

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT

**SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Thèse de Doctorat

Présenté par :

Mme Didouche Yasmina-Fadhéla

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

Filière : Science et ingénierie des matériaux

Option : Chimie de la matière et environnement

**TITRE : *VALORISATION D'UN DÉCHET
INDUSTRIEL***
IMPACT ÉCOLOGIQUE / ÉCONOMIQUE

Devant le jury composé de :

Mr	HAMMADI	Mohamed	Pr	UMBB	Président
Mme	TAZEROUTI	Ammel	Pr	USTHB	Examineur
Mr	LOUHAB	Karim	Pr	UMBB	Examineur
Mr	BOUNOUGHAZ	Moussa	MC-A	UMBB	Examineur
Mr	FEGGAS	Rachid	MC-A	ENC	Examineur
Mr	IDOUHAR	Madjid	MC-A	USTHB	Rapporteur

Année Universitaire 2012

Le travail entrepris porte sur l'étude d'un déchet industriel, représenté par les eaux de lavage (issues de la raffinerie d'huile végétale brute) et sa valorisation.

Une caractérisation portée sur les huiles végétales brutes de tournesol (matière de base) a fourni une bonne connaissance de leur caractère lubrifiant.

La récupération des eaux de lavage (EL) a été suivie par leur caractérisation et leur séparation a fait montre que la présence du savon et de l'huile neutre constituant une émulsion stable aux qualités d'agents de surface biodégradables.

Pour la valorisation des EL, nous avons opté pour leur utilisation en qualité de nourriture pour le tannage du cuir. Suite à des tests préliminaires encourageants à leur usage en qualité de lubrifiant fibrillaire, et ce, après rechromage, nous avons élaboré des formulations (à différents pourcentages) à base de nourriture commerciales associées aux eaux de lavage.

Ces formulations ont été soumises à des différents tests oléo-chimiques et ont donné des résultats satisfaisants.

Des tests physicomécaniques portés sur des essais formels sur le NAPPA à l'état de wet bleu (cuir tanné au chrome trivalent) ont été vérifiés et ont donné des résultats palpables pour les tanneurs.

Mots clés : Huile végétale, émulsion, tensioactifs, lubrifiants, nourriture du cuir.

The work is based on the study of an industrial waste; it is in fact water of washing from the crude vegetable oil refinery and its enhancement.

A study focused on the characterization of crude sunflower vegetable oils, has provided a good knowledge about the value being labeled lubricant.

The wash water recovery was followed by a characterization and separation of the components of the mixture. Showed a mixture of soap and neutral oil constituting a stable emulsion with the qualities of biodegradable surfactants.

For the recovery of wash water, we were interested in their use to supply tanning hides and leather. Preliminary tests have encouraged their use as lubricant fibrillar, and this after rechroming. Formulations based on these washings have been developed only in combination with commercial foods and this at different percentages. The different tests performed on the oleo-chemical use of these different formulations gave satisfactory results.

Physico-mechanical tests worn on formal testing, testing semi-industrial and industrial NAPPA the state of wet blue (chrome tanned leather trivalent) were tested and gave satisfactory results for tanners.

Key words: Vegetal oil, emulsion, surfactants, lubricants, food leather.

العمل المنجز يتمحور حول دراسة و تثمين نفايات صناعية، الناتج عن مصفات زيت نباتي خام . ان دراسة خصائص زيت عباد الشمس يسمح بالفهم افضل لطبيعته كمادة دهنية . استرجاع ماء الغسيل وفصله برهن على وجود صابون زيت دو معامل حموضة متعادل، يتشكل من مسحلب مستقر دو توتر سطحي وعضوي الانحلال . في ما يخص تثمين ماء الغسيل ، تمحور عملنا حول توظيفه حول معالجة ودبغ الجلد . كما ان النتائج التجريبية الاولى اثبتت امكانية استعماله كمادة تشحيم ليفية ، وهذا بعد معالجة الجلد بالكروم ثلاثي الكهروكاثودية باستعمال تشكيلات مختلفة التراكيز لمطعم تجاري وماء الغسيل . هذه التشكيلات خضعت لمختلف الاختبارات الكيوزيتية ، والتي اعطت نتائج مشجعة . الفيزيو ميكانيكية المنجزة على الجلد بعد الدبغ (état de wet blue) اعطت نتائج ملموسة واعدة . كلمات مفتاحية؛ زيت نباتي، مستحلب، توتر نشط، مشحم، اشباع الجلد .

En dépit des peines endurées le long de l'accomplissement de ce travail, sans l'aide du tout puissant mes efforts et non des moindres auraient été vains, tous mes louanges et mes repentissements lui seront insuffisants.

« Seule la volonté de Dieu compte. »

J'exprime mes sincères témoignages et mes vifs remerciements

***A Monsieur IDOUHAR Madjid,** Maître de conférences –A à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumerdes (l'USTHB), qui a bien voulu prendre en charge l'encadrement de ce travail pour l'intérêt porté au sujet. A tenu à son bon déroulement et aux peines déployées à son correctif. Pour sa patience, sa clémence et le soutien certain manifesté à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail, sincère gratitude et veuillez, agréer, monsieur l'expression de mes respectueux hommages.*

***A Monsieur HACHMI Messaoud,** Professeur à la faculté des sciences (FS) et membre du conseil scientifique à FS de l'UMBB qui à l'initial fût mon directeur de thèse. Veuillez, accepter, monsieur l'expression de mes respectueux hommages.*

***A Monsieur HAMMADI Mohamed,** Professeur à la faculté des sciences de l'ingénieur (FSI) de l'UMBB, et président du conseil scientifique à la FSI pour l'honneur accordé à l'examination de ce travail et pour avoir accepté sa présidence. Aussi, je dois ma toute reconnaissance aux membres du jury qui l'assistent à nommer :*

***MME TAZEROUTI Ammel,** Professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumerdes (l'USTHB), directrice du laboratoire de Chimie Organique et Appliquée et Responsable de l'équipe de recherche- Synthèse de nouveaux tensioactifs, et mise au point de nouvelles méthodes de synthèse de tensioactifs par voie chimique et photochimique. Votre accueil a été comme un enchantement, je ne saurais comment vous exprimer ma gratitude pour l'honneur accordé à l'examination de ce travail. Veuillez croire, madame à mes sentiments affectueux.*

***Mr LOUHAB Karim,** Professeur à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur(FSI) l'UMBB, et membre du conseil scientifique à la FSI pour l'honneur accordé à l'examination de ce travail.*

***Mr FAGGAS Rachid,** Maître de conférences –A à l'ENS KOUBA, pour l'honneur accordé à l'examination de ce travail.*

Mr BOUNOUGHAZ Moussa. , Maître de conférences -A et responsable de l'équipe de recherche-Electropolymérisation et corrosion au sein du laboratoire du traitement et mise en forme des polymères à la Faculté des Science de l'ingénieur (FSI) et membre du conseil scientifique de la FSI pour l'honneur accordé à l'examen de ce travail.

A tous, je leur témoigne ma profonde gratitude pour leur précieuse aide et aux griefs apportées qui seront d'un apport bénéfique que fructueux à ce travail.

A tous les laborantins exerçant au sein du laboratoire des tensioactifs, faculté des hydrocarbures, je leur témoigne ma gratitude où la partie cruciale de ce travail « La caractérisation des eaux de lavage » a été réalisée.

Aux personnel des différents laboratoires de la FSI-UMBB, ma reconnaissance à tout ceux qui ont prêté main forte à l'élaboration des analyses inhérentes à cette partie.

A Monsieur M. MEKARZIA, chef de département au sein de la SONAREM.

A Monsieur R.CHABONI, ingénieur de laboratoire au sein du Centre du textile et du cuir (CTC).

A Monsieur M.BELKHODJA, docteur au sein du Centre de Recherche et de Développement (CRD) qui m'a largement permis l'accès aux rhéomètres.

A Madame Badaoui Ratiba, directrice technique à la tannerie de ROUIBA pour son chaleureux accueil qui m'a été réservé, et au libre accès accordé au laboratoire de TAMEG ainsi qu'aux ateliers de productions

A M^{elle} A .LEKKAM, ingénieur pour avoir mis à ma disposition toute son expérience, et pour son soutien indéfectible qui m'a été voué, à la réalisation de la partie valorisation du déchet industriel (Les eaux de lavage) réalisée à la tannerie et mégisserie de Rouiba (TAMEG) pour tous les conseils avisés, et éclairages fructueux prodigués en la matière (le cuir).

A mes feux DIDOUCHE, qu'ils reposent en paix.

*« L'EAU EST UN ELEMENT DANGEREUX QUE L'ON MAI-
TRISE TRES MAL, MAIS QUE SERAIT LA VIE SANS EAU ? »*

Liste des abréviations :

ATP : Acide triphosphate

HVB: Huiles végétales brutes

HVBT : Huiles végétales brutes de tournesol

EL : Eaux de lavages

AG : Acide gras

AGL : Acide gras libre

AGPI : Acide gras polyinsaturés

PL : Phospholipide

DBO : Demande biologique en oxygène correspond à la quantité d'oxygène consommée à 20 °C et à l'obscurité pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques présentes dans l'eau. Il faut compter 21 jours pour mesurer une DBO.

DBO₅ : Demande biologique en oxygène incubé pendant cinq jours

DBO_{5ad2} : Demande biologique en oxygène correspond à la **DBO₅** du surnageant après décantation de l'échantillon pendant deux (2) heures.

DCO : Demande chimique en oxygène correspond à la consommation globale à chaud de l'oxygène du dichromate de potassium. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables.

DCO_{ad2} : Demande chimique en oxygène correspond à la DCO du surnageant après

décantation de l'échantillon pendant 2 heures.

MO : Matière organique

MES : Matière en suspension

NTU : Turbidité

CE : Communauté européenne

CCM : Chromatographie sur couche mince

CPG : Chromatographie en phase gaz

IR : Infrarouge

UV : Ultraviolet

CMC: Concentration micellaire critique

HBL : Balance Lipophile / Hydrophile.

IS: Indice de saponification

II: Indice d'iode

PI : Point isoélectrique

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
PARTIE. I.A. Environnement Marin et la Pollution Industrielle	4
I.A.1. POLLUTION INDUSTRIELLE.....	4
I.A.1.1.Paramètres de pollution	4
I.A.1.2.Demande Chimique en Oxygène	4
I.A.1.3.Demande Biologique en Oxygène	5
I.A.1.4. Matières Oxydables.....	5
I.A.1.5. Matières en Suspension	5
I.A.1.6. Nutriments	5
I.A.1.7.Matières inhibitrices	6
I.A.1.9.Graisses	6
I.A.1.10.Salinité.....	6
I.A.2.Les eaux résiduaires industrielles.....	6
I.A.3. Causes à effets des polluants.....	8
I.A.3.1.Matières en suspension minérales et organiques	8
I.A.3.2. Processus de contamination de la biosphère.....	8
I.A.4. Effets toxiques des polluants.....	8
I.A.4.1.Sels nutritifs	8
I.A.4.2.Métaux lourds	9
I.A.4.3. Matières organiques	9
I.A.5. Biodégradabilité des détergents.....	9
PARTIE I.B. Huiles Végétales Brutes et Raffinage.....	10
I.B.1 HUILES VEGETALES BRUTES.....	10
I.B.1.1.Composition des huiles végétales brutes.....	10
I.B.1.2. Triglycérides	11
I.B.1.3. Acides gras.....	11
I.B.1.4. Insaponifiables	11
I.B.2. Caractéristiques des huiles végétales brutes	12
I.B.2.1. Propriétés physicochimiques des huiles végétales brutes	12
I.B.2.2. Aspect des huiles végétales brutes	12
I.B.2.3. Etat naturel des huiles végétales brutes	13
I.B.2.4. Propriétés chimiques des huiles végétales brutes	13
I.B.2.5. Propriétés physiologiques des huiles végétales brutes.....	14
I.B.3. Application industrielle des huiles végétales brutes.....	14
I.B.4. Raffinage des huiles vegetales brutes	15
I.B.4.1.Eaux de lavage (EL)	17
I.B.4.2. Constitution des EL	18
I.B.4.3. Valorisation industrielle des EL.....	18
PARTIE I.C.Tensioactifs, Savons et Emulsion	19
I.C. 1.TENSIOACTIFS	19
I.C.1. 1.Classification des tensioactifs.....	20
I.C.2. Propriétés physiques des tensioactifs.....	20

I.C.2. 1.Concentration micellaire critique (CMC)	20
I.C.2.2. Tension superficielle	22
I.C.2.3. Méthodes de mesure de la tension superficielle	22
I.C.2.4. Balance Hydrophile Lipophile la HLB	23
I.C.3. Critères de choix des tensioactifs	23
I.C.4. Pouvoirs des tensioactifs	24
I.C.4.1. Pouvoir moussant	24
I.C.4.2. Pouvoir mouillant	25
I.C.4.3. Pouvoir dispersant	25
I.C.4.4. Pouvoir émulsionnant	25
I.C.4.5.Pouvoir bactéricide	26
I.C.6.1. Types du savon	27
I.C.6.2. Savon liquide	28
I.C.6.3. Propriétés physiques des savons liquides	28
I.C.6.4. Détergence du savon liquide	29
I. C.7. EMULSIONS.....	29
I.C.7.1.Aspect et types d'émulsions.....	30
I.C.7.2. Emulsifiants	32
I.C.7.3. Etat physique des émulsifiants : mésomorphisme	34
I.C.7.4. Rhéologie des émulsifiants	35
 PARTIE.I.D. Peaux et Cuir et Nourriture	 38
 I.D.1. PEAUX ET CUIR.....	 38
I.D.1.1. Matière première de l'industrie de cuir : La peau	38
I.D.1.2. Constitution histologique de la peau	38
I.D.2. Transformations de la peau en cuir.....	39
I.D.3. Variations physicochimiques de la peau.....	41
I.D.3.1.Point isoélectrique.....	41
I.D.3.2. Température de rétraction.....	42
I.D.4. Réactivité de la peau.....	42
I.D.4.1. Réactivité de la surface de la fibre avec les molécules de nourriture.....	42
I.D.4.2. Pouvoir d'absorption des émulsions des nourritures.....	43
I.D.4.3. Interaction peau nourriture	44
I.D.5. Matériels utilisés en industrie du cuir	45
I.D.6. Productions Algérienne de peaux brutes	46
I.D.7. Nourriture du cuir	46
I.D.7.1. Principes généraux de la nourriture du cuir	47
I.D.7.1.1. Modes d'incorporation	47
I.D.7.1.2. Élément de base d'une formule de nourriture : La matière grasse	47
I.D.8. NOURRITURE SYNTETIQUE DU CUIR	48
I.D.8.1. Transformations des matières grasses	48
I.D.8.2. Nourritures anioniques	48
I.D.8.3. Industrie du cuir	49
I.D.9.Emulsion de nourriture du cuir	49
I.D.9.1. Préparation d'une émulsion de nourriture	50
I.D.9.2. Microémulsions dans l'application de nourriture.....	50
I.D.9.3.Condition d'application des nourritures	50
I.D.9.4. Mécanisme de fixation des huiles de nourriture sur le collagène.....	52

CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTALE

PARTIE II.A. Etude de L'huile Végétale Brute de Tournesol	53
II.A.1. Determinatin des constantes physicochimiques de l'HVBT	53
II.A.2. Composition centésimale en acide gras de l'HVBT	53
II.A.3. Identification structurale de l'HVBT.....	54
II.A.4. Critères de qualité de l'HVBT	54
II .A. 5.Contaminants de l'HVBT	54
PARTIE II. B: Etude des Eaux de Lavage et Séparation	55
II.B.1. EAUX DE LAVAGE (EL)	55
II.B.1.1. Etude microbiologique des EL.....	55
II.B.1.2. Paramètres physicochimiques des EL	55
II.B.1.3. Chromatographie sur couche mince des EL	56
II.B.1.4. Spectrophotométrie infrarouge (IR) des EL	57
II.B.1.5. Spectrophotométrie ultraviolette (UV) des EL	57
II.B.1.6. Dosage des impuretés des EL	57
II.B.1.7. Propriétés rhéologiques des EL	57
II.B.1.8. Contaminants des EL	58
II.C.Séparation de Phase des EL	58
II.C.1 Protocole de séparation de phase des EL.....	58
II. D .1. PHASE HUILE	59
II.D.1.1. Evaluation quantitative de l'huile	59
II.D .1.2. Evaluation qualitative de l'huile	59
II .E. PHASE SAVON	60
II.E.1. Séchage la masse savon	60
II.E.1.1. Evaluation quantitative du savon	61
II.E.1 .2. Evaluation qualitative du savon	61
PARTIE.III.A. HUILE VEGETALE BRUTE DE TOURNESOL.....	63
III.A.1.1. Constantes physicochimiques l'HVBT	63
III.A.1.2. Composition centésimale en acide gras de l' HVBT	63
III.A.1.3. Analyse structurale de l'HVBT	64
-Spectrophotométrie infrarouge (IR) l'HVBT.....	64
-Spectrophotométrie ultra violette (UV) l'HVBT.....	65
III. A.1.4. Critères de qualité l'HVBT.....	66
III. A.1.5. Contaminants l'HVBT.....	67
III.A.2. Conclusion	67
PARTIE.III.B. LES EAUX DE LAVAGE ET SEPARATION	68
III.B.1. LES EAUX DE LAVAGE	68
III.B.1.1. Aspect physique des EL	68
III. B.1.2. Etude microbiologique des EL.....	68
III.B.1.3. Analyse physicochimique des EL	68
III.B.1.4. Chromatographie sur couche mince des EL.....	69

III.B.1.5. Spectrophotométrie infrarouge (IR) des EL	69
III.B.1.6. Spectrophotométrie ultraviolette (UV) des EL	70
III.B.1.7. Dosage des impuretés des EL	71
III.B.1.8. Propriétés rhéologiques des EL	71
III.B.1.9. Contaminants dans les EL	72
III.B.2.Conclusion.....	73
PARTIE.III. C. SEPARATION DE PHASES.....	74
III.D. PHASE HUILE EXTRAITE	74
III .D.1. Evaluation quantitative de l'huile.....	74
III.D.2. Evaluation qualitative de l'huile.....	75
III.D.2.Conclusion	78
III.E.PHASE SAVON EXTRAIT	79
III.E.1. Aspect physique du savon extrait.....	79
III.E.2. Evaluation quantitative du savon	79
III.E.3. Evaluation qualitative du savon.....	79
III.E.3.1. Spectrophotométrie infrarouge (IR) du savon	79
III.E.3.2. Caractéristiques structurales fondamentales du savon	80
III.D.3.3. Caractérisation du savon	83
III.D.3.4. Impuretés du savon	83
III.D.3.5 Caractéristiques physiques du savon	84
III.D.3. 6.Caractéristiques chimiques du savon.....	86
III.D.3.7. Etude rhéologique.....	86
III.D.3.8. Analyse élémentaire.....	86
III.D.4.Conclusion.....	87
PARTIE.IV. A .TANNERIE de TAMEG et LOCALISATION.....	88
IV.A.1. Localisation géographique de TAMEG	89
IV.A.2. Volet économique	89
IV.A.3. Production du cuir.....	91
PARTIE. IV. B.ESSAIS PILOTES.....	92
IV.B.1.Matériels et Méthodes.....	92
IV.B.1.1.Préparations de la peau	92
IV.B.1.2. Préparation des formulations de nourriture	92
IV.B.2.Résultats et Discussion	93
IV.2.1. Propriétés physicomécaniques des quatre formulations	93
IV.B.2.Conclusion	94
PARTIE .IV.C . PREPARATION et la CARACTERISATION des FORMULATIONS de NOURRITURE.....	95
IV.C.1.Matériels et Methodes	95
IV.C.1.1. Nourriture et les formulations de nourriture.....	95
IV .C.2.Résultats et Discussion.....	96
IV.C.2.1. Caractéristiques de la nourriture et des formulations de nourriture.....	96

