le robinet pour faire écouler jusqu'au trait de jauge de l'ampoule à décanter la solution dans l'éprouvette d'un litre de capacité contenant déjà 50 ml de la même solution.

**e- Expression des résultats :**

Exprimer les résultats en ml de mousse fournis après l'arrêt de l'écoulement.

ISIS	170 ml
éch 0	30 ml
éch 0'	40 ml
éch 1	30 ml
éch 1'	40 ml
éch 2	30 ml
éch 2'	20 ml
éch 3	20 ml
éch 3'	40 ml
éch 4	10 ml
éch 4'	/
éch 5	20 ml
éch 5'	/
éch 6	40 ml
éch 6'	40 ml

L'évaluation du volume de la mousse a été effectué après 30 secondes. Cependant, nous donnons la variation de la hauteur de la mousse qui correspond au volume pour les deux échantillons d'acides gras hydrogénés sulfatés à 25 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par rapport à la charge.

éch 0		écho 0'	
Temps (s)	Volume (ml)	Temps (s)	Volume (ml)
30	30	30	40
60	25	60	35
120	20	120	30
180	20	180	25
240	15	240	20
300	15	300	20

## V- Pouvoir mouillant [10]:

### a- Principe :

Détermination du temps d'immersion des rondelles d'un tissu standard maintenu au sein du liquide à 25°C dans l'eau distillée. Les rondelles sont d'un diamètre bien déterminé (24 mm).

### b- Mode opératoire :

- Préparer les solutions à différentes concentrations 3, 3.5, 4, 4.5, 5 g/l d'eau distillée.
- Découper des rondelles de tissu standard de diamètre 24 mm.
- Débarrasser la surface du liquide de la mousse formée.
- laisser tomber les rondelles au dessus de la surface du liquide.
- Noter le temps nécessaire pour que la rondelle s'immerge au sein du liquide sous son propre poids.

On effectue trois (03) mesures pour chaque concentration et on calcule la moyenne arithmétique.

### c- Expression des résultats :

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant et ce uniquement pour la charge d'acides gras hydrogénés sulfatés à 25 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par rapport à la charge.

Concentration en g/l (Tensioactif)	3		3,5		4		4,5		5	
	éch 0	éch 0'								
Temps de mouillage (s)	19	20	16	17	13	12	13	14	12	13
	17	20	16	16	15	13	14	14	13	10
	16	19	15	17	15	13	13	13	12	12
	17,33	19,66	15,66	16,66	14,33	12,66	13,33	13,66	12,33	11,66

### **Interprétation des résultats :**

#### **- Pouvoir détergent :**

On remarque que les valeurs des degrés de blancheur des tensio-actifs issus des acides gras hydrogénés se rapprochent de celle d'ISIS, ce qui suppose que notre tensio-actif est assez efficace du point de vue pouvoir détergent.

Pour les tensio-actif issus des acides gras non hydrogénés, on remarque qu'ils sont moins efficaces.

#### **-Pouvoir moussant :**

On remarque que le pouvoir moussant baisse au cours du temps et se stabilise à un certain moment qui est de cinq minutes pour notre cas, néanmoins, on remarque qu'ils ont des faibles pouvoirs moussants comparativement à celui de l'ISIS.

#### **-Pouvoir mouillant :**

On remarque que le pouvoir mouillant augmente au fur et à mesure que la concentration en tensio-actif augmente.

## Conclusion:

Lors de notre travail, nous avons abordé essentiellement quatre grandes parties à savoir:

- La caractérisation de la charge d'acides gras bidistillés;
- L'hydrogénation de la charge;
- Sulfatation de la charge non-hydrogénée et hydrogénée;
- Caractérisation des produits synthétisés (tensio-actif).

Le paramètre principal qu'il fallait optimiser et qui caractérise un tensio-actif est la teneur en matière active anionique, nous avons remarqué que la sulfatation de la charge hydrogénée, et ce en opérant dans les mêmes conditions opératoires (optimales). Les conditions opératoires optimales sont celles qui ont permis d'obtenir une teneur en matière active anionique la plus élevée. Cette optimisation consistait à faire varier uniquement la quantité d'acides sulfurique, tout en maintenant les autres paramètres constants (température, temps de réaction, temps d'introduction d'acide sulfurique, et vitesse d'agitation), néanmoins, on pourrait faire varier d'autres paramètres (température, temps de réaction, vitesse d'agitation etc.).

On pourrait éventuellement rechercher les conditions optimales pour la réaction d'hydrogénation, en opérant à des pressions supérieures à 25 bar, du fait qu'à 25 bar, nous avons obtenu la plus grande proportion en c18:1 (acide oléique).

Ce travail peut faire l'objet d'une étude plus poussée, en opérant dans des conditions optimales pour les deux réactions à savoir l'hydrogénation et la sulfatation.

En utilisant le procédé de sulfonation, ce dernier nous permettra de faire une étude comparative concernant les deux réactions qui sont la sulfatation et la sulfonation, en évaluant la teneur en matière active.

## Bibliographie

- [1] - L. MARCOU  
"GENIE INDUSTRIEL"  
Edition: Les techniques de l'ingénieur Paris 1989.
- [2] - C.E. CHITOUR  
"PHYSICO-CHEMIE DES SURFACES"  
Edition O.P.U. Alger 1992.
- [3] - A. KARLSKIND  
"MANUEL DES CORPS GRAS" Tomes 1 et 2.  
Edition: Technique et documentation Paris 1992.
- [4] - R. FRANÇOIS  
"LES INDUSTRIES DES CORPS GRAS"  
Edition: Technique et documentation Paris 1974.
- [5] - X  
"COMMISSION DE NORMALISATION DES INDUSTRIES ALIMENTAIRES"  
Edition INAPI (Institut algérien de Normalisation et de Propriété Industrielle)  
Alger 1985.
- [6] - B. BOUBEKEUR (mémoire).  
"HYDROGENATION CATALYTIQUE DES HUILES VEGETALES"  
U.S.T.H.B. Juin 1988.
- [7] - N. MAHFOUDI (mémoire)  
"ETUDE COMPARATIVE DE QUELQUES CATALYSEURS  
D'HYDROGENATION"  
U.S.T.H.B. Juin 1989.
- [8] - X (Revue)  
SÜD-CHEMIE AG  
"HYDROGENATION CATALYST FOR FATS AND OILS G-53"

[9] - N. NACHIDA et H. BOULASSEL (mémoire)