IV.C.2.2. Caractéristiques de la nourriture (Derminol NLM)	96
IV.C.2.3. Caractéristiques des formulations de nourriture	96
IV.C.3.Conclusion.....	97
PARTIE.IV. D. MISE en ŒUVRE des FORMULATIONS	98
IV.D.1.Matériels et Méthodes	98
IV.D. 1 .1. Préparation des peaux	98
IV.D.1.2. Caractéristiques des produits.....	99
IV.D.1.3. Suivi du pH au cours de l’opération du retannage	99
IV.D.1.4. Propriétés physicomécaniques des échantillons nourris	100
IV.D.2.Résultats et Discussion.....	100
IV .D.2.1. Suivi du cours de l’opération du retannage.....	100
IV.D.2.2. Propriétés physicomécaniques des échantillons nourris	100
IV.D.3.Conclusion.....	102
PARTIE.IV. E. ESSAIS sans BAIN et avec BAIN	103
IV.E.1 Matériels et Méthodes.....	103
IV.E.2 Résultats et Discussion.....	103
IV.E.3.Conclusion	103
PARTIE.IV. F : ESSAI SEMI INDUSTRIEL.....	104
IV .F.1. Matériels et Méthodes.....	104
IV.F. 2. Résultats et Discussion	104
IV.F.3. Conclusion	105
PARTIE .IV.J . ESSAI INDUSTRIEL	106
IV.J.1. Matériels et Méthodes	106
Essai 1	106
Essai 2 :	106
IV.J.2. Résultats et Discussion	106
IV.J.3. Conclusion	106
PARTIE. IV.K : ESSAI sur la PEAU de CAPRIN	107
IV.K.I.Matériels et Méthodes.....	107
IV.K. 2 .Résultats et Discussion	108
IV.K.3.Conclusion	108
IV. K. 4 .Synthèse sur la valorisation.....	108
CONCLUSION GENERALE	110
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

Liste des figures

Figure 1. Opérations principales de raffinage chimique des huiles végétales brutes.....	16
Figure 2. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif	19
Figure 3. Formation de micelles.....	21
Figure 4. Méthode de NOUY de détermination de la CMC	22
Figure 5 Formation de la mousse	25
Figure 6. Pouvoir mouillant	25
Figure 7 Aspect des dispersions	31
Figure 8. Représentation schématique des agents tensioactifs d'une structure cristalline (a) à des mésophases lamellaires liquide cristalline fluide (b) et liquide – cristalline gel (c) (d'après Krog et Lauridsen, 1976).....	34
Figure 9. Fluide de BINGHAM et profil d'écoulement dans un tube cylindrique	36
Figure 10. Fluide NEWTONIEN	36
Figure 11. Structure de la peau	39
Figure 12. Organigramme illustre des étapes de traitement des peaux de cuirs	39
Figure 13 Réactivité de la surface de la fibre avec les molécules de nourriture.....	42
Figure 14. Fixation des molécules de nourriture sur la surface de la fibre.....	43
Figure 15. Représentation schématique d'une couche plurimoléculaire et couches moléculaires absorbées à la surface d'une fibre.....	44
Figure 16. Chromatogramme de l' HVBT.....	64
Figure 17.Spectrogramme la spectrophotométrie infrarouge (IR) l'HVBT	65
Figure 18. Spectrogramme la spectrophotométrie ultra violette (UV) de l'HVBT:	66
Figure 19. Etude microbiologique des EL.....	68
Figure 20. Chromatogramme CCM des eaux de lavage (EL)	69
Figure 21. Spectre IR des EL.....	70
Figure 22. Spectrogramme ultraviolet (UV) des eaux de lavage les EL	71
Figure 23. Chromatogramme de la CCM d'huile extraite.....	75
Figure 24. Spectrogramme ultra violet de l'huile extraite.....	77
Figure 25. Spectrogramme de l'huile végétale extraite.....	77
Figure 26. Spectrogramme infra rouge (IR) du savon.....	80
Figure 27. Caractéristiques structurales fondamentales du savon par diffractométrie X.....	81
Figure 28. Observation au microscope d'une pellicule de savon.....	82
Figure 29. Représentation de l'enchevêtrement des milieux système Eau /Laurate de potassium	83
Figure 30. Détermination de la CMC du savon extrait.....	85
Figure 31. Tannerie (TAMEG) Rouiba	89
Figure 32.Suivi du Ph au cours de l'opération du retannage	100

Liste des tableaux

Tableau 1 Eaux résiduelles dans le procédé de raffinage	7
Tableau 2. Teneur en acide gras <i>en %</i> des huiles végétales brutes (HBV) (<i>tournesol, colza, et soja</i>) [46].....	11
Tableau 3. Caractéristiques physiques et chimiques des huiles végétales brutes (<i>tournesol, colza, et soja</i>)	13
Tableau 4. Opérations principales du raffinage chimique et sous produits résultants	17
Tableau 5. Classification des agents de surface en fonction de leurs valeurs HLB.....	24
Tableau 6. Domaines d'application des tensioactifs	26
Tableau 7. Aspect des émulsions	30
Tableau 8 Valeur du HLB en fonction de l'aspect de la dispersion de l'émulsifiant dans l'eau.	31
Tableau 9. Emulsifiants et leur obtention	33
Tableau 10. Phase de dépôt et pénétration des corps gras et produits auxiliaires.....	45
Tableau 11: Principales utilisations des tensioactifs dans l'industrie du cuir.....	49
Tableau 12. Principales constantes physicochimiques de l'HVBT.....	63
Tableau 13. Composition centésimale en acide gras (AG) de l' HVBT	63
Tableau 14: Critères de qualité de l'HVBT	66
Tableau 15.Contaminants mg/kg de l'HVBT	67
Tableau 16. Analyse physicochimique des EL	68
Tableau 17. Principales impuretés des EL (%).....	71
Tableau 18. Paramètres rhéologiques des EL à 20°C.....	71
Tableau 19. Contaminants dans les EL mg/l	72
Tableau 20 .Variation des rapports de volume utilisés pour la séparation.	74
Tableau 21. Evaluation qualitative de l'huile	75
Tableau 22. Caractéristiques physiques de l'huile	76
Tableau 23. Etude de la structure de l'huile extraite.....	76
Tableau 24. Caractérisation du savon.....	83
Tableau 25. Dosage des impuretés du savon	83
Tableau 26. Caractéristiques physiques du savon.....	84
Tableau 27. valeurs tensions superficielles du savon.....	85
Tableau 28. Caractéristiques chimiques du savon	86
Tableau 29. Analyse rhéologique.....	86
Tableau 30. Analyse élémentaire mg/l	86
Tableau 31. Produits chimiques utilisés à la TAMEG Rouiba	90
Tableau 32. Inventaire des traiteurs de cuir en Algérie.....	91
Tableau 33. . Propriétés physicomécaniques des quatre essais.....	93
Tableau 34: Appréciations des propriétés physicomécaniques des quatre essais.....	94
Tableau 35. Appréciations au toucher des quatre essais.....	94
Tableau 36.Types de formulation de nourriture.....	95
Tableau 37.Caractéristiques de l'huile de Derminol NLM.....	96
Tableau 38. Caractéristiques des Formulations (F1, F2, F3et F4) de Nourriture	97
Tableau 39. Poids des coupons (g).....	98
Tableau 40. Valeur du pH au cours de l'opération du retannage.....	100
Tableau 41. Résistance à la déchirure Kg F/mm ²	101
Tableau 42. Résistance à la traction Kg F/mm ²	101
Tableau 43. Résistance au point de couture Kg F/mm ²	101
Tableau 44. Résistance à allongement (%).....	102
Tableau 45.Appréciations au toucher des quatre essais	102

Tableau 46. Essai avec 6% EL sans bain.....	103
Tableau 47.Essai avec bain de nourriture 100% EL +6% EL.....	103
Tableau 48. Résultats d’analyses de l’essai semi industriel	104
Tableau 49.Résultats de l’essai 1	106
Tableau 50. Résultats de l’essai 2	106
Tableau 51. Protocole pour la fabrication des peaux de caprin	107
Tableau 52. Résultats des tests sur la peau de caprin.....	108

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les problèmes posés par les ressources en eaux et leur pollution sont d'actualité.

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau qui possède un ensemble de propriétés physiques et chimiques, elle peut devenir solvant, fluide thermique ou tout simplement un liquide facile à manipuler.

Pour l'industrie, avec l'industrialisation l'eau est devenu un critère important; une matière première comme les autres. Il doit tenir compte de son coût pour établir ses reviens. L'augmentation continue des besoins en eau, dans la grande majorité des techniques de fabrications industrielles, conduit à faire face à un certain nombre de contraintes liées à cette consommation d'eau.

Les problèmes environnementaux de l'industrie sont généralement dûs à la pollution de l'eau, de l'air, du sol, et aux déchets.

Les industries Algériennes et particulièrement celles des corps gras sont consommatrices de grandes quantités d'eaux et sont souvent implantées à proximité de la mer, où elles déversent divers effluents dont les compositions varient en fonction des procédés utilisés et donc des produits fabriqués.

En Algérie, l'industrie des corps gras nécessite un débit important d'eau qui après usage constitue des eaux résiduaires industrielles des corps gras directement déversées sur les côtes Algériennes via les égouts.

Il faut souligner, en outre, que les eaux résiduaires industrielles contiennent parfois des produits de valeurs insoupçonnés et que leur récupération doit être envisagée pour la vente à l'extérieur telles quelles ou sous une forme plus ou moins élaborée.

Une telle valorisation peut permettre de réduire la charge financière résultante de l'épuration des eaux résiduaires, et contribuer ainsi à la préservation de la nature et parfois même de réaliser des produits lucratifs surtout que la valorisation des déchets a pris des dimensions nouvelles, ces dernières décennies.

L'utilisation des effluents et des déchets doit faire l'objet d'une information officielle qui aboutira à la création de labels environnementaux des entreprises pour la protection de la nature. Ce qui doit représenter le leitmotiv de toute société de production apte à prendre en charge ses déchets, toute démarche contraire l'expose inéluctablement à son extinction certaine.

L'origine végétale et la structure chimique des produits de la lipochimie et ses dérivés présentent de réels atouts en ce qui concerne leur innocuité vis à vis de l'homme et de son

environnement. Effectivement, contrairement à leurs homologues d'origine minérale, ces produits sont biodégradables, non toxiques et renouvelables [1].

Le potentiel qu'offrent les ressources végétales et leurs dérivés dans les solvants n'a peut-être pas été exploré convenablement. En tout cas, il fait l'objet de peu de publications d'un bilan positif pour les lubrifiants d'origine naturelle [2].

En fait, il est possible de formuler ces produits avec des tensioactifs ou des solvants d'autres origines pour leur conférer de nouvelles propriétés [3-9]. Néanmoins, les biotechnologies sont rarement compétitives si l'étude économique ne prend pas compte des facteurs tels que : le prix de revient aussi critère important que l'impact sur l'environnement ou la valorisation des sous produits de l'agro industrie [10].

Pour leur biodégradabilité, leur abondance et leur disponibilité un nouveau regard doit être porté sur ces sous-produits de la lipochimie qui constituent des « gisements verts », une biomasse, insuffisamment exploitée malheureusement, et parfois même occultée de nos jours. Alors qu'anciennement, il a été déjà accompli d'intéressantes recherches sur la valorisation rationnelle des sous-produits des corps gras alimentaires et sur la possibilité de s'en servir en tant que matière première pour la fabrication de produits lubrifiants [11].

Pour des raisons économiques qu'écologiques, notre stratégie consiste à récupérer un déchet d'une raffinerie des corps gras d'Algérie représenté par des eaux de lavage (EL) issues du raffinage classique des huiles végétales brutes (HVB). Au stade de la neutralisation, où il y a élimination des acides gras libres (AGL) sous forme de savon, les EL communément connues sous le nom d'eaux savonneuses et procéder à leur étude en vue de leur valorisation.

Le travail entrepris est d'un double intérêt, économique et environnemental ; une voie prometteuse possible de valorisation concernant les biolubrifiants, visant à réduire les rejets dans la nature par une réduction tangible de la pollution atteignant des proportions alarmantes à l'heure actuelle, tel qu'il a été souligné lors de la conférence de Kyoto, en 1997 [12].

Les EL se présentent sous forme d'une émulsion savonneuse, aux propriétés rhéologiques particulières, qui trouvent des applications dans beaucoup de domaines où les performances des lubrifiants hydrosolubles sont insuffisantes notamment dans l'industrie du cuir [13- 15].

Pour notre étude nous passerons en revue l'aspect environnement marin et pollution et les eaux industrielles. Pour mieux comprendre l'origine des EL, nous parlerons des huiles végétales brutes (HVB) (matières de base) et leur raffinage situant l'obtention des EL. Dans la continuité, nous décrirons les composés tensioactifs, les savons et les émulsions.

Concernons la valorisation nous donnerons un aperçu sur les peaux et cuir (support de nourriture) et leur nourriture. Nous terminerons par une conclusion générale

PARTIE. I.A. Environnement Marin et la Pollution Industrielle

Les côtes sont depuis toujours le lieu privilégié d'installation des ports, et des activités industrielles en l'occurrence celles des raffineries algériennes des corps gras. Notre littoral est donc le réceptacle final de considérables rejets permanents d'eaux résiduaires générées par ces raffineries. Avec toute leur charge minérale et organique, elles constituent une matière polluante de l'environnement marin. On peut donc s'attendre à ce que ces apports, en quantités toujours croissantes, perturbent notablement la flore et la faune marine en modifiant les caractéristiques physiques et chimiques du milieu marin [16-17].

I.A.1. Pollution industrielle

C'est une introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine, à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels ; une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier : Directive Européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000. La contamination atteint un niveau seuil où elle produit des dommages, des déséquilibres ou des effets nocifs et interfèrent avec le bien-être des organismes vivants [18].

I.A.1.1.Paramètres de pollution

Les critères d'évaluation de la pollution sont définis par les paramètres, tels que :

- L'oxygène dissous
- La minéralisation
- Le pH (acidité, basicité)
- Les graisses
- La salinité

I.A.1.2.Demande Chimique en Oxygène

- La **DCO** (demande chimique en oxygène) correspond à la consommation globale à chaud de l'oxygène du dichromate de potassium. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables.

- La **DCO_{ad2}** correspond à la DCO du surnageant après décantation de l'échantillon pendant 2 heures (méthode normalisée NF T 90 101) [19-22].

I.A.1.3.Demande Biologique en Oxygène

- La **DBO** (demande biologique en oxygène) correspond à la quantité d'oxygène consommée à 20 °C et à l'obscurité pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques présentes dans l'eau. Il faut compter 21 jours pour mesurer une DBO.

Cependant, on utilise par convention la **DBO₅** (soit 5 jours d'incubation. Cette **DBO₅** représente la pollution organique carbonée rapidement biodégradable.

- La **DBO_{5ad2}** correspond à la **DBO₅** du surnageant après décantation de l'échantillon pendant deux (2) heures (méthode normalisée NF T 90 103) [19-22].

I.A.1.4. Matières Oxydables

Le paramètre **MO** (matières oxydables), conventionnellement utilisé par les agences de l'eau pour le calcul des redevances «Pollution», est déterminé selon la formule suivante :

$$MO = (DCO_{ad2} + 2DBO_{5\ ad2})/3$$

Les matières oxydables sont à l'origine de la consommation de l'oxygène de l'eau du milieu du rejet et donc d'une raréfaction de cette ressource, pouvant conduire à une asphyxie du monde aquatique, et notamment, des poissons [19-22].

I.A.1.5. Matières en Suspension

Les **MES** ou matières en suspension caractérisent la fraction non dissoute. Elles englobent tous les éléments en suspension dans l'eau dont la taille permet leur rétention sur un filtre de porosité donnée. Les MES réduisent la luminosité des cours d'eau et limitent de ce fait l'activité biologique. Elles peuvent également nuire à la faune piscicole en se déposant sur les branchies. Présentes en grandes quantités, elles occasionnent des dépôts intempestifs (méthode normalisée NF T EN 872) [19-22].

I.A.1.6. Nutriments

Le phosphore total couvre l'ensemble des formes phosphorées présentes dans l'eau (phosphates, polyphosphates et organophosphates).

Les nutriments participent notamment aux phénomènes d'eutrophisation ils présentent un risque de pollution ; à dose élevée, les nitrates constituent un risque pour la santé humaine (méthode normalisée NF T 90 023) [19-22].

I.A.1.7.Matières inhibitrices

Les matières inhibitrices représentent la toxicité immédiate d'un effluent par mesure de l'inhibition de la mobilité d'un crustacé cladocère, la *Daphniamagna-straus* (méthode normalisée NF T 90 301) [19-22]

I.A.1.8. pH

Ce paramètre évalue l'acidité ou la basicité d'un effluent. Une variation du pH peut induire des modifications d'équilibres physicochimiques dans les milieux naturels et avoir une influence néfaste sur la vie piscicole. Un pH mal contrôlé peut également être à l'origine des phénomènes de corrosion dans les ouvrages de traitement ou dans les conduites des effluents (méthode normalisée NF T 90 008) [19-22].

I.A.1.9.Graisses

Les graisses peuvent être mesurées soit par extraction au chloroforme (SEC – substances extractibles au chloroforme), soit par extraction à l'hexane (SEH – substances extractibles à l'hexane). Outre les dépôts fermentescibles, et donc fortement odorants, qui peuvent se former sur les conduites ou dans les postes de revêtement, les graisses peuvent être la cause d'une dégradation des ouvrages (acides gras) et d'une réduction des rendements épuratoires [19-22].

I.A.1.10.Salinité

Une concentration forte des sels peut être à l'origine de perturbations importantes du fonctionnement des ouvrages d'épuration (bactéries sensibles aux variations de salinité) (méthode normalisée NF T 90 111.) [19-22].

I.A.2.Les eaux résiduaires industrielles

Selon leur origine, les eaux résiduaires sont classées en trois catégories:

- Les eaux résiduaires à caractère minéral dominant
- Les eaux résiduaires à caractère organique dominant
- les eaux résiduaires à caractère mixte [19-35].

Les eaux résiduaires à caractère mixte provenant des industries de raffinage des huiles alimentaires appelées eaux de lavage présentent des charges aussi bien minérales qu'organiques. Ce sont des eaux qui contiennent un ou plusieurs constituants plus ou moins biodégradables [19-35]. Les eaux résiduaires industrielles peuvent être sources de pollution industrielle

Les industries des corps gras nécessitent d'énormes quantités d'eau (3800m³ pour 100t d'huile à traitée) et induisent des eaux résiduaires provenant de différentes étapes du procédé. Les eaux résiduaires des corps gras se présentent généralement sous l'aspect d'une émulsion et contiennent des particules de graisse, de savon, de protéines et d'autres substances.

Les sources principales de production d'eaux résiduelles du raffinage des huiles sont récapitulées dans le tableau 1 [37-41].

Tableau 1 Eaux résiduelles dans le procédé de raffinage

Étape	Composition de l'eau résiduaire correspondante.
Pâtes de neutralisations (PN)	Les PN sont généralement diluées à l'eau pour faciliter leur écoulement : sont chargées de savon de mucilages (phospholipides, protéines), acides et phosphates.
Lavage des huiles végétales	Les eaux de lavage ou savonneuse: sont chargées de savon, d'huile neutre (HN), de phospholipides(PL), de traces de métaux, de soude et de sel.
Désodorisation des huiles végétales	Les eaux de désodorisation: sont chargées de matières grasses, de stérols, de produits plus ou moins volatils, aldéhydes et cétones.
Les eaux de décoloration	Les eaux de décoloration sont chargées de pigments contenus dans huile, de traces de savon et d'autres impuretés.

Les effluents de chaque atelier sont évacués séparément dans des regards, puis se rejoignent au niveau de collecteur central avant d'arriver à la mer. Parmi les quatre effluents, les EL constituent la part essentielle.

I.A.3. Causes à effets des polluants

Les effluents sont à l'origine d'importants apports de matières organiques et minérales, d'azote, de phosphore et dans une moindre mesure, de métaux, de pesticides, de composés industriels tels que les biphényles polychlorés (PCB) et d'autres substances synthétiques dont on connaît encore mal les effets [16].

I.A.3.1. Matières en suspension minérales et organiques

Les rejets urbains, conduisent à des envasements lointains par transport et étalement des particules fines par les courants.