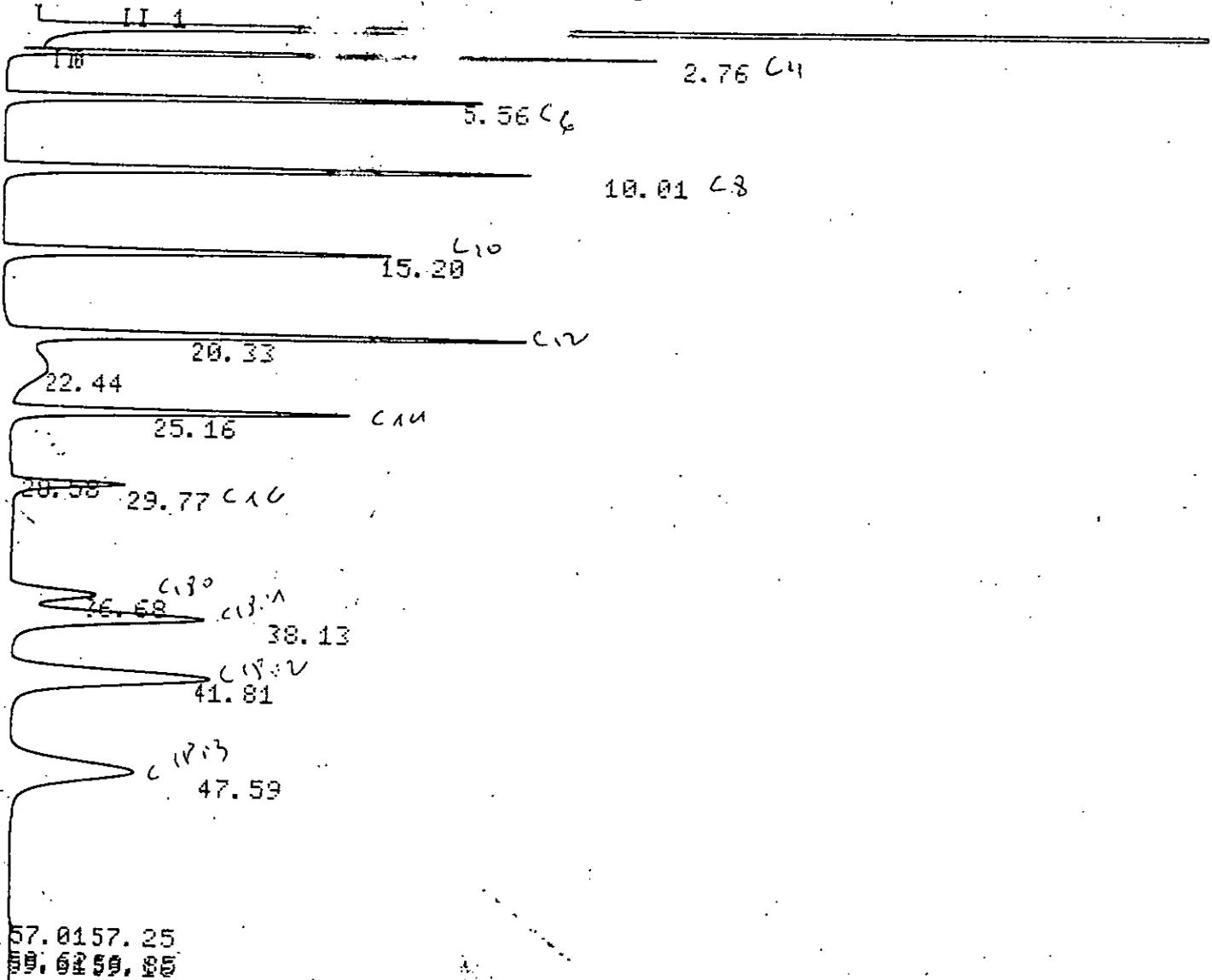
"SYNTHESE D'UN TENSIO-ACTIF ANIONIQUE A BASE D'ACIDES GRAS"  
U.S.T.H.B. 1994.

[10] - X

"MANUEL DE CONTROLE QUALITE"  
E.N.A.D. REGHAIA Avril 1985.