Dans les horizons les plus superficiels, les actions hydrodynamiques tendent vers un retour aux conditions initiales par élimination progressive de ces particules fines, mais une tendance à l'envasement persiste dès que l'hydrodynamisme est réduit. La diminution de l'énergie lumineuse atteignant le fond aura pour conséquence une réduction de la production primaire. L'accumulation des matières minérales et organiques sur le fond est dangereuse pour les organismes puisque il y a colmatage du sédiment et consommation d'oxygène, lors de l'oxydation des matières organiques [16].

I.A.3.2. Processus de contamination de la biosphère

Il est difficile, voire impossible, de distinguer l'étude des effets d'un polluant sur les populations de ceux concernant l'écosystème tout entier.

La difficulté d'évaluer les effets potentiels de toute perturbation du milieu naturel provient de ce que son action se manifeste simultanément à de nombreux niveaux d'organisation ainsi qu'à une multitude d'échelles spatiales et temporelles [16].

I.A.4. Effets toxiques des polluants

Le polluant devient toxique dès lors que le seuil dit efficace de bioaccumulation est atteint [16].

I.A.4.1. Sels nutritifs

L'excès important que certains composés azotés (nitrite, ammoniac) peuvent présenter une toxicité pour les formes supérieures de vie aquatique telles que les poissons. Les éléments nutritifs en excès peuvent enrichir le milieu au point d'engendrer d'importantes poussées algales c'est le phénomène d'eutrophisation [16].

I.A.4.2.Métaux lourds

Les polluants rejetés, sous des formes assez facilement assimilables par la faune ou la flore, sont pour la plupart, caractérisés par une toxicité aiguë et élevée et par des effets cumulatifs importants (directement ou au long des chaînes alimentaires) [23-30].

I.A.4.3. Matières organiques

Ces polluants organiques s'accumulent dans les tissus graisseux des animaux et sont ainsi transférés d'un niveau du foie [16].

Les produits organiques retrouvés dans l'eau extrêmement diversifiés, peuvent être en suspension, en solution ou former une phase différente (les huiles par exemple) [23].

La présence de matières organiques dans les eaux résiduaires représente la principale forme de pollution pour l'environnement aquatique.

Cependant ces polluants peuvent être regroupés en famille tels les détergents (anionique par exemple), les hydrocarbures, les composés phénols et organo-halogénés. On se restreint aux détergents du point de vue rejet des eaux industrielles de l'agroalimentaire [24].

Détergents. L'action de ces tensioactifs sur les organismes marins peut être nuisible même à des concentrations très faibles [25].

Chez les poissons, des conséquences apparaîtraient dès que la teneur des eaux dépasse 3mg/l et chez certaines espèces de 12 mg/l

Les recherches n'ont pas révélé d'actions nocives apparentes des détergents absorbés à petites doses, pendant plusieurs mois. Cependant, on considère que les recherches restent à poursuivre sur la toxicité des produits de la dégradation biologique des détergents [33].

I.A.5. Biodégradabilité des détergents

Dans certains milieux aquatiques, on peut affirmer que le problème des détergents est un problème résolu car les produits vendus doivent être biodégradables à 80 %. Dans le domaine marin, les auteurs ignorent si les bactéries responsables de l'oxydation des chaînes aliphatiques ou des noyaux benzéniques qui se trouvent dans des conditions aussi favorables dans le milieu marin que dans les stations d'épurations appropriées.

PARTIE I.B. Huiles Végétales Brutes et Raffinage

I.B.1 HUILES VEGETALES BRUTES

Dans ce qui suit nous passerons en revue une étude sur les huiles végétales brutes les plus courantes. Les huiles végétales brutes sont des huiles extraites des graines oléagineuses par des solvants organiques. Les plus exploitées sont le tournesol, le colza et le soja. Outre leur consommation comme l'huile de table, les huiles végétales et leurs dérivés trouvent une large application en qualité d'agents de surface industrielle [1].

Selon ONIDOL (Organisation française interprofessionnelle des oléagineux), l'utilisation des huiles végétales brutes et leurs dérivés (Cas des EL) seront doublés vers 2012 ; surtout à des besoins techniques en qualité de solvant et de lubrifiant sont très utilisés dans certains secteurs industriels tels que la métallurgie, le pétrole, le textile, et le cuir... Ces produits biodégradables permettent de diminuer la toxicité vis à vis de l'utilisateur et l'environnement [42].

Par leurs importances industrielles, les huiles végétales brutes (HVB) ont donné lieu à de nombreux travaux [43-50], font actuellement l'objet d'un intérêt marqué en science végétale ; aussi le développement des biotechnologies devait élargir la versatilité des produits issus de la biomasse : maîtrise de la longueur des chaînes d'acides gras [51-55].

C'est dans cet esprit que nous avons cadré cette partie de notre travail qui portera donc sur l'étude de la caractérisation de l'une des trois (03) types de l'huile de tournesol, de soja et de colza qui après leurs raffinage mélangées ou à part sont les matières premières génératrices de notre déchet (les EL) à valoriser.

I.B.1.1.Composition des huiles végétales brutes

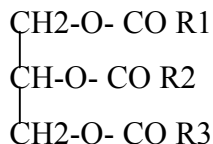
Les huiles végétales ne sont pas seulement constituées de mélanges d'acides gras, mais sont constituées en masse de :

- 97 à 99 % de triglycérides formés à partir d'acides gras et de glycérol qui constituent les lipides simples.
- 1 à 2 % de phospholipides qui constituent les lipides complexes ;
- 0,5 à 1 % de cires, de vitamines, de stérols, hydrocarbures, de carotènes, de caroténoïdes, de colorants, de minéraux, et d'eaux qui constituent les insaponifiables.

Les acides gras sont les composants pondéralement majoritaires, les phospholipides et les insaponifiables les composants minoritaires [56].

I.B.1.2. Triglycérides

Les triglycérides se présentent sous la combinaison d'une molécule de glycérol et de trois molécules d'acides gras :



Où : R₁, R₂ et R₃ sont des radicaux d'acides gras saturés et non saturés, dont les acides polyinsaturés à longue chaînes sont répartis sur les liaisons esters externes un (1) et trois (3)

I.B.1.3. Acides gras

Un acide gras comporte un groupement carboxylique, ou fonction acide et une chaîne hydrocarbonée, cette partie de la molécule différencie les acides gras, dont on connaît plus d'une centaine représentant le règne végétale [46].

Les teneurs en pourcentage des acides gras des huiles végétales sont portées dans le tableau2

Tableau 2. Teneur en acide gras en % des huiles végétales brutes (HBV) (tournesol, colza, et soja) [46].

Huiles	Teneur en acide gras (%)									
	< 12	12 :0	14 :0	16 :0	18 :0	18 :1	18 :2	18 :3	20 :0	>20
Huile de soja	—	—	—	8.0-2.6	2.4-4.3	20.0-25.0	51.7-57.6	5.5-9.6	<0.3	<0.5
Huile de tournesol	—	—	—	5.5-6.7	3.8-5.9	55.4-25.1	62.0-0.5	< 0.3	0.3-	1.0-1.5
Huile de colza	—	—	—	4.5-6.4	1.0-2.0	55.2-61.9	19.0-	7.8_10	—	0.7-1.5

I.B.1.4. Insaponifiables

Les HBV renferment certains composés naturels qui ne sont pas saponifiables ; qui sont peu solubles dans l'eau mais solubles dans des solvants comme : éther diéthylique, hexane heptane chloroforme tétrachlorure de carbone,...) [56] il s'agit :

Des hydrocarbures. Ce sont des paraffines de 11 à 35 atomes de carbone qui se trouvent à l'état de traces dans les huiles. Certaines huiles contiennent des quantités notables de scalène, hydrocarbure tri terpénique à six doubles liaisons conjuguées.

Des pigments (colorants). Sont essentiellement le carotène, les caroténoides et les chlorophylles

Des stérols. Ce sont des composés cycliques qui se trouvent en faible quantité dans huiles. Ce sont des molécules complexes comportant une fonction alcool. Il se trouve à l'état libre ou estérifié par un acide gras. Plus de d'une centaine de stérols sont connus parmi ceux-ci citons le cholestérol, les ergostérols et les tocophérols.

Des vitamines. Les HBV sont riches en vitamines liposoluble et hydrosolubles qui par dépôt sont éliminés lors du raffinage [65].

- Les vitamines liposolubles : Il s'agit des vitamines A, D, E et K

- Les vitamines hydrosolubles : Il s'agit des vitamines C, la gamme de la vitamine B : (B1 à B12) [30].

Des composés métalliques. Les métaux existent naturellement dans la plupart des corps gras. Les plus gênants sont le fer et le cuivre, se trouvent à l'état de traces, ce sont des puissants catalyseurs d'oxydation [47].

Des cires. Ce sont des esters d'acides gras (20 -28 C) et l'alcool à longues chaînes. (20 -30 C), présentes naturellement dans les huiles [56].

I.B.2. Caractéristiques des huiles végétales brutes

Les caractéristiques des HBV sont directement liées à leurs propriétés physiques, leur comportement chimique ainsi que leurs propriétés physiologiques. C'est la structure glycérique qui définit les propriétés physiques, chimiques et physiologiques des corps gras [63-65].

I.B.2.1. Propriétés physicochimiques des huiles végétales brutes

I.B.2.2. Aspect des huiles végétales brutes

Les corps gras à température ambiante se trouvent l'état solide ou liquide et cela dépend du nombre de carbones et du degré d'insaturation qu'ils contiennent.

Ils sont solubles dans le benzène, le chloroforme, l'alcool, l'hexane et insolubles dans l'eau. Leur point de fusion dépend de leur composition en acides gras [63].

I.B.2.3. Etat naturel des huiles végétales brutes

La densité, l'indice de réfraction, la viscosité, indice d'iode et l'indice de saponification représentent les paramètres les plus importants des HVB qui permettent leur classement selon le degré de siccativité :

- Les huiles siccatives : l'huile de tournesol
- Les huiles semi siccatifs : l'huile de colza, et l'huile de soja [54].

Les paramètres sont

Densité (D_{20}) selon la norme AFNOR NFT 60-214, est fonction de l'insaturation et l'état d'oxydation ou de polymérisation des huiles.

Indice de réfraction (n_{20}) selon la norme AFNOR NFT 60-212, est lié à l'insaturation, à l'acidité libre, à l'oxydation et à la polymérisation.

Viscosité (V_{20}) selon la norme AFNOR NFT 60- 100, est liée à la structure de l'acide gras et en particulier à la longueur des chaînes et à leurs insaturations.

Indice d'iode (II) selon la norme AFNOR NFT 60303, c'est le nombre de gramme qui constitue l'iode fixé pour 100g de corps gras, il constitue l'indice le plus révélateur de l'insaturation.

Indice de saponification (IS) selon la norme AFNOR NFT 60206, c'est la quantité de potasse exprimée en mg nécessaire pour saponifier un (1) g de corps gras voir tableau 3 [61].

Tableau 3. Caractéristiques physiques et chimiques des huiles végétales brutes (tournesol, colza, et soja)

Paramètres	Type d'huile		
	L'huile de Tournesol	L'huile de Colza	L'huile de Soja
D_{20}	0.920-0.925	0.910-0.916	0.921-0.924
n_D^{20}	51-57	86-97	53-58
V_{20}	1.474-1.476	1.472-1.473	1.472-1.477
II	120-134	100-106	125-128
IS	188-193	170-175	188-195

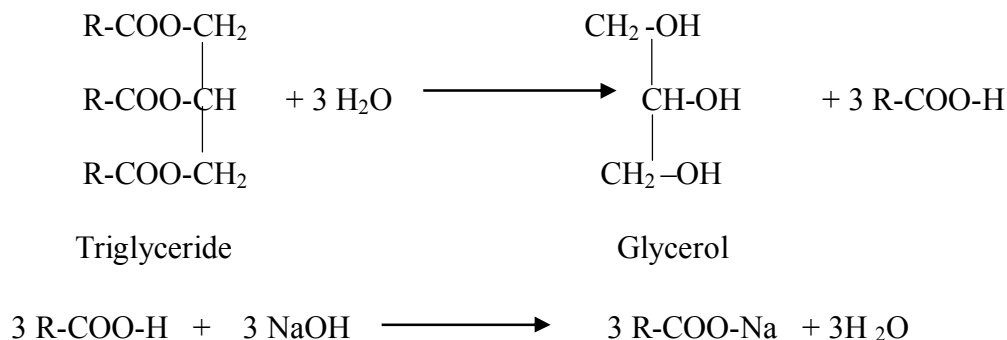
I.B.A.2.4. Propriétés chimiques des huiles végétales brutes

Les propriétés chimiques des HVB portent pour l'essentiel sur les propriétés du groupe carboxyle ; concernant notre cas, il s'agira de la saponification [62].

La réaction de saponification des triglycérides se fait en deux étapes :

La première est une réaction d'hydrolyse qui donne des acides et de la glycérine.

La seconde est une réaction de neutralisation qui donne le savon formé par un alcali des acides gras.



I.B.2.5. Propriétés physiologiques des huiles végétales brutes

L'intérêt certain des HVB dépasse aujourd'hui le simple aspect nutritionnel. Il concerne aussi leur vocation thérapeutique et préventive sur des pathologies à plus d'un titre. Pour notre part, on évoquera les acides gras qui rentrent dans la structure membranaire et extra - intracellulaires auxquelles elles donnent souplesse et perméabilité en qualité de nourriture du cuir. Il s'agira pour l'essentiel des:

- Acides gras saturés longs (C_{18} :) a une vocation structurale du derme (Le cuir);
- Acides gras essentiels (A.G.E) encore appelés vitamine F, confèrent l'aspect la souplesse et perméabilité du cuir [60].

I.B.3. Application industrielle des huiles végétales brutes

Les HVB ont des débouchées non alimentaires significatifs $2,6.10^6$ t, notamment les produits de la lubrification, des tensioactifs, des solvants, des supports d'impression, du traitement et de la protection de surface, des matériaux de conditionnement, de stockage, des matériaux constructions pour les routes, aussi utilisés pour alimentation du bétail, l'emploi d'un surfactant dans le raffinage du naphthalène et le forage des puits de pétrole [43-46, 51-57].

Loin de se limiter aux biocarburants, Desmarescaux (Situation et perspective de développement des productions agricoles à usage non alimentaire, Rapport de l'Ademe, 1998) a identifié et recommande les priorités de développement dans les axes de la lubrification, des tensioactifs, et des solvants [55] :

Lubrifiants, outre, leur usage dans les fluides hydrauliques, sur divers facettes mécaniques, sont aussi les huiles d'ensimages pour le textile et lubrifiant pour l'industrie du cuir [43,55].

Abondance en AGPI (à vocation structurales), ils donnent aux membranes souplesse et perméabilité dans les HVB, laissent pour notre part, à les privilégier à donner souplesse au cuir au stade de sa nourriture [56].

Agrosolvants inoffensifs et performants, à usage multiple en l'occurrence la fabrication de peinture, vernis, etc

Tensioactifs, biomolécules aux pouvoirs étendus (effets émulsifiants, mouillants ou détergents) favorisent le mélange des corps biocompatibles [55], cas de notre matrice de travail : les EL.

I.B.4. Raffinage des huiles végétales brutes

Toutes les huiles végétales brutes contiennent des non-glycérides, connus sous le terme d'impuretés. Parmi ces dernières, on peut citer les AGL, les stérols, les hydrates de carbone, les matières mucilagineuses, les produits odorants et les matières colorantes. Pour un usage alimentaire exigé par le Codex Alimentarius, les huiles végétales doivent être soumises à un raffinage [66].

Le raffinage s'effectue selon deux modes :

- Raffinage physique.
- Raffinage chimique.

On parlera du raffinage chimique qui est le procédé le plus utilisé industriellement pour des raisons importantes. Bien que présentant des inconvénients non négligeables tels que le coût élevé de la technique mise en œuvre de l'émission d'effluents très polluants, le raffinage chimique permet de raffiner les corps gras même s'ils ont subi un début de dégradation [62].

Pour les huiles végétales brutes, la bonne élimination des phospholipides et des composés métalliques n'est pas une garantie absolue de qualité satisfaisante du produit fini dans le cas du raffinage physique à l'opposé de la neutralisation alcaline. C'est pourquoi, le procédé chimique est un processus très efficace au plan de la qualité. Surtout dans le cas des huiles brutes de tournesol, de colza, et de soja [62].

En effet, la soude élimine non seulement les phospholipides (PL) et les acides gras libres (AGL), mais également une foule de constituants secondaires (traces métalliques et produits de dégradation en particulier), ce qui facilite les opérations ultérieures (décoloration et désodorisation). Les opérations principales de raffinage chimique des huiles végétales brutes sont les suivantes [62] :

Démucilagination : c'est l'élimination des mucilages (phosphatides, glycolipides, et composés protidiques) par action de l'acide phosphorique [65- 67].

Neutralisation .Consiste à l'élimination des acides gras libres (AGL), sous forme de savon par les solutions alcalines [67].

Lavage. S'effectue à l'eau décalcifiée où il y a entraînement de savon, de PL, d'huile neutre et des traces de métaux qui constituent les EL [67].

Décoloration. Est l'élimination des produits colorants et des pigments par voie physique uniquement [67].

Désodorisation. Consiste à éliminer des produits odorants et volatils par voie physique sous pression réduite [65-67].

Le schéma suivant illustre les opérations principales du raffinage chimique voir figure 1:

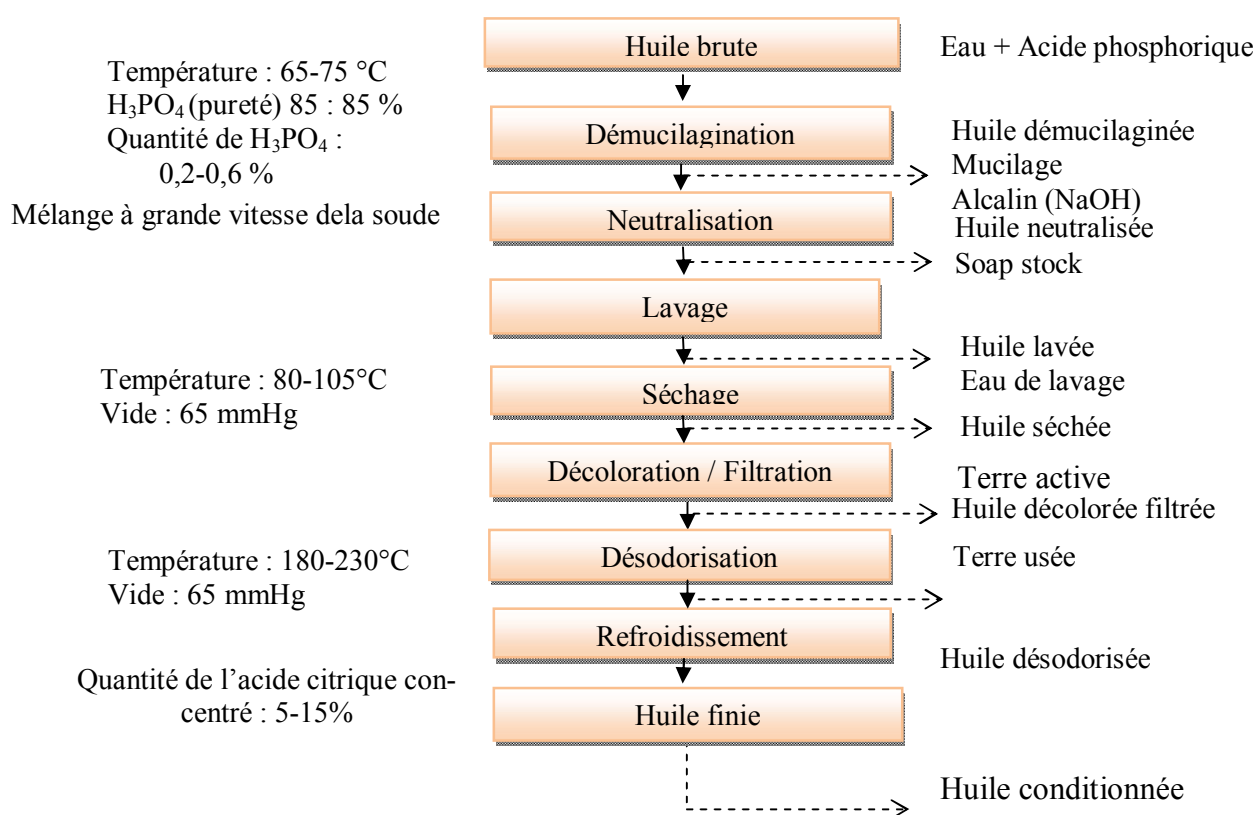


Figure 1. Opérations principales de raffinage chimique des huiles végétales brutes

Il est à noter que l'importance du raffinage réside dans l'élimination des éléments mineurs indésirables [62] le tableau 4 donne un aperçu sur les résultats de ces différents éléments indésirables.

Tableau 4. Opérations principales du raffinage chimique et sous produits résultants

Opérations	Composants éliminés
STOCKAGE	-----
DEGOMMAGE (éventuel)	- "Mucilages", (phosphatides, glycolipides et composés protidiques).
NEUTRALISATION CHIMIQUE	- Acides gras libres. - Phosphatides résiduels. - Composés de dégradation d'origine oxydative. - Composés métalliques. - Insecticides organophosphorés...
LAVAGE	- Eau, huiles neutre Savon, traces de soude et phosphatides résiduels
SECHAGE	- Hydrocarbures polycycliques
DECOLORATION	- Pigments (caroténoïde et chlorophyllien)

Les composés à éliminer constituent des sous produits qui sont recyclés ou évacués dans la mer via égout, c'est le cas des EL contenant du savon, de l'huile neutre, des traces de soude et des phosphatides résiduels constituant une eau résiduaire ayant fait l'objet de notre attention.

I.B.4.1.Eaux de lavage (EL)

Selon la littérature, les EL issues du raffinage des huiles végétales brutes contiennent des quantités importantes de savon et d'huile, qui sont déversées dans la mer.

Le lavage est une opération du raffinage qui suit la neutralisation de l'huile, elle permet d'éliminer les substances alcalines (savon et soude en excès) présentes dans l'huile à la sortie de la turbine de neutralisation ainsi que le glycérol, les phospholipides et certains métaux, et la matière colorée.

Par conséquent cette étape génère un rejet qui constitue les EL qui par leur richesse en acides gras saponifiés sont souvent appelées eaux savonneuses [62].

I.B.4.2. Constitution des EL

Sur un total de 3 800 m³ d'eau rejetée pour 100 t d'huile végétales brute à raffiner, 30m³ proviennent du lavage des huiles. Elles entraînent en partie ou en totalité, les éléments avec lesquels elles sont entrées en contact ou qui se sont formés au cours des opérations de raffinage. Les EL contiennent principalement [62] :

Des charges organiques telles que :

- Des huiles à un taux de 1 à 5% environ entraînées au cours de la centrifugation,
- Des savons formés au cours des traitements,
- Les acides gras, les stérols, les aldéhydes, les cétones, et les phospholipides,
- Une grande quantité d'eau d'entraînement [68].

Des charges minérales :

- L'acide: H₂SO₄: g /l
- Le phosphate: PO₄⁻³g/l
- Le sel: Na Cl g /l [68]

I.B.4.3. Valorisation industrielle des EL

Pour les pays en développement, qui raffinent des tonnages de plus en plus important, il est nécessaire d'essayer de valoriser les sous –produits résultants.

Les dérivés de la lipochimie ont bien placés dans le ce système de la valorisation des effluents industriel, tant sur le plan de l'utilisation de ressources renouvelables que sur le plan des rejets et de déchets du fait de leur biodégradabilité, qui fait des eaux de lavage un large usage industriel surtout où les tensioactifs (qui feront objet d'étude dans le prochain chapitre) sont très utilisés nous citerons :

Les industries alimentaires, cosmétiques et parfumerie, des produits pharmaceutiques, lubrifiants, produits de revêtements (peintures vernis, etc), l'industrie du textile et du cuir, matériaux de construction (pour les routes), l'alimentation du bétail et l'industrie chimique (raffinage du naphthalène) et le forage des puits de pétrole [72].

PARTIE I.C.Tensioactifs, Savons et Emulsion

I.C. 1.TENSIOACTIFS

La contenance des EL en savon en qualité de tensioactifs anioniques ont la propriété de s'accumuler à la surface libre de leurs solutions aqueuses. Cet effet de surface permet le passage en revu des tensioactifs.

L'histoire des tensioactifs anionique est très ancienne. Le premier tensioactif anionique a été préparé en Allemagne en 1917 à partir de la matière de la pétrochimie. C'est le dialkylnaphtalène sulfonate de sodium [73 -74].

Les agents tensioactifs (T A) ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de Surface Active Agents) sont des substances naturelles ou synthétiques caractérisées par les points suivants:

Les tensioactifs ou agents de surface, sont des composés chimiques qui même en solution aqueuse très diluée, possèdent le pouvoir de modifier les propriétés de surface en s'accumulant au niveau de la surface de séparation de la phase aqueuse et de la phase voisine. Ils sont caractérisés par une structure particulière souvent linéaire, comportant deux parties d'affinités opposées [73-75]:

-Une partie hydrophobe qui est un groupement apolaire soluble dans les huiles et graisses : chaîne hydrocarbonée, alcool gras et acide gras.

-Une partie hydrophile qui est un groupement polaire, soluble dans l'eau (très souvent un sel) : sulfate, sulfonate et carboxylate schématisé comme suit (Fig2):

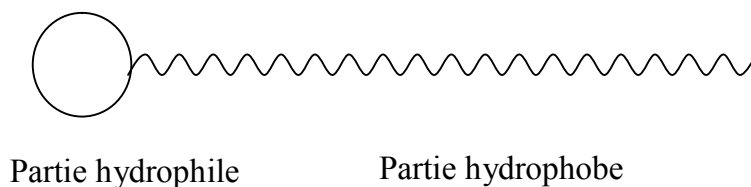


Figure 2. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

Ces produits sont caractérisés par des propriétés particulières lors de leur mise en solution aqueuse. Ils se rassemblent aux interfaces en s'orientant afin que la partie hydrophile de leurs molécules soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur. Il se forme alors un film

superficiel de molécules orientées qui modifie les propriétés de surface en diminuant la tension superficielle entre l'eau et l'air, d'où le nom donné à ces produits : agents de surface ou produit tensioactifs [74-76].

I.C.1. 1.Classification des tensioactifs

La classification des tensioactifs est fondée sur la nature de leur partie hydrophile. On distingue les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères [73].

Relativement à la nature anionique du savon qui constitue élément majeur des EL on s'attardera sur les tensioactifs anioniques.

Tensioactifs anioniques (TAA). Les agents de surface anioniques possèdent un groupement acide, salifié par un métal ou une amine de faible masse moléculaire. La partie hydrophile peut être un groupement carboxylique, sulfonique, sulfurique et plus rarement phosphorique ou phosphonique. On distingue : les savons RCOO^-M^+ , les composés sulfonés $\text{R-SO}_3^-\text{M}^+$ et les composés sulfatés $\text{R-OSO}_3^-\text{M}^+$.

Le représentant le plus connu des tensioactifs anioniques est l'alkylbenzène sulfonate de sodium, de structure: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$.

I.C.2. Propriétés physiques des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont définies essentiellement par la Concentration Micellaire Critique portant l'abréviation (CMC), la tension superficielle et la Balance Lipophile Hydrophile portant l'abréviation (HLB) [75].

I.C.2. 1.Concentration micellaire critique (CMC)

A faibles concentrations le composé tensioactif se trouve sous forme de monomère. Au-delà d'une certaine concentration, un nouveau phénomène apparaît, c'est l'agrégation des molécules de tensioactifs sous forme de micelles (Fig3). La concentration à laquelle se produit ce phénomène est appelée concentration micellaire critique (CMC) [75].

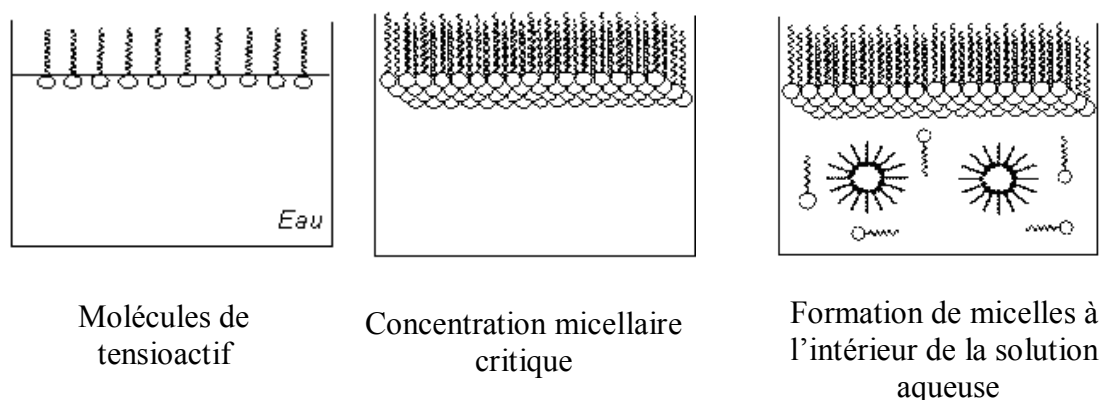


Figure 3. Formation de micelles

C'est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse [73,75].

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. Quelques règles générales peuvent être mentionnées :

Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10^{-5} M) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} M).

Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).

La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif.

La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.

La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.

Pour une température et une pression données d'autre part, et pour un tensioactif donné dans un solvant donné d'autre part, le nombre de molécules par micelle est une constante ainsi que la concentration à laquelle les agrégats se forment. Cette concentration micellaire (CMC) est une grandeur caractéristique du composé puisque elle détermine l'organisation de ses molécules au sein d'une solution et détermine le mécanisme d'agrégation.

La détermination de la CMC a une grande importance dans l'étude du comportement des tensioactifs en solution aqueuse, c'est pour cette raison que plusieurs méthodes ont été

développées pour étudier les plus faciles à mettre en œuvre : conductivité électrique, tensiométrie [75].

I.C.2.2. Tension superficielle

La tension superficielle a pour origine la différence d'énergie entre une molécule se trouvant à la surface d'un liquide et une autre molécule identique se trouvant à l'intérieur du liquide. Cette différence est due au milieu qui est caractérisé par une symétrie à l'intérieur du liquide et l'absence de cette même symétrie à la surface.

Les molécules se trouvant à l'interface liquide/air sont toujours soumises à une force de rappel vers l'intérieur du liquide. Pour augmenter la surface du liquide d'une aire (ΔS), il faut fournir une énergie (ΔG) par conséquent le travail peut s'écrire :

$$\gamma = - \frac{\Delta G}{\Delta S}$$

Cette grandeur est appelée tension superficielle et son unité dans le système international est (N/m^2). En pratique on utilise mN/m^2 , ce qui correspond au dyne/cm [74].

I.C.2.3. Méthodes de mesure de la tension superficielle

On utilise différentes méthodes de mesure des tensions superficielles. Parmi les méthodes on distingue la méthode de l'ascension dans les tubes capillaires, la méthode de la pression maximale des bulles (méthode de Rebinden) et la méthode de Lecompte De Nouy). Cette dernière méthode a été utilisée dans notre travail pour la détermination de la CMC [76]. (Fig4)

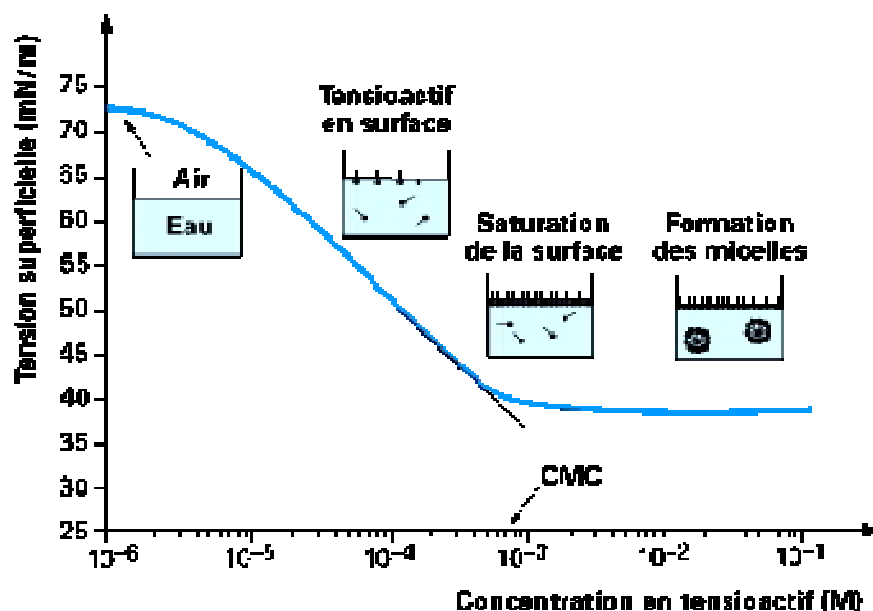


Figure 4. Méthode de NOUY de détermination de la CMC

I.C.2.4. Balance Hydrophile Lipophile la HLB

Tous les émulsifiants possèdent une valeur HLB qui caractérise le rapport qui existe entre une partie hydrophile qui a une affinité marquée pour l'eau (polaire) et une autre partie hydrophobe qui a une affinité pour la matière organique, communément appelée huile apolaire. La valeur de HLB caractérise en premier lieu, la solubilité du produit dans l'eau ou dans l'huile.

I.C.3. Critères de choix des tensioactifs

Afin de définir quelques critères de choix des tensioactifs pour une utilisation donnée, il est nécessaire de rappeler quelques concepts de base concernant ces propriétés [73]:

Adsorption aux interfaces. Qui provoque une diminution des tensions inter-faciales. Elle est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.

Auto-agrégation en solution ou micellisation. Qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro-émulsification.

En appliquant le système HLB à un émulsifiant ou à un mélange d'émulsifiants, on peut savoir s'il donnera une émulsion huile dans l'eau ou l'inverse.

-Dans le cas d'émulsions de type eau dans huile, on utilise des tensioactifs de faible HLB ($HLB < 7$).

-Pour des émulsions de type huile dans eau, on choisit des tensioactifs de plus forte HLB ($HLB \geq 8$).

Le HLB conditionne donc les propriétés du tensio-actif et l'oriente, par voie de conséquence vers telle ou telle application (tableau 5).

Tableau 5. Classification des agents de surface en fonction de leurs valeurs HLB

Propriété des agents de surface	Valeurs HLB	
	minimales	maximales
Anti mousse	1,5	3
Emulsifiante eau dans huile	3	6
Mouillante	7	9
Emulsifiante huile dans eau	8	13
Détergente	13	15
Peptisante solubilisante	15	18

La HLB d'un émulsifiant ou d'un mélange d'émulsifiants est aussi une indication quant à l'efficacité que pourraient avoir d'autres émulsifiants de constitution proche pour la mise en émulsion d'un émulsifiant déterminé.

La HLB d'un émulsifiant est liée à sa solubilité ; par conséquent, l'émulsifiant de HLB peu élevé aura tendance à être soluble dans l'huile ; dans le cas contraire, il sera soluble dans l'eau. DAVIES a classé ces valeurs entre 1 et 20, il a donné la valeur 1 pour l'acide oléique et 20 pour son sel de potassium (savon).

Il est donc possible, par neutralisation progressive de l'acide oléique, d'obtenir tous les mélanges intermédiaires de valeur HLB comprises entre 1 et 20 et de les comparer avec d'autres tensio-actifs de valeurs HLB inconnues, afin de déterminer leurs fonctions [73].

I.C.4. Pouvoirs des tensioactifs

Les tensioactifs présentent certains pouvoirs au delà d'une certaine concentration dite «micellaire critique». En dehors de leurs emplois dans le textile, il était nécessaire d'établir une nomenclature de ces produits et d'apporter une étude critique de leurs domaines d'applications dans les industries du lavage et du nettoyage [73].

I.C.4.1. Pouvoir moussant

Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude d'un tensioactif à pouvoir former une mousse stable et persistante [73].

La mousse est généralement définie comme étant une dispersion de gaz dans un liquide de telle façon que sa densité approche celle du gaz (Fig5). Le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse dépendent de [74]:

- La concentration en acides gras,
- La nature des acides gras et la température

Il est maximal entre 20 et 40°C pour les composés ayant une longueur de chaîne de 12 à 14 atomes de carbone.

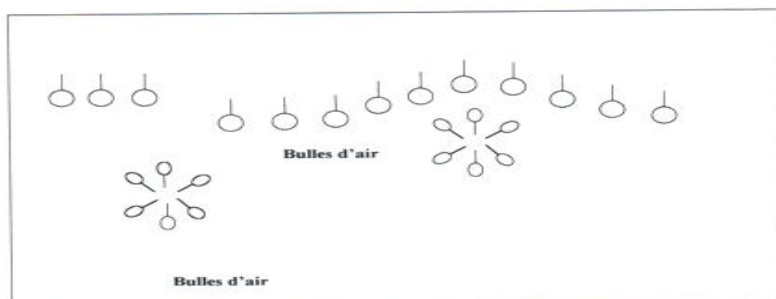


Figure 5 Formation de la mousse

I.C.4.2. Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface ; c'est la conséquence de diminution de la tension superficielle de l'eau. Il est accentué pour des longueurs de chaîne correspondant à 8-10 atomes de carbone (Fig6).

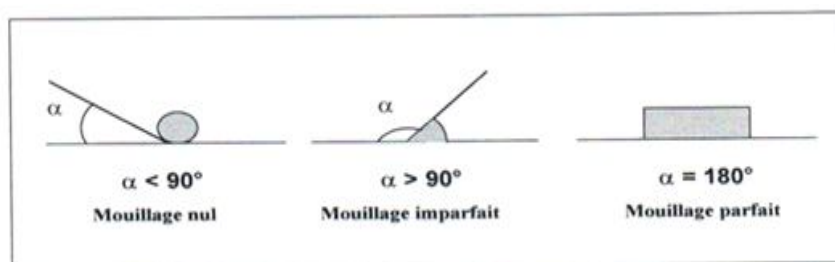


Figure 6. Pouvoir mouillant

I.C.4.3. Pouvoir dispersant

Comme nous le savons, les micelles se repoussent l'une l'autre et elles se retrouvent donc dispersées dans le mélange eau-liquide (vaisselle). Pour des raisons de densité (l'huile est moins dense que l'eau), elles vont remonter vers la surface du liquide. On parle du pouvoir dispersant des détergents [73].

I.C.4.4. Pouvoir émulsionnant

Le pouvoir émulsionnant est le nombre de lavage nécessaire pour éliminer toute la sa. Lissure. Il est variable selon les cas ; par exemple, en dessous du point de Kraft les chaînes longues donnent les résultats les plus favorables. En dessous de 60°C, la détergence augmente, en particulier pour les longueurs de chaîne en C₁₈ [73].

I.C.4.5.Pouvoir bactéricide

Parmi les tensioactifs anioniques, le savon présente un pouvoir antiseptique marqué, mais la plupart des auteurs semblent être d'accord pour considérer que ce pouvoir est principalement dû au fait de sa grande capacité à éliminer les bactéries présentes dans les surfaces cutanées. Cependant, cet effet n'est pas limité à ce point de vue, car le savon est un bon germicide pour certaines bactéries (streptocoques, pneumocoques, méningocoques, bacilles diphtériques et bacilles influenza) ; cependant, il agit assez faiblement sur le staphylocoque et le bacille typhique [72].

Cette propriété est intéressante à mentionner pour les emplois en blanchissement et particulièrement dans la tannerie (dans les travaux de rivière) où les peaux nécessitent une désinfection absolue afin de contourner leur putréfaction. Dans la partie B on s'attellera à l'étude des tensioactifs anioniques, notamment le savon qui est la composante principale des EL souvent appelée communément eaux savonneuses.

I. C.5.Applications des tensioactifs

Les tensioactifs ont des applications dans divers domaines comme le montre le tableau 6.