## **ANNEXES**

CHANNEL A INJECT 18/01/95 09:42:42

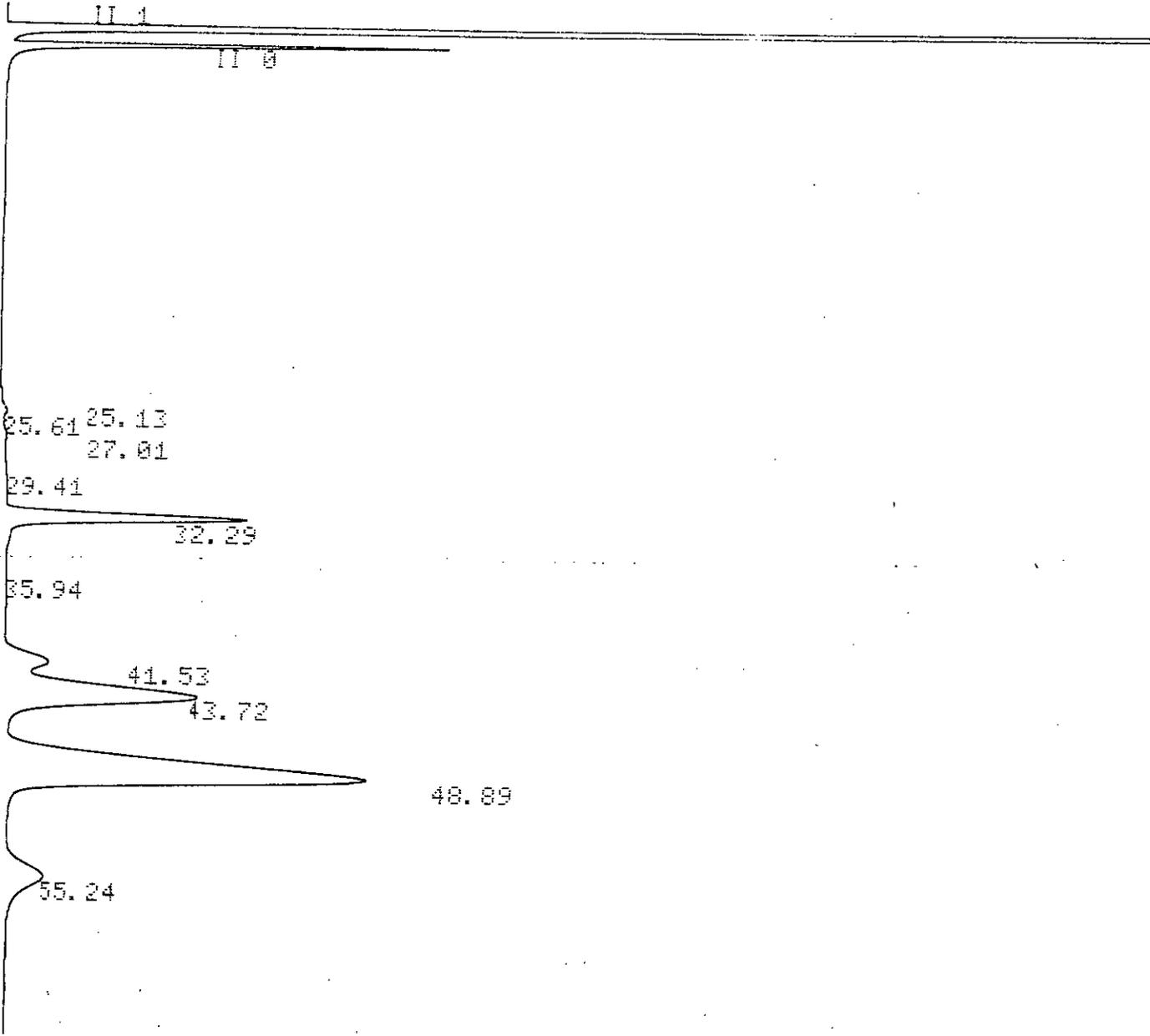


CHANNEL A INJECT 18/01/95 09:43:40

II 1

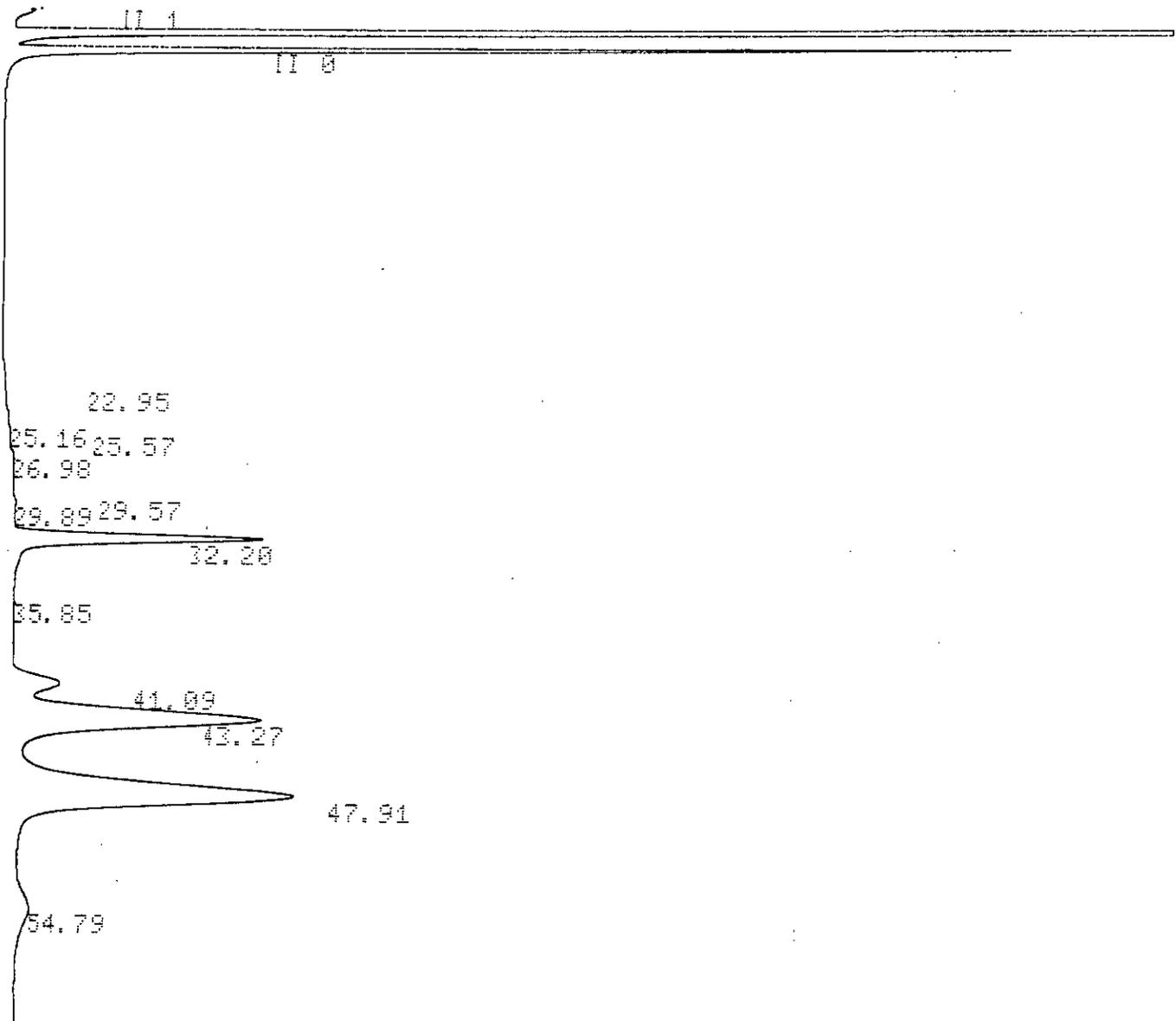
Acides gras

CHANNEL A INJECT 18/03/95 10:36:23



18/03/95 10:36:23 CH= "A" PS= 1.

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	2	INDEX	2
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	0.137	25.61	2412	02			
2	0.117	27.01	2060	03			
3	0.068	29.41	1201	02			
4	12.963	32.29	228277	03			
5	0.064	35.94	1130	01			
6	4.507	41.53	79377	02			
7	24.002	43.72	422696	02			
8	51.831	48.89	912768	03			
9	6.311	55.24	111132	01			
TOTAL	100.		1761053				