Tableau 6. Domaines d'application des tensioactifs

Tensioactif	Domaines d'application
Tensioactifs anionique	- Détergents. - Plastiques. - Anti-corrosion. - Moussants, détergents, insecticides. - Pharmacie. - Cosmétiques. - Détergents, anti-statiques, agents moussants et dispersants dans divers domaines. - Emulgateurs dans la polymérisation en cosmétique (souvent en combinaison avec des éthersulfates ou sulfates). - Emulsifiants.
Tensioactifs cationiques	- Adoucissants pour cheveux et cuir chevelu. - Antistatiques, désinfectants (bactéricide et fongicide). - Agents hydrotropes, adoucissants pour fibres textiles.
Tensioactifs non-ioniques	- Détergents, dégraissants et émulsifiants. - Insecticides, cosmétiques, et mouillants.
Tensioactifs amphotères	- Cosmétiques, détergents. - Adoucissants pour textiles. - Inhibiteurs de corrosion.

I.C.6. Savon

Les tensioactifs anioniques dérivés des corps gras naturels sont des sels de sodium et de potassium communément appelés savons. Le savon a été inventé en Syrie il ya environ 3000 ans, réputé pour ses propriétés désinfectantes singulières, aussi il est biodégradable ce qui marque son intérêt [81].

On appelle couramment « savon » les carboxylates de sel alcalin, de sodium ou de potassium. Les savons sont des composés à caractère tensioactif. Il est constitué d'un radical hydrocarboné R hydrophobe et d'une partie sel hydrophile [81- 82].

Les savons sont solubles dans l'eau, et possèdent deux caractéristiques essentielles: ce sont des surfactifs anioniques et alcalins, ils ont donc des propriétés moussantes, mouillantes et dont découlent leurs applications détergente (pourvoir nettoyant) [72].

Connu comme produit de nettoyage depuis l'époque gauloise où il servait uniquement de champoing. Les savons sont généralement destinés à l'usage domestique pour le lavage du linge [72-86].

Les savons offrent surtout une biocompatibilité avec le cheveu et la peau à ce titre, ils sont considérés comme de bons dégraissants [72].

Aussi, le savon est utilisé comme opacifiant, viscosifiant, épaississant, agent nacrant ou encore sous forme de sels dans les cosmétiques et en pharmacie en qualité de support [86].

I.C.6.1. Types du savon

La nature du savon est fonction de la nature des acides gras (AG) qui entrent dans sa composition et de la base alcaline utilisée [82-83]:

- Les acides gras saturés donnent un savon solide,
- Les acides gras non saturés donnent un savon mou ou liquide,
- La neutralisation des acides gras à base de soude (NaOH) conduit à des savons solides,
- La neutralisation des acides gras à base de potasse (KOH) conduit à des savons liquides.

Nous parlerons dans ce qui suit du savon liquide qui s'apparente aux EL.

I.C.6.2. Savon liquide

Si le savon est mis en présence d'un mélange d'eau et d'un produit non polaire, une huile par exemple (Cas de nos EL), il va se placer à l'interface des deux phases, la partie polaire dans l'eau, la partie non polaire dans l'huile. Si le mélange est agité, l'interface change de forme, et si la dimension des gouttelettes d'huiles est assez faible, alors un système stable s'établit et l'eau ne peut pas repousser l'huile en une unique couche [86].

I.C.6.3. Propriétés physiques des savons liquides

Les propriétés physiques du savon sont régies par un ensemble de paramètres pour l'essentiel on évoquera :

-Température de fusion : Les savons ont des températures de fusion comprises entre 225 – 270 °C. L'eau se trouvant dans le savon a tendance à abaisser la température de fusion (plus il y a d'eau plus le savon fond facilement) [83].

-Densité : La densité d'un savon est d'environ 1,050 g/cm³ ; elle augmente avec l'accroissement de la composition en électrolytes et diminue avec l'augmentation de la température [83].

-Viscosité : La viscosité de la solution du savon diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec l'augmentation de sa concentration [83].

-Hygroscopie : Le savon à base d'acide gras insaturé est plus hygroscopique que celui à base d'acide gras saturé correspondant [83].

-Solubilité dans l'eau : La solubilité des savons dans l'eau dépend d'une part de leur composition en acides gras, de la base utilisée pour leur saponification et de la température de l'eau et d'autre part, les savons obtenus à partir d'acides gras à bas poids moléculaire se dissolvent plus vite et mieux que ceux obtenus à partir d'acides gras à haut poids moléculaire. Les savons à base de potasse sont plus solubles que ceux à base de soude ; les savons des métaux lourds sont insolubles dans l'eau. Plus la température de l'eau augmente, plus la solubilité des savons augmentent [83].

La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée **point de Kraft ou température critique de micellisation**. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire et dans la plupart des applications, il est indis-

pensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft est inférieur à la température d'utilisation [73].

On conçoit que c'est seulement au dessus du point de Kraft que les solutions de savon seront susceptibles de présenter les différents « pouvoirs », en l'occurrence la détergence [70].

I.C.6.4. Détergence du savon liquide

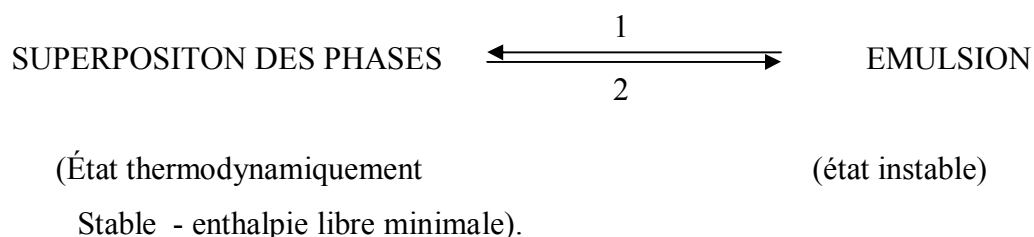
Il est important d'apporter une étude critique de la détergence du savon dans leurs domaines d'applications dans les industries du lavage et du nettoyage. En l'occurrence l'industrie du cuir où la dépouille nécessite un lavage parfait avant d'accéder au processus de tannage proprement dit.

C'est la fabrication industrielle du savon liquide qui est utilisée comme émulateur. Celle-ci va constituer le point de départ de la science cosmétologique et l'origine de la formulation des émulsions [70]. D'où la nécessité d'aborder les émulsions.

I. C.7. Emulsions

Le terme émulsion est d'origine grec 'emulsin' qui signifie avoir trait au lait, (prototype le plus répandu des émulsions) [73]. Selon la définition admise au niveau de l'I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry), une émulsion est un système constitué de deux phases non miscibles, une phase étant dispersée dans l'autre [87].

Une émulsion est le fait de la non miscibilité de ses deux composants ; un système thermodynamiquement instable : l'émulsification consiste à fournir une certaine énergie au système pour aboutir à la création d'interface entre les deux milieux (sens 1 de la flèche), tandis qu'au cours du temps, le système a tendance à retrouver son état thermodynamiquement stable (sens 2 de la flèche) :



En théorie, l'énergie nécessaire à la création d'une interface est donnée par la formule de Flack et Brog.

$$E = \gamma \cdot x \cdot \Delta S \quad \text{avec} \quad \Delta S = 6V/d$$

Où :

- γ : tension inter faciale
- ΔS : accroissement de surface
- V : volume de liquide émulsionné
- d : diamètre des gouttelettes

La tension interfaciale dépend de la nature des constituants en présence (milieu dispersant, milieu dispersé, émulsifiant, macromoléculaire etc...). L'énergie nécessaire à la création des interfaces est donc inversement proportionnelle au diamètre des particules. En fait, lorsqu'on désire préparer une émulsion, l'énergie à fournir est nettement supérieure à celle donnée par la formule indiquée ci-dessus.

D'autres facteurs interviennent, notamment le type d'agitation réalisé, la différence de densité entre les deux fluides et la viscosité de la phase continue [87].

I.C.7.1.Aspect et types d'émulsions

L'aspect des émulsions dépend de la taille des particules. En général les matières grasses ou les huiles en dispersion forment des globules ou des particules dans l'eau. La taille de ces particules est un bon moyen pour classer les émulsions, le tableau 7 rassemble les différents aspects des émulsions [73].

Tableau 7. Aspect des émulsions	
Aspect des dispersions	Taille des particules
Dispersion grossière : aspect laiteux	0,1 micron
Dispersion colloïdale aspect opaléscent	de 1/1000 micron à 1 micron.
Dispersion moléculaire : aspect transparent	< 1/1000 micron.

On peut facilement distinguer entre les différents aspects, par la quantité de rayons lumineux réfléchis par la solution. Si les rayons lumineux ne sont pas réfléchis en rencontrant des particules suffisamment grosses, l'aspect est transparent. Si la taille des particules augmente, les rayons sont partiellement réfléchis, l'opalescence apparaît. Si les rayons sont totalement réfléchis par l'augmentation des dimensions des gouttelettes, l'aspect obtenu est laiteux (Figure 7).

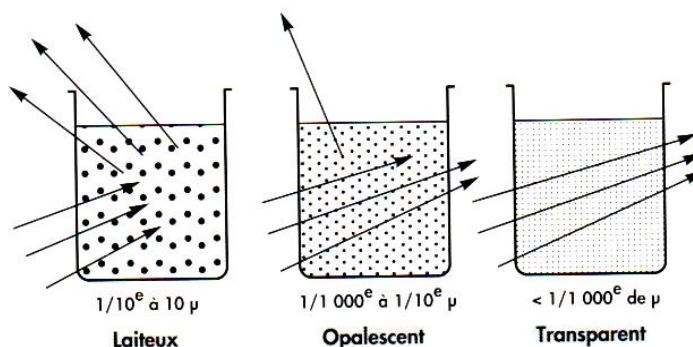


Figure 7 Aspect des dispersions

L'aspect d'une émulsion peut être donné par la valeur de sa HLB et permet une sélection approximative, puisque l'on sait que pour une dispersion aqueuse laiteuse la HLB est comprise entre 8 à 10 alors que pour une dispersion aqueuse transparente, elle est supérieure à 13 [73] (Tableau8).

Tableau 8 Valeur du HLB en fonction de l'aspect de la dispersion de l'émulsifiant dans l'eau.

Aspect de la dispersion	Valeurs HLB
Pas de dispersion dans l'eau	1 à 4
Dispersion grossière	3 à 6
Dispersion laiteuse peu stable	6 à 8
Dispersion laiteuse stable	9 à 10
Dispersion opalescente	10 à 13
Dispersion transparente	>à 13

C'est par ces différents aspects qu'apparaissent les types d'émulsions.

-Les émulsions directes : appelées huile dans l'eau et symbolisé par O/W (Oil/Water) (cas de lait) c'est une dispersion où la phase continue est aqueuse.

-Les émulsions indirectes : c'est la forme d'émulsion eau dans l'huile ou W/O (Water/Oil) (cas du beurre). L'eau est dispersée dans l'huile.

Généralement, dans les émulsions c'est toujours la phase dispersante qui prédomine.

-Microémulsions : cette notion fût introduite par Hoar et Schumann. Il s'agit d'un mélange d'hydrocarbure, d'eau, de tensioactif et souvent d'un tensioactif qui se présente sous forme d'un liquide homogène, transparent. La taille des gouttelettes varie de 100 à 600 Angstrom.

Contrairement aux émulsions qui ont une stabilité cinétique, les microémulsions ont une stabilité thermodynamique pour cause d'énergie libre de formation nulle ou négligeable. Pour stabiliser les émulsions on fait appel à des substances capables de maintenir les globules dispersées. Ces substances sont appelées émulsifiants [73,88-90].

I.C.7.2. Emulsifiants

Les émulsifiants sont des substances complexes largement répandues dans la nature très utilisées par l'industrie pour stabiliser les milieux physiques hétérogènes ; Les plus usuels dans le monde industriel sont les sucres, les éléments ionisés, les lipoprotéines, les phospholipides, les phosphates, les glycérides, et les savons alcalins composés d'acide gras des huiles végétales très variées [90 -94].

Les émulsifiants sont des agents tensioactifs. Ils permettent de jeter un pont entre les deux phases et ainsi d'empêcher leur séparation. La liaison entre les deux phases est due à la double adsorption des molécules de l'émulsionnant à l'interphase eau huile ; c'est la conséquence directe de la double affinité (ou solubilité) de ces molécules et il n'y a pas lieu d'invoquer la tension interfaciale ou son abaissement pour expliquer la formation ou la stabilisation d'une émulsion. Il faut toutefois remarquer que la structure amphiphiles de ces molécules leur confère des propriétés physiques uniques qui leur permettent de stabiliser également les interphases air/eau (mousses), de contrôler la cristallisation des corps gras ou de former des cristaux liquides (liposomes). Ces propriétés ont des conséquences importantes sur la conservation des éléments entrant dans la composition de l'émulsion [91].

I.C.7.2.1. Classification des émulsifiants

Les émulsifiants sont principalement des esters partiels d'acides gras et de polyols et/ou d'acides organiques. Excepté les lécithines coproduites naturelles issues de l'industrie des

huiles, les émulsifiants sont préparés via réaction chimique où les donneurs sont des huiles animales et végétales [73,92], nous regroupons les plus usuels dans le tableau 9 :

Tableau 9. Emulsifiants et leur obtention

Emulsifiant	Obtention
Les monoglycérides et diglycérides	sont des émulsifiants à usage industriel et commercialisés depuis 50 ans environ ; époque où un premier brevet a été déposé (Flack et King. 1970)
Les dérivés des mono glycérides	obtenus à partir des organiques et de l'oxyde d'éthylène. Ces mono glycérides permettent de solubiliser et d'augmenter l'efficacité des antioxydants
Les sucroesters et sucroglycérides	sont des mélanges constitués de glycérides partiels et de sucroesters obtenus par transestérification du saccharose et des triglycérides en milieu solvant.
Les esters de propylène glycol	Ils constituent essentiellement un mélange de mono et diesters de propane 1,2 diol d'acides gras obtenus à partir d'huile
Les esters polyglycéridique d'acides gras	La déshydratation sous vide du glycérol à 250 °C en présence de soude diluée aboutit à un mélange de glycérol polymérisé.
Les dérivés de l'acide lactique	elles sont obtenues par estérification de l'acide lactique polymérisé, le plus souvent sous forme de dimère.
Les esters du sorbitol	Le sorbitol est un polyol obtenu par hydrogénation du glucose.
Les phospholipides (les lécithines)	Les lécithines sont généralement extraites au cours du raffinage des l'huile végétales lors du démulcage.
Savon	Obtenu par saponification des acides gras

I.C.7.3. Etat physique des émulsifiants : mésomorphisme

L'efficacité d'un émulsifiant dans la formulation d'un produit est conditionnée par l'état physique dans lequel il se trouve. On décrit ainsi les types d'émulsifiants par les structures caractéristiques, appelés mésophases [87-93]. Pour notre cas nous évoquerons celle du savon.

Cette mésophase est lamellaire, appelée également NEAT (du grec neat : filet) est caractérisée par les épaisseurs respectives des couches lipidiques et aqueuses d_a et d_w qui sont respectivement de $3,8$ et $1,6 \times 10^{-9}$ m. Au refroidissement, à une température inférieure à la température de Krafft, on assiste à une recristallisation des chaînes lipidiques tout en conservant la structure en feuilles : c'est la phase « gel α » pour la quelle la d_a est légèrement diminuée (Figure 8).

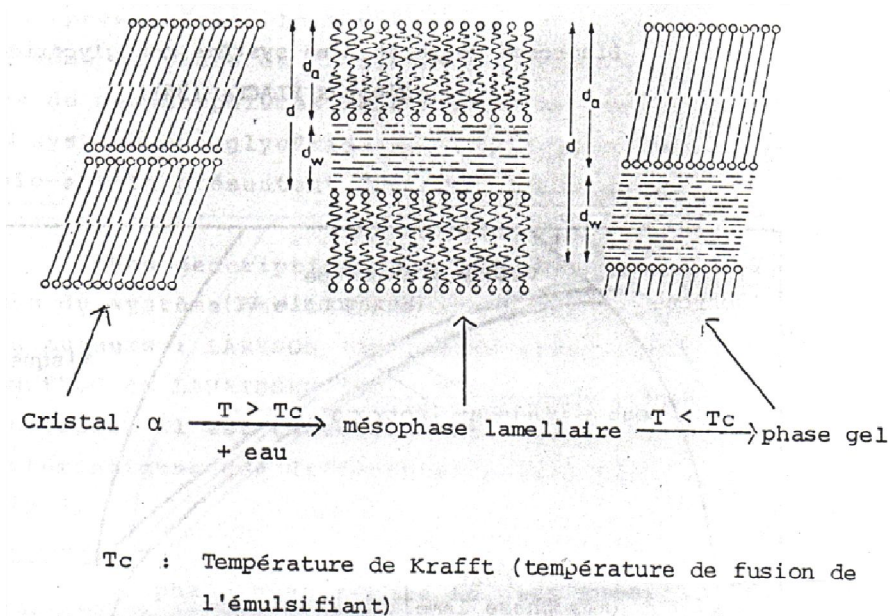


Figure 8. Représentation schématique des agents tensioactifs d'une structure cristalline (a) à des mésophases lamellaires liquide cristalline fluide (b) et liquide – cristalline gel (c) (d'après Krog et Lauridsen, 1976).

Cette phase gel ∞ est métastable et passe à l'état « co-gel avec eau » plus stable. C'est la mésophase lamellaire et gel cristallin α qui est généralement la plus recherchée.

Pour des teneurs élevées, la phase « neat » peut se conserver de deux manières différentes.

Dans le premier cas, par exemple pour les mono glycérides saturés industriels, pour neutraliser les acides gras libres (AGL), (Cas qui illustre parfaitement le savon dans les EL) on assiste à un gonflement illimité de la mésophase lamellaire. En revanche dans le second cas, la capacité de gonflement est relativement limitée et on assiste à la formation d'une dis-

persion. Cette dispersion est constituée de gouttelettes biréfringentes dont la structure est du type mésophase lamellaire.

Cette phase est formée spontanément par de nombreux phospholipides en suspension dans l'eau et les structures sont des vésicules dans lesquelles les phospholipides sont organisés en bicouches.

Ces molécules ont des applications potentiellement importantes dans l'industrie comme vecteurs de molécules (encapsulation) en pharmacie et cosmétologie. Le simple mélange de différents lipides solides, liquides ou pâteux pose peu de problèmes. Leur caractère lipophile autorise leur miscibilité, généralement en toutes proportions et le rôle du formulateur se borne essentiellement, à régler les propriétés rhéologiques du mélange.

I.C.7.4. Rhéologie des émulsifiants

L'émulsifiant doit posséder des propriétés d'élasticité, de plasticité et de viscosité suffisantes pour limiter la coalescence des gouttelettes [95].

Les caractéristiques rhéologiques de l'émulsifiant au niveau de l'interface, et dépend du film entourant les gouttelettes émulsionnées et doit être considéré comme le résultat de l'association de trois composants : huile –émulsifiant –eau.

La recherche des propriétés rhéologiques satisfaisant à des utilisations bien spécifiques et amène le fabricant de choisir de façon raisonnée des produits répondant plus étroitement aux exigences de la formulation.

La rhéologie est l'étude de la déformation de la matière, la notre étant le savon dont la structure morphologique est celle des graisses. En première approximation, les graisses se comportent en fluide de BINGHAM (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**9), c'est-à-dire que l'écoulement ne se produit qu'à partir d'une tension de cisaillement donnée et donne lieu à un écoulement avec un noyau central [96-97].