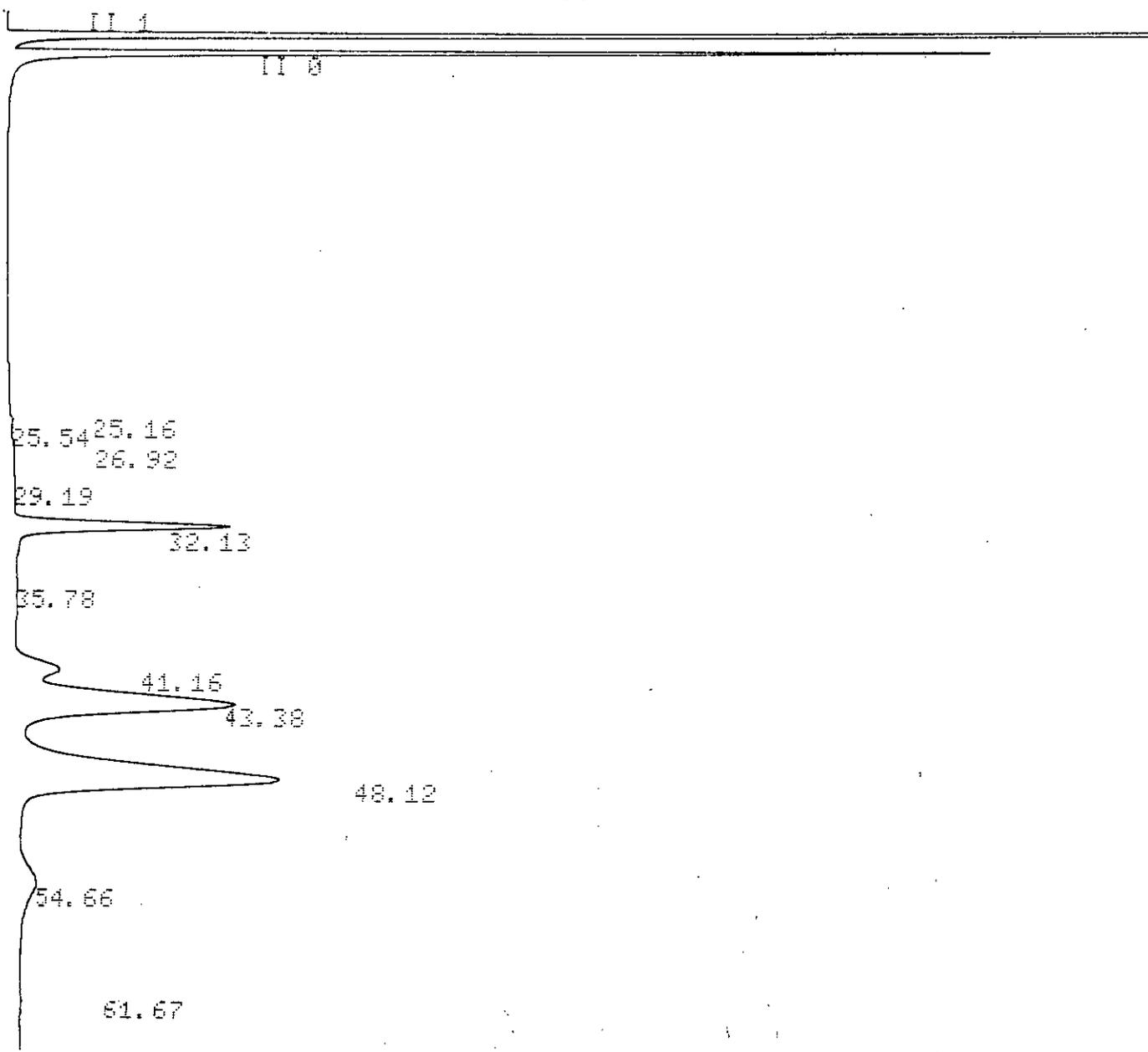


18/03/95 09:13:02 CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	Q.	RUN	INDEX
1.			1	1
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.029	22.95	464	02
2	0.076	25.16	1210	02
3	0.091	25.57	1448	02
4	0.111	26.98	1773	03
5	0.099	29.57	1579	02
6	0.2	29.89	3186	02
7	14.826	32.2	236146	03
8	0.068	35.85	1088	01
9	5.108	41.09	81359	02
10	31.755	43.27	505802	02
11	44.472	47.91	708357	08
12	3.164	54.79	50402	05
TOTAL	100.		1592814	

Hyd  
2

CHANNEL A INJECT 21/03/95 10:16:05



21/03/95 10:16:05 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 1. INDEX 1

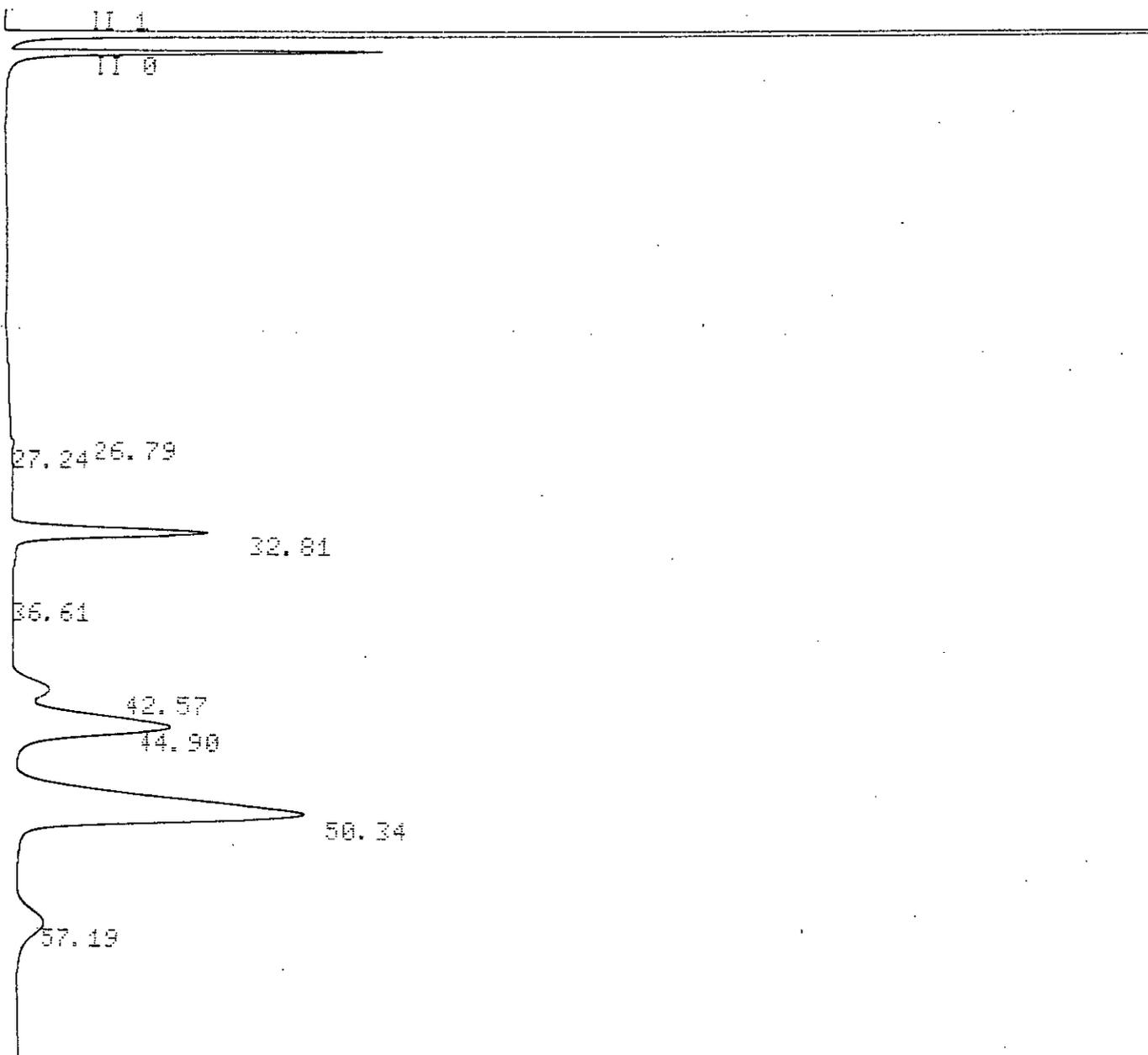
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.032	25.54	492	03
2	0.131	26.92	1993	01
3	0.068	29.19	1041	02
4	13.2	32.13	201345	03
5	0.093	35.78	1413	01
6	5.079	41.16	77478	02
7	31.761	43.38	484476	02
8	45.196	48.12	689403	03
9	4.171	54.66	63617	01
10	0.269	61.67	4099	01