L'étude des propriétés visqueuses des hydrocolloïdes est indispensable à la définition de la viscosité de cisaillement qui est la suivante :

On considère dans un liquide deux éléments de surface, plans et parallèles, d'aire dS , séparés par une distance infiniment petite dz (Figure 10)

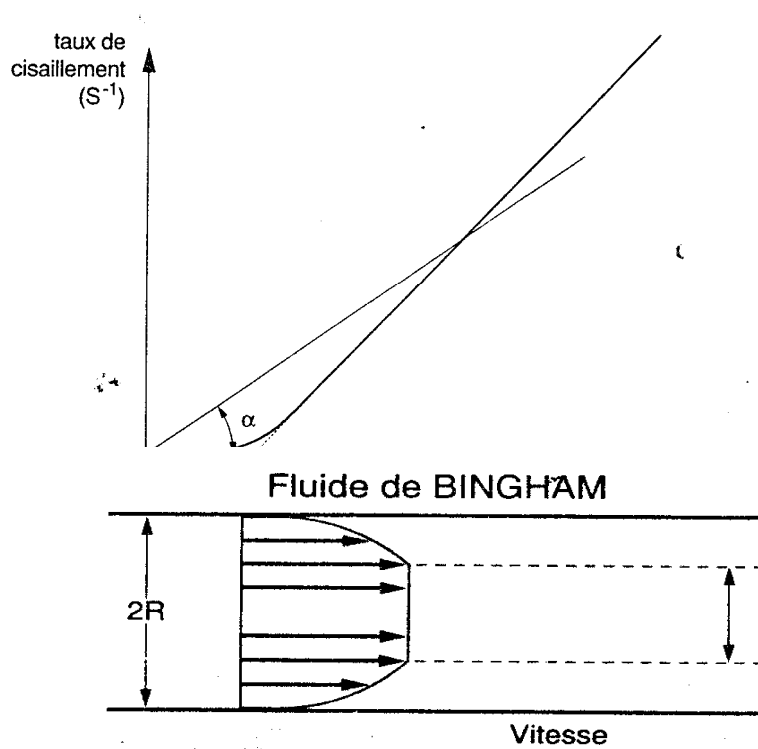


Figure 9. Fluide de BINGHAM et profil d'écoulement dans un tube cylindrique

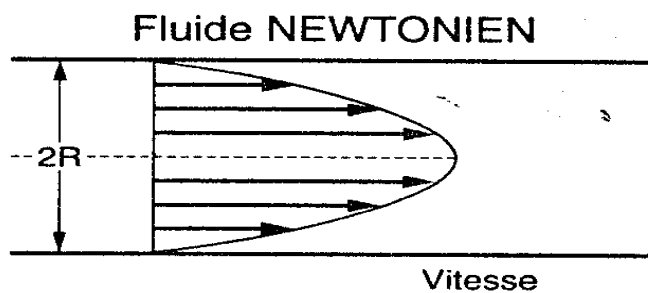


Figure 10. Fluide NEWTONIEN

Sur un effort de cisaillement donné, on peut définir une viscosité apparente :

$$\eta_{APP} (\mu\text{Pa.s}) = \frac{\text{Tension de cisaillement } (\mu\text{Pa})}{\text{Vitesse de déformation } (\text{s}^{-1})} = \cotg \alpha$$

La connaissance de cette viscosité apparente, en fonction du taux de cisaillement, est indispensable pour prévoir l'écoulement dans la canalisation distribuant la graisse à divers organes pour notre cas c'est le cuir.

PARTIE.I.D. Peaux et Cuir et Nourriture

I.D.1. Peaux et cuir

Avant de s'étendre sur le volet de la nourriture du cuir dans ses différents aspects scientifiques et industriels, il est important de monter la façon dont le cuir est fabriqué.

Dans cette partie, nous passerons en revue, l'histologie de la peau ainsi que sa composition chimique afin de comprendre son comportement vis-à-vis des produits et des réactifs lors de son traitement en tannerie.

I.D.1.1. Matière première de l'industrie de cuir : La peau

La peau fraîche est obtenue après la dépouille des animaux abattus à l'abattoir : bœufs, vaches, taureaux, agneaux, moutons, chevreux et chèvres.

C'est une substance souple, humide et extrêmement putrescible. La peau présente une face externe et une face interne:

- La face externe**, recouverte de poils, appelée 'coté poil' ou 'coté laine', qui devient 'coté fleur' pour les peaux délainées.

- La face interne**, ou 'coté chair', reliée à la chair de l'animal [98-101].

I.D.1.2. Constitution histologique de la peau

La peau est aussi appelée Tégument (Tégument = couverture), elle est formée de trois (03) types de tissus distincts, l'épiderme, le derme et l'hypoderme solidement soudés l'un à l'autre de long d'une ligne ondulée. La structure de la peau est essentiellement composée par :

- **Epiderme**, partie externe de la peau qui s'enfonce par endroit dans le derme pour former le bulbe du poil, est séparé du derme par une membrane très mince dite 'membrane hyaline'. Son épaisseur représente environ 1% de la peau.

- **Derme**, appelé aussi Corum qui correspond à 85% de l'épaisseur de la peau, apparaît comme un feutrage de fibres enchevêtrées dites 'fibres blanches'. Du côté de l'épiderme, cet enchevêtrement de fibres est fin et serré, ces couches formeront après tannage 'le côté fleur', le côté chair' ou 'feutrage' est plus lâche et plus grossier.

- **Tissu sous-cutané (hypoderme)**, est la partie qui relie la peau à la chair de l'animal (15% de l'épaisseur de la peau) où sont localisées les cellules adipeuses [98-100].

La densité du feutrage et l'épaisseur des peaux varient d'une espèce à une autre : les peaux d'équidés ont une structure plus serrée ; d'une race à une autre, les races laitières ont une peau

plus mince ; selon le sexe, les peaux des femelles sont plus fines ; selon le climat dans les régions froides les animaux ont une peau plus dense.

La peau intègre d'autres éléments tels que les glandes sudoripares, les glandes sébacées et les muscles horripilateurs qui complètent son rôle de membrane entre le milieu externe et la chair de l'animal [98-102] (Fig 11).

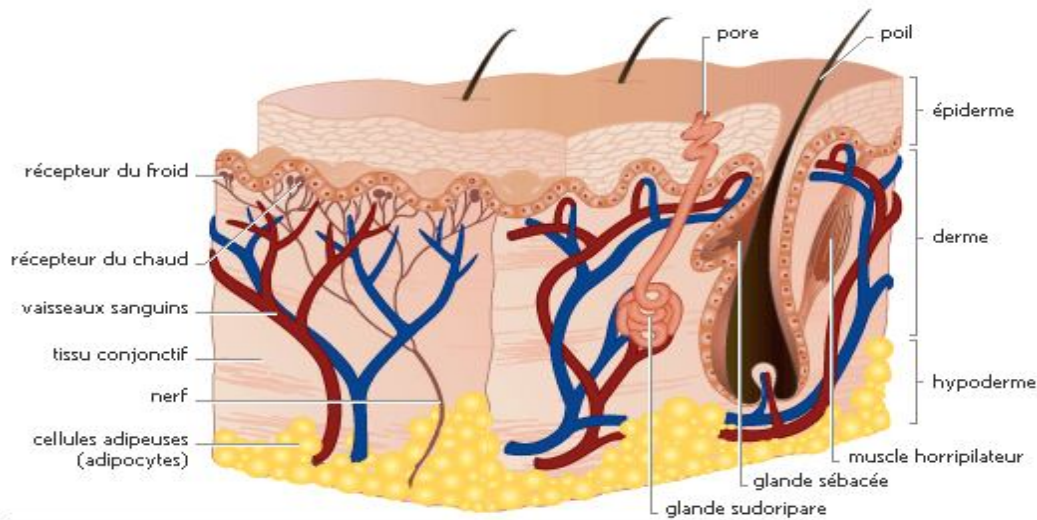


Figure 11. Structure de la peau

I.D.2. Transformations de la peau en cuir

La suite d'opérations permettant de passer de la peau brute au cuir fini est rapportée succinctement sur la figure 12. Ces opérations ont un ordre précis dans la mesure où chaque transformation a comme objet essentiel de préparer la peau à l'étape suivante [102]:

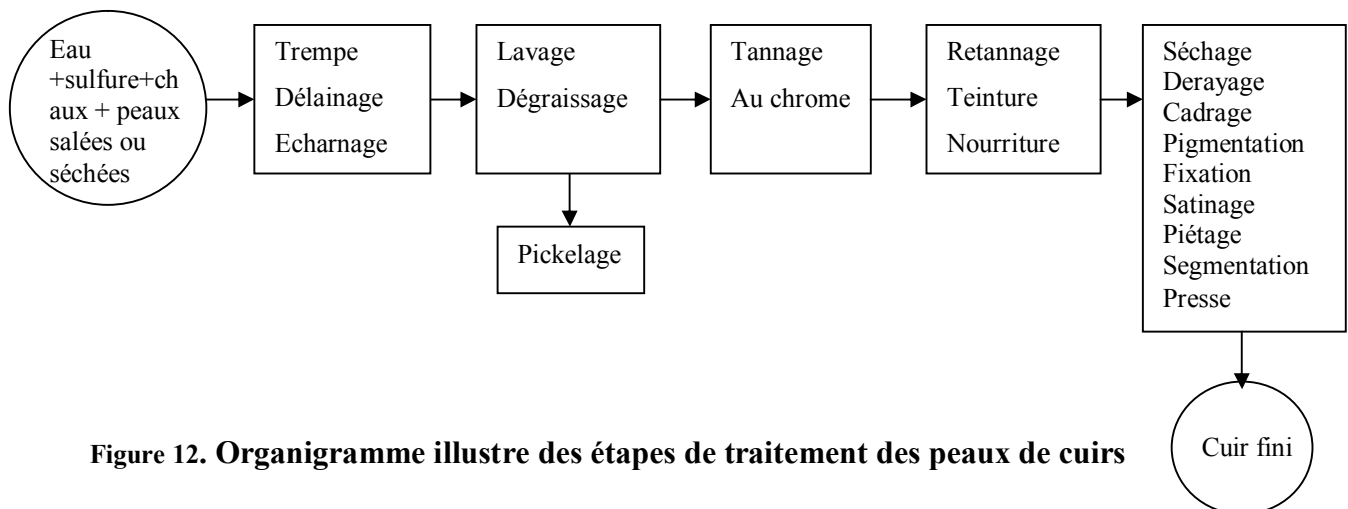


Figure 12. Organigramme illustre des étapes de traitement des peaux de cuirs

-Reverdisage (Trempe). Rendre à la peau son gonflement naturel et la débarrasser des souillures, des protéines solubles et des agents de conservation.

-Délainage. Elimination du poil ou de la laine de l'épiderme permet également un relâchement de la texture fibreuse collagénique et une saponification partielle des graisses naturelles (ouverture des pores de la peau) et donc la libération des sites actifs pour le tannage.

-Déchaulage. Elimination des quantités de chaux incorporées mécaniquement, absorbées par capillarité et fixées chimiquement au cours de l'épilage par transformation en sels facilement solubles.

-Confitage. Désagrégation et peptisation supplémentaire de la texture fibreuse de la peau et élimination du gonflement alcalin avec l'aide d'enzymes spécifiques.

-Dégraissage. Elimination des graisses naturelles des peaux brutes à l'aide de solvants et détergents spécifiques peut s'effectuer soit sur peaux en tripes, soit sur cuirs humides de tannage végétal – synthétique, soit sur les cuirs humides de tannage au chrome.

-Pickelage. Acidifier les peaux en tripes jusqu'à un pH déterminé avant le tannage au chrome. Ainsi, l'astringence des agents de tannage au chrome sera réduite. Il est aussi utilisé comme méthode de conservation.

-Tannage. C'est la transformation de la peau en cuir par complexation du collagène avec des agents tannants (sels minéraux tels que le chrome, l'aluminium ou groupement phénoliques des tanins végétaux).

Le but de la transformation de la peau en tripes en cuir au moyen du tannage est :

- De la protéger contre les dégradations enzymatiques et d'augmenter sa résistance aux produits chimiques,
- D'élever sa température de rétraction et augmenter sa résistance à l'eau chaude,
- De réduire ou d'éliminer sa tendance au gonflement,
- D'augmenter ses propriétés de résistance,
- De diminuer sa densité en isolant les fibres,
- De diminuer sa tendance à la déformation,
- De réduire sa rétraction de volume, de surface et d'épaisseur,
- D'augmenter la porosité de sa texture fibreuse.

Il existe le tannage au chrome (le plus adapté), le tannage végétal et le tannage synthétique. Relativement à notre thème on parlera du tannage au chrome

Le tannage au chrome : Il s'agit de fixer sur les fibres dermiques un sel basique de chrome trivalent qui diffuse et se répartit dans la peau pour être ensuite fixé par basification. L'obtenu est très stable.

-**Neutralisation.** Elimination des acides gras libres présents dans le cuir de tannage minéral ou qui se forment en cours du stockage.

-**Nourriture.** Les éléments fibreux déshydratés par le tannage vont être recouverts d'une couche de graisse pour donner au cuir une sorte d'effet lubrifiant et souple, et pour lui conférer un certain toucher. En même temps la nourriture influence les propriétés physiques du cuir, telles que l'extensibilité, la résistance à la traction, les propriétés hydrophiles ou hydrofuges, la perméabilité à l'air et à la vapeur d'eau.

-**Teinture.** Permet de donner une coloration en utilisant des teintures et des colorants spécifiques. La teinture est suivie du séchage et finissage

-**Séchage.** Permet d'éliminer l'eau afin de préparer le cuir aux opérations de finissage.

-**Finissage.** Permet de mettre en valeur les propriétés d'usage du cuir en général.

Améliorer la protection contre les agressions de l'eau et des souillures.

Atténuer les tâches et les défauts de la fleur.

Appliquer une couche de fleur artificielle sur les croûtes ou les cuirs à fleur corrigée.

Contrôler les propriétés de surface (nuance, lustre, toucher, etc.)

I.D.3. Variations physicochimiques de la peau

Au cours de ces opérations de transformation, la structure de la peau change considérablement, ce qui se traduit par une modification de ses propriétés physiques et chimiques. Les modifications peuvent être illustrées par les variations du point isoélectrique et de la température de rétraction [103].

I.D.3.1. Point isoélectrique

La double fonctionnalité des protéines par les groupements acides et amines libres font que les structures les intègrent au point isoélectrique. Le point isoélectrique (P.I), c'est la valeur du pH au point médium au dessus duquel le cuir peut fixer des cations par l'apparition de charges anioniques au niveau des fonctions acides et au dessous duquel les anions se fixent via la quaternisation de la fonction amine.

Le point isoélectrique est assez déterminant dans l'opération de nourriture, il faut rappeler que ce dernier se déplace en fonction des traitements que l'on fait subir à la peau. Car

dans chaque opération intervient un certain nombre de réactions chimiques qui modifient au fur et à mesure les caractéristiques physiques et chimiques du cuir [103].

I.D.3.2. Température de rétraction

Le collagène est thermolabile. Sous l'action de la chaleur, il se dénature ce qui se traduit par une rétraction des fibres. La température de rétraction est la température à laquelle une peau plongée dans de l'eau chaude se rétracte irréversiblement. Cette température est de 40° C pour les peaux brutes de poisson et 90°C pour celles des mammifères (moutons, caprins) [103].

I.D.4. Réactivité de la peau

Le point isoélectrique d'une peau est fonction de l'énergie superficielle due au rayonnement des atomes formant la surface périphérique des fibres dermiques, se traduisant par un champ de forces qui affecte les corps gras attirés dans son rayon d'action ; graphiquement cette action est schématisée dans la figure 13 [103].

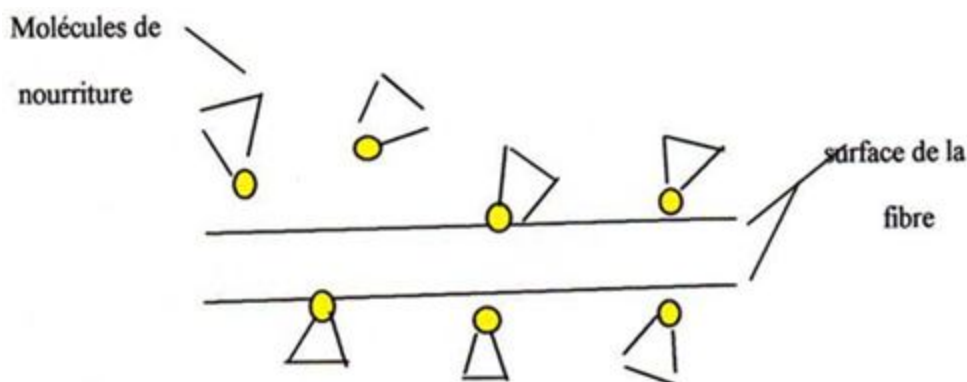


Figure 13 Réactivité de la surface de la fibre avec les molécules de nourriture

I.D.4.1. Réactivité de la surface de la fibre avec les molécules de nourriture

Les groupements polaires des produits auxiliaires pénètrent dans la surface des fibres et vont former une couche mono moléculaire, bien enracinée, orientée de façon perpendiculaire aux fibres voisines.

Le point isoélectrique représente la valeur pH au-dessus de laquelle le cuir peut fixer des cations et au dessous de laquelle il peut fixer des anions. Si l'on veut fixer les cationiques, il sera nécessaire d'augmenter la neutralisation et inversement, pour fixer les anioniques de la diminuer. Donc les nourritures anioniques abaissent le point isoélectrique de la peau, alors que les nourritures cationiques l'élèvent. Par exemple, si la fibre est chargée positivement on lui

applique une nourriture anionique pour assurer une fixation, et l'orientation sera représentée dans la figure 14 [103].

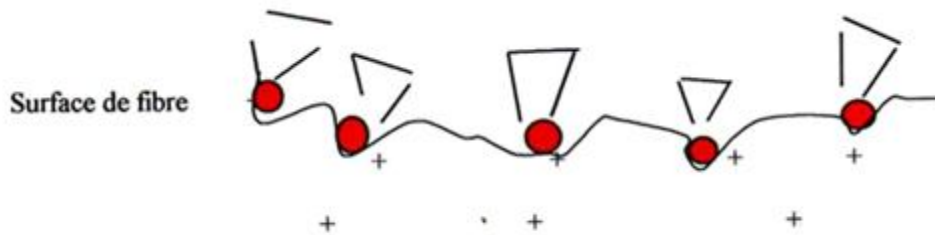


Figure 14. Fixation des molécules de nourriture sur la surface de la fibre

I.D.4.2. Pouvoir d'absorption des émulsions des nourritures

Comme, il a été mentionné au début de ce chapitre le pouvoir d'absorption du cuir vis-à-vis des émulsions de nourriture dépend des traitements subis par la peau avant l'opération de nourriture puisque ces traitements impriment à la peau des transformations de structure se manifestant soit par une libération soit par un blocage de certaines fonctions chimiques. Parmi les opérations ayant une influence conséquente sur le pouvoir d'absorption le picklage, le tannage minéral, le tannage végétal, le tannage mixte, le retannage (mixte, végétal, au chrome), et la neutralisation.

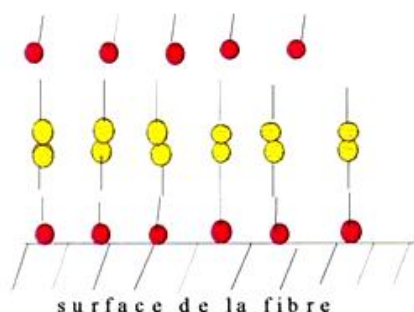
L'ensemble de ses opérations est en corrélation directe avec les facteurs déterminants l'absorption chimique et physique des émulsions par le cuir, dont le tanneur est tenu de prendre compte, pour trouver le moyen le plus efficace lors de l'application des émulsions de nourriture.

L'opération de préparation des émulsions de nourriture est aussi importante que l'opération de nourriture, car elle détermine la qualité de la nourriture et le rendement de l'opération (épuisement des bains). Au cours de la préparation, les facteurs suivants doivent être respectés [105] :

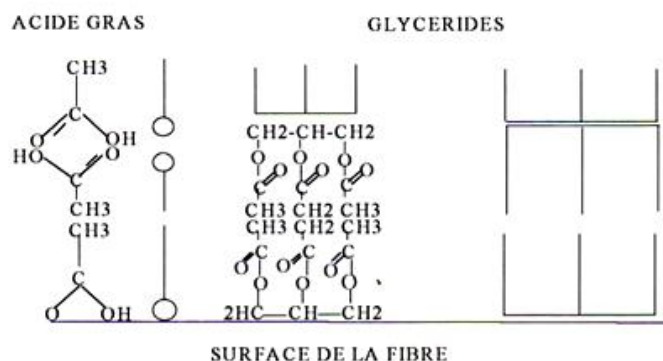
- 1- Ordre de l'addition (eau dans huile ou huile dans eau).
- 2- Ration huile/eau
- 3- L'agitation
- 4- Température de l'eau
- 5- Durée de l'agitation
- 6- Dureté de l'eau

I.D.4.3. Interaction peau nourriture

Le groupement carboxylique représente l'extrémité active de la molécule protéique de la peau. L'opération de nourriture consiste à faire interposer entre les surfaces des fibres du cuir des molécules de corps gras qui doivent s'accrocher en formant des stratifications plus ou moins organisées. Cette combinaison peut se faire de deux façons. Soit suite à la formation d'une couche moléculaire, soit suite à la formation d'une couche pluri moléculaire comme on peut le voir sur la figure 15 et dans le tableau 10 sont résumées les différentes phases de dépôt et de pénétration des corps gras et les produits auxiliaires au cours de la nourriture [106].



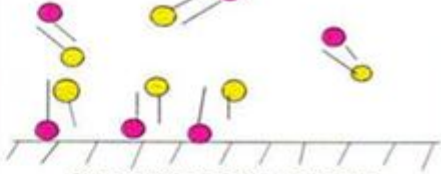
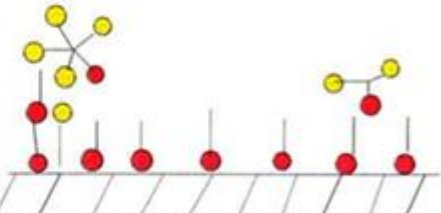
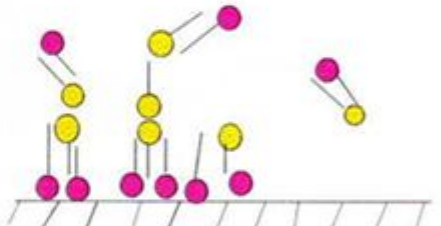
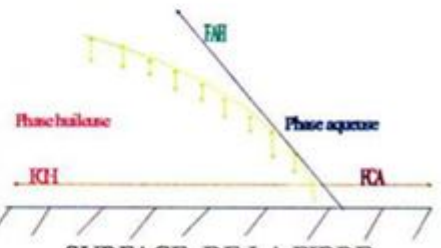
REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE COUCHE PLURIMOLECULAIRE



COUCHES MOLECULAIRES ABSORBEES A LA SURFACE D'UNE FIBRE

Figure 15. Représentation schématique d'une couche plurimoléculaire et couches moléculaires absorbées à la surface d'une fibre

Tableau 10. Phase de dépôt et pénétration des corps gras et produits auxiliaires

MODE D'INCORPORATION	OBSERVATIONS	ORIENTATION DES MOLECULES GRASSES VUE PERPENDICULAIRE A LA SURFACE DE LA FIBRE
1er stade : Nourriture en bain long	Émulsion « huile dans eau » Concentration faible en molécules grasses à la surface de la fibre	 SURFACE DE LA FIBRE
2 ^{ème} stade : Nourriture en bain court	Émulsion « huile dans eau » Augmentation de la concentration en molécules grasses à la surface de la fibre.	 SURFACE DE LA FIBRE
3 ^{ème} stade : 1-Nourriture en bain . 2-Mise en huile	Émulsion « eau dans huile » Concentration forte en molécules grasses à la surface de la fibre.	 SURFACE DE LA FIBRE
4 ^{ème} stade : 1-Nourriture en bain 2- Mise en huile. 3-Mise en suif. 4-Imrégation	Phase huileuse et aqueuse séparées. Étalement de la phase organique à la surface de la fibre qui chasse la phase aqueuse par un rapport approprié entre les tensions intercalaires FCH-FCA et FAH	 SURFACE DE LA FIBRE
Molécules ionisées émulsionnables.  FCA = Tension interfaciale cuir/eau. Molécules émulsionnées  FCH = Tension interfaciale cuir/huile. FAH = Tension interfaciale eau/huile.		

I.D.5. Matériels utilisés en industrie du cuir

La capacité et la conception du matériel utilisé varient suivant la nature et la quantité des peaux traitées. Il s'agit essentiellement de foulons de différentes tailles, et pour des cas spécifiques, de coudreuses et/ou carrés d'habillage [107].

- **Foulons.** Ce sont des tambours cylindriques, généralement en bois cerclés métalliques pour les anciens, en inox pour les nouveaux, tournant autour d'un axe creux qui sert en même temps pour introduire les produits.

- **Coudreuses.** Elles sont utilisées pour les traitements des peaux minces et fragiles. Elles sont constituées d'une moitié de cuve cylindrique surmontée d'un agitateur rotatif.

- **Carrés d'habillage.** Ils étaient très utiles autrefois dans les mégisseries. C'est tout simplement une caisse cubique tournant autour d'un axe. L'ensemble de ce matériel est annexé.

I.D.6. Productions Algérienne de peaux brutes

Les tanneries-mégisseries Algériennes traitent les peaux brutes de bovins, d'ovins et de caprins en vue de leur transformation en cuir fini. Aujourd'hui, le secteur de l'industrie du cuir dans notre pays compte environ une vingtaine d'unités de production avec des capacités de transformation de l'ordre de 75 tonnes par jour en peaux de bovins et de 25 000 peaux par jour de caprins et d'ovins.

Le secteur étatique dispose de trois (3) tanneries de capacité globale de 60 tonnes jour en peaux de bovins et deux (02) mégisseries de capacité de 13 000 pièces par jour d'ovins et de caprins. Ce qui représente 80% des activités de la tannerie et 52% de celles de la mégisserie. En 2000, la production a été régressée jusqu'à 4000 peaux par jour mais actuellement, la tannerie de Rouïba produit uniquement 1500 peaux journalier

I.D.7. Nourriture du cuir

La nourriture du cuir a pour but essentiel d'éviter l'agglutination des fibres par une lubrification interfibrillaire qui communique au cuir souplesse et imperméabilité relative.

Une opération de nourriture met en présence un bain, une nourriture et une peau. Pour un article déterminé, le choix d'une nourriture se fait en fonction du mode d'incorporation de celle-ci, de la nature des traitements antérieurs que la peau a subi, ainsi que de l'article désiré [107-108].

I.D.7.1. Principes généraux de la nourriture du cuir

I.D.7.1.1. Modes d'incorporation

Il existe trois(03) modes d'incorporations :

- 1-L'incorporation par contact direct d'une matière grasse (le chamoisage et la mise en suif)
- 2-L'incorporation en milieu solvant ou imprégnation
- 3- L'incorporation de matière grasse sous forme d'une émulsion huile dans l'eau

Nous retenons la troisième. C'est la forme la plus souvent utilisée, la quantité de bain varie de 80 à 100% par rapport au poids des peaux.

Dans des cas peu fréquents, comme par exemple une mise en huile, l'émulsion eau dans l'huile peut être pratiquée [109].

I.D.7.1.2. Elément de base d'une formule de nourriture : La matière grasse

La matière grasse, appelée aussi lipides, constitue une famille de substances hétérogènes dont le point commun essentiel est d'être insoluble dans l'eau. Pour prévoir les comportements et les effets de ces matières grasses sur le cuir il est donc nécessaire dans un premier temps de donner un aperçu général de leurs principales caractéristiques.

I.D.7.1.2.1. Caractérisation des matières grasses

Les matières grasses varient selon leur nature, le lieu d'extraction et la saison de production. Elles peuvent être caractérisées par les propriétés données dans le chapitre III consacré à l'étude des huiles végétales brutes.

I.D.7.1.2.2. Classification des matières grasses

Nous distinguerons deux classes de matière grasse :

- Les matières grasses d'origine minérale ou synthétique
- Les matières grasses d'origine naturelles.

Relativement à notre thème, nous considérons les matières grasses d'origine naturelles.

Matières grasses naturelles

Les matières grasses naturelles sont composées essentiellement de triglycérides d'origine végétale.

Elles sont moins utilisées que les graisses animales, à cause de leur coût. Elles ont néanmoins des utilisations très particulières. Ainsi, l'huile de ricin très peu soluble dans les

solvants habituels sert de base de nourriture pour les peaux nécessitant une grande résistance aux solvants [110].

Les huiles végétales sont d'excellents additifs pour les huiles animales susceptibles de produire une repousse grasse.

I.D.8. NOURRITURE SYNTETIQUE DU CUIR

La production d'une formulation de nourriture passe par le mélange en proportion soigneusement élaborée des matières grasses d'origine naturelles et/ ou d'huile minérales. Les caractéristiques des nourritures dépendront de ces composants et des transformations éventuelles qu'ils auront subies.

I.D.8.1. Transformations des matières grasses

Il s'agira généralement de modifier la polarité des huiles de telle sorte que leur incorporation aux cuirs soit possible et apporte à la peau les qualités requises.

Les transformations les plus connus sont : La sulfatation, la sulfonation, la phosphatation, des nourritures cationiques, des nourritures non ioniques, et des nourritures amphotères. Nous nous intéresserons aux nourritures anioniques et plus particulièrement aux savons.

I.D.8.2. Nourritures anioniques

Ce sont les plus anciens dérivés anionique solubles ou émulsionnables dans l'eau. Il existe plusieurs types de savons :

- **Savons d'empattage.** Qui contiennent encore de la lessive de saponification. (Ils contiennent également l'excès de glycérol)
- **Savon relargué.** Le savon de Marseille.
- **Savons de soude.** Sont plus fermes que les savons de potassium
- **Savons de bases aminées.** Ayant un très bon pouvoir émulsifiant. Ils sont utilisés comme dégraissant, dans les cires [111-112].

Les dérivés anioniques représentent l'une des catégories des produits auxiliaires la plus utilisée en tannerie. Les dérivés anioniques jouissent d'un grand pouvoir hydrophile grâce à leurs groupements polaires à caractère anionique. Les savons étaient utilisés pour émulsifier les huiles vierges, leur utilisation est devenue très limitée car ils présentent beaucoup de difficultés de préparation des émulsions.

I.D.8.3. Industrie du cuir

Les opérations de transformation de la peau en cuir se faisant essentiellement en milieu aqueux, les tensioactifs ont un rôle déterminant dans toute la filière en tant que mouillants, détergents, émulsionnants ou dispersants, en particulier pendant la nourriture où les matières grasses doivent être préalablement émulsionnées avant d'être incorporées au cuir. Nous avons dressé (Tableau 11), une liste non exhaustive, des principales utilisations des tensioactifs dans l'industrie du cuir [73 - 77].

Tableau 11: Principales utilisations des tensioactifs dans l'industrie du cuir

Opérations	Types	Caractères ioniques	Effets recherchés
Conservation	Fongicide	A-C	Arrêter le développement des microorganismes
Pelannage	Emulsifiant	A-NI	régulariser l'action des agents d'épilation
Dégraissage	Emulsifiant	A-NI	éliminer les graisses excédentaires
Déchaulage	Mouillant	A	régulariser l'opération
Tannage	Dispersant	A	dispenser les tanins
Retannage	Mouillant	A-C	modifier les charges de surface, disperser tanins
Teinture	Auxiliaire de teinture	A-NI-C	améliorer l'unisson
Nourriture	Emulsifiant	A-NI-C-AM	lubrifier les fibres, améliorer les caractères physico-chimiques
Finissage	Dispersant, émulsifiant	A-NI-C	plastifications des couches pigmentaires

I.D.9.Emulssion de nourriture du cuir

Jusqu'ici ces propriétés se font en milieu aqueux. Ultérieurement, auront lieu le séchage, les opérations mécaniques pour assouplir le cuir et en fin le finissage. Il est nécessaire de faire la nourriture en milieu aqueux. C'est la raison pour laquelle la matière grasse doit

être sous forme d'émulsion. Cette émulsion peut être fine ou grossière, ce qui conduit à différentes pénétrations. Elle doit être suffisamment stable pour pénétrer dans la peau où elle doit se casser. Ainsi le bain s'épuisera. De plus, la rupture de l'émulsion doit être graduelle pour éviter que la matière grasse ne se dispose qu'en surface. On voit que le phénomène de nourriture des peaux est très complexe. Ce qui exige un passage en revue approfondi sur les émulsions de nourriture du cuir [113-115].

I.D.9.1. Préparation d'une émulsion de nourriture

Pour avoir une efficacité maximum dans l'utilisation des huiles de nourriture notamment, en termes de stabilité, quelques principes sont à respecter :

- La préparation devra être homogène, la solubilisation préalable de la nourriture dans l'eau est préférable pour faciliter l'inversion des phases (passage progressif de l'émulsion W/O en émulsion O/W).
- La température de prédilution doit être égale à la température de bain. Pour les matières grasses solides, il faut les diluer de préférence dans de l'eau chaude à température voisine de leur point de fusion.
- L'émulsion doit être faite juste avant l'application de la nourriture car le temps a une influence négative sur la stabilité de l'émulsion.

I.D.9.2. Microémulsions dans l'application de nourriture

La finesse des tailles des particules des microémulsions permet une grande diffusion dans les espaces inter fibrillaires. L'utilisation d'une microémulsion permet ainsi d'avoir une nourriture stable même dans un milieu riche en électrolytes tel que le bain de tannage [116].

I.D.9.3. Condition d'application des nourritures

La structure chimique des tensioactifs est certes comme nous venons de la voir de première importance lors de la mise en contact du corps gras et du cuir, mais les propriétés physiques du milieu auront un effet déterminant lors de la diffusion dans la structure collagénique.

- **Température.** La température agit sur la dissociation des ions, la diminution de la tension superficielle et la viscosité des émulsions améliorant ainsi la pénétration et la quantité de graisse fixée donc l'épuisement de bain.

La température d'application conseillée est de 60°C, toutefois on arrive à des résultats satisfaisants à une température égale à 40-45°C et même à température ambiante dans le cas d'une nourriture de surface qui rend la peau nourrie plus résistante [108].

- **pH.** La vitesse de fixation des agents ioniques est réglée par le pH du milieu et la valeur du point isoélectrique de la peau. Plus la différence entre les deux valeurs est grande plus la fixation des ions est rapide. Cependant, la sensibilité de la nourriture au pH dépend de la nature de la nourriture. [108].

- **Neutralisation.** Elle est importante dans le cas du tannage au chrome. Le but est d'éliminer les acides gras libres présents dans le cuir avant ou pendant le tannage minéral ou ceux formés au cours du vieillissement.

Une neutralisation entraîne un élargissement des pores donc contribue à une meilleure pénétration, distribution et fixation des corps gras.

- **Rinçage.** Cette opération est indispensable pour les peaux tannées au chrome ; il permet d'éliminer les excès de sel de chrome et autres sels résiduels.

La dureté de l'eau de rinçage a son importance. Une eau riche en sels affecte la pénétration de la nourriture et entraîne un dépôt de matière grasse en surface pouvant éventuellement repousser plus tard. Dans tous les cas, les peaux rincées avec une eau dure deviennent toujours plus foncées en fin d'opération et ont tendance à avoir un toucher plus gras [117-118].

- **Concentration du bain.** En jouant sur la concentration du bain, on peut orienter la fixation des composés d'un côté ou de l'autre. Une faible concentration du bain oriente la fixation de la nourriture du côté chair à l'inverse d'une forte concentration qui l'oriente côté fleur [118].

- **Finesse des particules.** Indépendamment de la charge du cuir, la présentation de la nourriture est favorisée par la finesse des émulsions. Celle-ci est en relation directe avec la quantité d'émulsion contenue dans la nourriture.

- **Quantité mise en œuvre.** Elle varie en fonction de la concentration du bain et de l'article voulu. Selon Cramer la quantité mise en œuvre n'a que très peu d'influence sur le caractère du cuir et de sa souplesse si l'on se réfère à des peaux dégraissées ou non [108 - 120].

- **Temps de rotation.** Des études ont montré qu'en quelques minutes l'épuisement du bain est presque complet, une durée moyenne de 30mn est suffisante. Dans la pratique, un temps petit permet généralement une meilleure diffusion en profondeur assurant une meilleure qualité de la peau [118].

- **Charge des appareils.** L'augmentation de pression dans le foulon, liée à une charge trop élevée, a une influence néfaste sur le débit d'écoulement des particules, en provoquant leur adsorption (phénomène de plaquage).

Un foulon rempli à moitié donne les meilleurs résultats. En augmentant la charge, la qualité des résultats obtenus diminue très vite [121].

I.D.9.4. Mécanisme de fixation des huiles de nourriture sur le collagène

L'opération de nourriture peut être assimilée à une chromatographie d'adsorption, les trois éléments en présence sont :

- Le cuir qui joue le rôle d'adsorbant
- Les matières grasses qui sont les solutés
- Le bain qui sert d'éluant.

Adsorbant. L'adsorbant ou la peau ne peut être considéré comme un élément homogène, des variations en surface et en épaisseur et des traitements antérieurs qu'il a subis. [122].

L'homogénéité de la peau au départ est associée à l'homogénéité des traitements antérieurs [108].

Soluté. La fixation des particules dépend de la nature et des quantités d'émulsifiants ainsi que de la nature des produits émulsifiés.

Il est à noter enfin que les nourritures anioniques se fixent uniformément et en forte quantité quelque soit le tannage.

Eluant. Sauf dans des cas particuliers, l'éluant est généralement de l'eau. La concentration du bain influence la diffusion et l'orientation coté fleur ou chair des matières grasses (les solutions) dans le cuir (absorbant) ainsi que la quantité fixée.

I.D.5. Accidents de nourritures

Les accidents de nourriture sont pour l'essentiel le plaquage, et les repousses.

Couleurs non-uniformes. En général, la nourriture et la teinture se fait dans le même bain, les colorants étant solubles dans les matières grasses, une mauvaise répartition de la nourriture entraînera une mauvaise répartition des colorations [128].

La nourriture apparaît donc comme une opération complexe et quelques fois déroutante, donc la maîtrise est plus le résultat d'un savoir faire acquis que d'une théorisation poussée des milieux organisés.

PARTIE II.A. Etude de L'huile Végétale Brute de Tournesol

En fonction des arrivages les huiles végétales brutes (HVB) constituant la matrice de base, sont raffinées soit en mélange (colza, soja et soja) ou séparément pour la production d'huile destinée à la consommation alimentaire selon le codex Alimentarius.

L'huile de tournesol qui fût notre HVB, a été récupérée de l'unité des corps gras de Bejaia.

L' HVBT de provenance les Etats unis d'Amérique est référenciée Heliantus Anus L N° 15 12 11 10 Clef P (Année de production janvier 2006), elle est stockée à froid (-4 C°) dans une cuve en acier inoxydable.

Le premier travail entrepris consistait à caractériser l'huile végétale brute de tournesol à l'aide de techniques analytiques classiques relatives à l'oléochimie et appuyées par des méthodes spectrales qui sont les suivants :

II.A.1. Déterminatin des constantes physicochimiques de l'HVBT

Les constantes physicochimiques de l'HVBT porte essentiellement sur les parametres suivants:

- La densité (D_{20})
- La viscosité (V_{20})
- L'indice de réfraction (n_{20})
- L'indice de d'iode (II)
- L'indice de saponification (IS)

Les constantes physicochimiques de l'HVBT sont déterminées à l'aide de techniques analytiques classiques relatives à l'oléochimie (normées AFNOR NT60).

II.A.2. Composition centésimale en acide gras de l'HVBT

Après estérification par méthanolyse (en milieu alcalin) des HVBT selon WOLFF Les esters éthyliques d'acides gras sont identifiés sur une colonne carbowax de longueur L=50m (CPG) et de diamètre. Le chromatographe type : CHROMPACK CP 9001. Équipé d'un injecteurs split d'ionisation de flamme (FID).

Les températures du four de l'injecteur et du détecteur sont respectivement de 150 à 200°C avec un gradient de 5°C/min.

Le gaz vecteur est l'hélium (He) à un débit de 2ml/min. Le volume injecté dans la colonne est de l'ordre de 0.5µl [130-132].

II.A.3. Identification structurale de l'HVBT

L'identification structurale est réalisée à l'aide de méthodes spectrales qui sont la spectrophotométrie infrarouge (IR) et la spectrophotométrie ultraviolette (UV).

-Spectrophotométrie infrarouge (IR) l'HVB. L'utilisation de la spectrophotométrie infrarouge à l'étude des huiles a été décrite par Berton, Helme et Molines. Nous avons utilisé un spectrophotomètre donnant un spectre de 4000 à 400 cm^{-1} . L'appareil utilisé est GAN 1000 PC Perkin Elmer. Les huiles ont été examinées par dispersion sur une pastille de KBr [130-132].

-Spectrophotométrie ultraviolette (UV) l'HVBT. Son utilisation dans la chimie des corps gras ont été définie en France par Desnuelle Massoni et Wolff. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UNICAM UV2 UV/visible V2.04, à prismes de quartz. Les mesures ont été réalisées en solution d'hexane [14, 130-131].