TOTAL 100. 1525357

CHANNEL A

INJECT

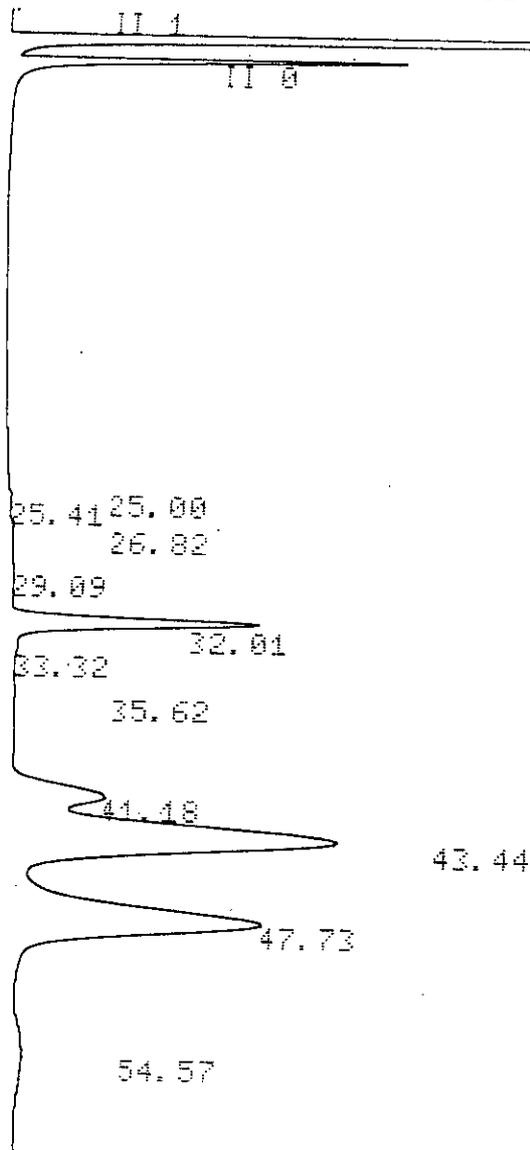
02:18:13



02:18:13

CH="A" PS=1

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	2	INDEX	2
PEAK#	AREA	RT	AREA	BC			
1	0.123	27.24	1859	03			
2	12.617	32.81	190123	01			
3	0.094	36.61	1415	01			
4	4.885	42.57	73609	02			
5	24.787	44.9	373514	02			
6	51.561	50.34	776978	03			
7	5.933	57.19	89412	01			
TOTAL	100.		1506910				



18/04/95 09:52:50

CH= "A" PS=

FILE	1.	METHOD	0.	RUN	1	INDEX	1
PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC			
1	0.032	25.41	517	03			
2	0.135	26.82	2186	01			
3	0.091	29.09	1464	02			
4	11.888	32.01	191897	08			
5	0.002	33.32	36	05			
6	0.212	35.62	3419	01			
7	9.017	41.18	145548	02			
8	41.941	43.44	677010	02			
9	34.537	47.73	557497	03			
10	2.145	54.57	34631	01			
TOTAL	100.		1614205				