II.A.4. Critères de qualité de l'HVBT

Les critères de qualité portent essentiellement : sur l'indice d'acide (mg KOH/gr CG :I A) est la quantité de milligramme de potasse (KOH) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans un (1) gramme de corps gras, la teneur en phosphatides (%) analysés par la colorimétrie jaune et insaponifiables (%) (Norme AFNOR NT60) [130].

II .A. 5.Contaminants de l'HVBT

Les contaminants portent sur les métaux décelés par spectrophotométrie d'absorption atomique le type d'appareil utilisé est : Perkin Elmer 1000 -100 B.

PARTIE II. B: Etude des Eaux de Lavage et Séparation

II.B.1. Eaux de lavage (EL)

Les EL, sous-produit issu du raffinage classique des huiles végétales alimentaires, au stade de la neutralisation à la soude, où il y a élimination des acides gras libre (AGL) en savon. Les EL sont appelées eaux savonneuses. Leur conservation a nécessité leur mise au froid à - 4 C°.

La caractérisation des EL a été conduite à l'aide de divers moyens d'analyses.

- L'étude microbiologique
- L'étude de dispersion
- L'étude dans la chimie des eaux
- Le fractionnement sur plaque mince
- La spectrophotométrie infrarouge (IR)
- La spectrophotométrie ultraviolette (UV)
- L'étude rhéologique
- Dosage des métaux.

II.B.1.1. Etude microbiologique des EL

Nous avons procédé à une revivification des souches bactériennes dans deux Erlenmeyers autoclavés à 120° C remplis, chacun, de 30 ml de milieu de culture SH standard et ensemencés de 10 ml des EL. Un Erlenmeyer incubé à température ambiante, le second sous froid à -4°C (comme est supposée la conservation des EL) pendant 15 jours. L'observation microscopique qui a été faite d'un microscope du type ZEISS AXIOPLAN couplé à un appareil photo OLYMPUS OPTICAL ZOOM, (grossissement : GR 400*0.75), l'appareil est supposé traduire en image l'éventuel présence de microorganismes dans les EL..

II.B.1.2. Paramètres physicochimiques des EL

Relativement à la matière première à raffiner et les matières consommables, les paramètres physicochimiques sont déterminés selon la norme NF T90 sont :

-Le pH, ou potentiel d'hydrogène indique la concentration en H^+ paramètre évalue l'acidité ou la basicité d'un effluent (méthode normalisée NF T 90 008).

- Les phosphates (PO_4 :mg/l) et le phosphore total couvrent l'ensemble des formes phosphorées présentes dans l'eau (phosphates, polyphosphates et organophosphates – méthode normalisée NF T 90 023),

- Les nitrates (NO_3 : mg/l) méthode colorimétrique « salicylate de sodium » (Méthode norme NT90012),

-Les sulfates (SO_4 :mg/l) méthode gravimétrique, les ions SO_4^{2-} sont précipité à l'état de sulfates de barium.

- Le savon (mg/l) méthode colorimétrique au « bleu de méthylène »

-Les graisses (mg/l) elles participent à la constitution de la charge la DBO_5 et de la DCO_5 .

- La salinité (mg/l), la détermination des sels solubles est effectuée selon la méthode normalisée NF T 90 111.

- Les matières en suspension (MES : mg/l), les MES caractérisent la fraction non dissoute. Elles englobent tous les éléments en suspension dans l'eau dont la taille permet leur rétention sur un filtre de porosité donnée (méthode normalisée NF T 872).

- La conductivité électrique (CE : ms.cm^{-1} , le conductimètre est un JENWAY) est l'aptitude des ions existants dans une solution à conduire le courant.

-La turbidité (NTU) la mesure de la turbidité est une indication sur la matière solide en suspension, le turbidimètre est un 21000 HACH.

- La demande en oxygène biologique DBO_5 : mg/l, le DBO_5 mètre est un OXITOP BOX) correspond à la quantité d'oxygène consommée à 20°C et à l'obscurité pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques présentes dans l'eau,

-La demande en oxygène chimique DCO_5 : mg/l, le DCO_5 mètre est un ACH LECTUR DR 2000 couplé à un réacteur HACH correspond à la consommation globale à chaud de l'oxygène du dichromate de potassium (méthode normalisée NF T 90 101). Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables, ces deux derniers paramètres conduisent à la détermination de la biodégradabilité ($K : \text{DCO}_5/\text{DBO}_5 \cdot 100$) des EL [142].

II.B.1.3. Chromatographie sur couche mince des EL

La technique de fractionnement est un procédé analytique de séparation qui consiste à identifier les constituants d'un mélange. Les EL ont été soumises à un fractionnement sur couche mince. Pour cela, nous avons utilisé des plaques de gel de silice (SI60F254, MERCK),

les phases mobiles testées sont le chloroforme et le mélange Hexane/Acétate d'éthyle 8V/1V. Le révélateur utilisé est la Rhodamine B (solution à 0,4% dans l'éthanol) avec une lampe UV à 366 nm [143].

II.B.1.4. Spectrophotométrie infrarouge (IR) des EL

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de type d'appareil utilisé est GAN 1000 PC Perkin Elmer (de 400 à 4000 cm^{-1}). Les EL ont été examinées par dispersion sur une pastille de KBr [143].

II.B.1.5. Spectrophotométrie ultraviolette (UV) des EL

Nous avons utilisé un spectrophotomètre du type UNICAM UV2 UV/visible V2.04 à primes de quartz. Les mesures ont été réalisées en solution d'hexane après séparation au chloroforme [143-144].

II.B.1.6. Dosage des impuretés des EL

Le dosage des impuretés des EL porte essentiellement des insaponifiables - insaponifiés sulfates et alcali libre (Norme AFNOR NT61).

II.B.1.7. Propriétés rhéologiques des EL

Les différents paramètres rhéologiques étudiés sont les suivants :

Viscosité cinématique ($C_p: V_{20}$) se définit comme étant le rapport de la viscosité dynamique en centipoise sur la densité d'un fluide.

Viscosité dynamique ($C_p: V_{20}$) définit l'état d'un fluide dont les molécules sont freinées dans leur déplacement par des interactions ou des associations moléculaires plus ou moins intenses, elle dépend de la température, viscosimètre est un HVU 90 HERZOG, normée ASTM D 4052.

Viscosité apparente ($C_p: \mu a$) est fonction du taux de cisaillement, est indispensable pour prévoir l'écoulement dans les canalisations distribuant la graisse à divers organes (norme NF 60-139).

Viscosité plastique ($C_p: \mu p$) correspond au rapport de la variation de la tension de cisaillement à la variation correspondante au taux de cisaillement

Yield value ou point value (γ_v ou γ_p : Pa) déterminé par le double de la différence entre la viscosité apparente et la viscosité plastique. Ces viscosités sont déterminées à l'aide d'un rhéomètre de marque FANN.

Densité ($20^{\circ}\text{C}/\text{eau} / 20^{\circ}\text{C g/cm}^3 :D_{20}$) est de rapport de la masse par son volume à une température donnée, le densimètre est un DMA 48A P PAA.

Indice de réfraction (n_{20}) est une propriété physique des liquides qui permet par une simple mesure de vérifier leur pureté. L'indice de réfraction dérive du fait que la vitesse de la lumière varie lorsque le rayon traverse le liquide, le réfractomètre est un ABBE 60 normé ASTM D 44.

II.B.1.8. Contaminants des EL

La présence de certains métaux a été mise en évidence par spectroscopie d'absorption atomique (AA). L'appareil est un Perkin Elmer 1000-100B.

II.C.Séparation de Phase des EL

Après avoir confirmé la présence du savon et des matières grasses dans les EL. Leur séparation s'impose, et ce, afin de procéder à leur étude. La conservation au froid des EL a renforcé la stabilité physique du caractère émulsionnant des EL [73], ce qui sous entend une grande difficulté à briser l'émulsion et séparer ces différents constituants [139].

II.C.1 Protocole de séparation de phase des EL

Les procédés de séparation mécanique utilisés à cet effet, sont la centrifugation à 2000 et 3000 tours/minute, la décantation et l'extraction aux solvants.

Seule cette dernière nous a été d'un résultat probant. Elle s'est effectuée sous l'action combinée de deux solvants (éther diéthylique et alcool éthylique), et ce, de façon à rendre la substance à séparer soluble dans un solvant que dans l'autre. Ce qui augmente la capacité d'extraction [84,159].

-L'extraction est efficace, si on procède à une extraction successive de petites portions de solvant.

-Pour casser une émulsion, un relargage par une solution saline permettrait une séparation nette de la phase aqueuse et de la phase organique [159].

-Le protocole opératoire est le suivant

A 700 ml des EL contenue dans une ampoule à décanter, on ajoute 200ml d'éther diéthylique par portions successives. On fait suivre par ajout de 100-150ml d'alcool, une agita-

tion énergique et répétée du contenu avec ouverture du robinet sera salutaire à la diminution des pressions de vapeurs du solvant.

- Une décantation permettra la séparation des trois phases.
- Une évaporation des solvants des phases séparés.
- Une récupération et une pesée du contenu des matières existantes dans notre matrice.

Afin d'optimiser le rapport des volumes des EL et de solvants nécessaires pour aboutir à une bonne séparation des phases, des essais de variation des volumes a été réalisée.

II. D .1. PHASE HUILE

La séparation des phases nous a permis d'isoler l'huile et le savon.

En ce qui concerne la phase huile, celle-ci a été récupérée par évaporation du solvant (éther diéthylique) et soumise à une caractérisation.

La caractérisation de l'huile extraite a porté essentiellement sur sa quantification et sa qualification.

II.D.1.1. Evaluation quantitative de l'huile

La quantification de la fraction huile s'est faite par simple pesée.

II.D .1.2. Evaluation qualitative de l'huile

L'évaluation qualitative de l'huile a porté essentiellement sur les analyses suivantes :

- La chromatographie sur couche mince (CCM)
- Les méthodes d'analyses classiques de l'huile
- L'étude de la structure de l'huile
- Les méthodes spectrales

II.D.1.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince CCM développée par HP Kaujman et W.Trappe [160]. La distance de rétention permet de différencier et de classer les substances en présence.

Pour cela nous avons procédé à une étape comparative par homologation.

Les huiles de colza, de soja (ou soja) et de tournesol étant des huiles comestibles nous ont servi de standard de référence.

La mise en évidence du type d'huile a été pratiquée sur une plaque de gel de silice Kiesel gel SI 60 F 254 Merk.

Notre huile et celle de référence ont été trempées en solution d'oxyde diéthylique pour la mise en spots.

Le développement s'est effectué dans un mélange oxyde diéthylique et éthanol dans les proportions volumiques 1/1. Les spots ont été délimités avec la rhodamine B dans l'éthanol à 0.4% après exposition à une lampe UV à 366nm.

Notre huile sera caractérisée par un rapport frontal RF résultant du rapport de distance parcourue par le composé et celle parcourue par la phase.

II.D.1.2.2. Méthodes analytiques classiques de l'huile

La densité, la viscosité et la couleur représentent les caractéristiques physiques les plus importantes dont les définitions sont portées dans le chapitre III relatif à étude des huiles végétales.

- **Etude de la structure de l'huile**

- **Etude de la longueur de la chaîne** : Déterminée par deux indices : l'indice de saponification et l'indice de neutralisation dont les définitions sont portés dans le chapitre III consacré à étude des huiles végétales.

- **Etude de l'insaturation des chaînes grasses** : Déterminée par deux indices également: l'indice d'iode et l'indice réfraction dont les définitions sont portées dans le chapitre III consacré à étude des huiles végétales.

- **Méthodes spectrales**

L'appui des méthodes spectrales telles que la spectrophotométrie infrarouge IR et l'ultraviolet UV, nous ont été d'un imposant complément. Ces dernières sont très recommandées par les lipochimistes pour l'étude des corps gras [130 -132,149].

II .E. PHASE SAVON

II.E.1. Séchage la masse savon

Après filtration de la masse savon extraite suffisamment fluide, celle-ci a été séchée à 103° C. L'évaluation de la phase savon a porté sur sa quantification et sa qualification.

II.E.1.1. Evaluation quantitative du savon

L'évaluation quantitative de la phase savon été réalisée par simple pesée

II.E.1.2. Evaluation qualitative du savon

Les différentes analyses permettant d'identifier le savon sont bien connues [144] :

- La chromatographie sur couche mince CCM.
- La spectrophotométrie infrarouge IR.
- Les caractéristiques structurales fondamentales du savon.
- La caractérisation du savon.
- Les propriétés physiques du Savon.
- Les propriétés chimiques du Savon.
- L'étude rhéologique.
- L'analyse élémentaire.

II.E.1.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince CCM est une application directe de l'analyse qualitative, sous certaines conditions de travail (le solvant choisi est l'éthanol dans lequel la quasi-totalité des agents de surface sont solubles) [144].

Nous avons procédé par homologation. L'étalon de référence est le savon de Marseille, et ce, dans les mêmes conditions qu'antérieurement

II.E.1.2.2. Spectrophotométrie infrarouge (IR) du savon

La spectrophotométrie infrarouge (IR) porte sur les fonctions principales du tensioactif et d'autre part, sur les classes (et parfois même les types) d'agents de surface présent. Le type d'appareil a été déjà décrit précédemment.

II.E.1.2.3. Caractéristiques structurales fondamentales du savon

Les caractéristiques structurales fondamentales du savon sont réalisées par diffraction X, l'appareil utilisé est un diffractomètre X'PERTPRO de PANALYTICA, Tube en cuivre, détecteur X' célérateur, logiciel d'interprétation High score et au microscope à balayage MEB, l'appareil utilisé est un Philips XL20.

II.E.1.2.4. Caractérisation du savon

La caractérisation du savon, pour l'essentiel, porte sur la teneur en glycérol, la teneur en alcali caustique (libre et total) et la teneur en sel (NaCl). Déterminés sous la norme AF-NOR [61].

II.E.1.2.5. Impuretés du savon

Les principales impuretés des savons sont le sulfate de sodium, insaponifié-insaponifiable et alcali libre. Elles sont déterminées sous la norme AFNOR [61].

II.E.1.2.6. Caractéristiques physiques du savon

Elles portent essentiellement sur les paramètres suivants : La HLB par la méthode empirique de GRIFFIN, la tension superficielle en dyne/cm, la concentration micellaire critique CMC en mol/l déterminée suivant méthode de LECOMPTE DE NOUY [61].

II.E.1.2.7. Caractéristiques chimiques du Savon

Les propriétés chimiques portant essentiellement sur la détermination de la matière grasse, de la matière active et de l'indice de neutralisation sont déterminées suivant la norme AFNOR [61].

II.E.1.2.8. Etude rhéologique du savon

L'étude rhéologique a porté essentiellement sur la détermination de la densité, de la viscosité cinématique et dynamique, et de l'indice de réfraction. Les appareils utilisés ont été déjà décrits plus haut.

V.D.1.2.9. Analyse élémentaire du savon

Il s'agit dans cette analyse de l'identification des cations minéraux (sodium, potassium, ammonium) réalisable par spectrophotométrie d'absorption atomique [162]

PARTIE.III.A. HUILE VEGETALE BRUTE DE TOURNESOL**III.A.1.1. Constantes physicochimiques l'HVBT**

Les résultats des constantes physicochimiques l'HVBT sont consignés dans le tableau12

Tableau 12. Principales constantes physicochimiques de l'HVBT

Constantes physicochimique	D₂₀ (20°C/eau 20°C)	v₂₀ (CP)	n₂₀	II (gI₂/100gr CG)	IS (mg KOH/grCG)
Valeur	0.922	54	1.475	128	190

Les valeurs principales des constantes physicochimiques de l'HVBT sont en parfait accord avec la spécification du codex stand 23.981. Ces constantes sont des critères distinctifs de l'HVBT. Elles notent une appréciable longueur de chaîne grasse insaturée, lui conférant une franche fluidité [156, 163-166], et la caractérise d'huile siccative [47,130]. Cette spécificité fait d'elle un excellent lubrifiant [51], étendant considérablement son utilisation [45- 53].

III.A.1.2. Composition centésimale en acide gras de l' HVBT

Le profil en acides gras de l'HVBT est décelé par le chromatogramme (Figure 16) et leur composition centésimale est donnée dans le Tableau 13.

Tableau 13. Composition centésimale en acide gras (AG) de l' HVBT

Acide Gras	Palmitique C16 : 0	Palmitoléique C16 :1	Stéarique C18 : 0	Oléique C18 : 1	Linoléique C18 : 2	Linolénique C18 : 3	Arachidique C20 : 0
Valeur(%)	8.943	0.165	5.723	25.096	58.603	0.611	0.639

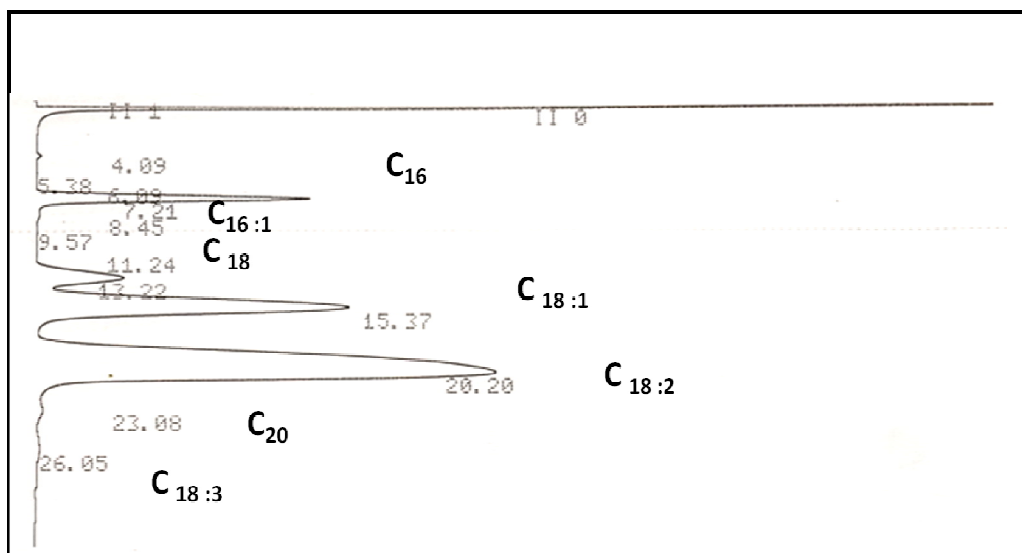


Figure 16. Chromatogramme de l' HVBT

Le chromatogramme suggère plusieurs remarques. On note une absence frappante en acide gras « léger » ($C < 12$) et celles de chaînes grasses à carbone impair. Ces derniers sont des éléments préférentiels des bactéries dont elles puisent leur substrat alimentaire [134], ce qui confère une virginité microbienne à nos huiles.

En revanche, une bonne proportion en acide gras à chaîne « moyenne » C_{16} , et une abondance en acides gras poly insaturés (AGPI) en C_{18} .

La littérature nous apprend que chez les végétaux, les AG en C_{18} sont les formes les plus répandues et précise que leurs propriétés émulsifiantes et biodégradabilité.

Cette part distinctive, leur offre un spectre appréciable d'applications industrielles, où ils sont employés soit comme excipient, soit comme source de substance active.

Donc l'HVBT a un profil de composition en acides gras bien caractéristique, ce qui favorise leur intérêt à des fins industrielles où les agents de surfaces sont très demandés [46, 51-57].

III.A.1.3. Analyse structurale de l'HVBT

-Spectrophotométrie infrarouge (IR) l'HVBT.

La structure des acides gras a été corroborée par la spectrophotométrie (IR). Le spectrogramme exprime des bandes d'absorption suivantes (Figure 17):

-La bande d'absorption à 3057 cm^{-1} définie par la vibration γ (OH), est due au groupement carboxyle (COOH) dans les acides carboxyliques [164-165].

-La bande d'absorption à 2960 cm^{-1} est due à l'absorption des CH, CH₂, CH₃ qui traduisent une longue chaîne carbonée à caractère acide définissant un acide gras insaturé diène conjugué.

- Les bandes d'absorption à 2924 cm^{-1} et à $2868,28\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques de C-H des groupements CH₂ [131-132].

Ces bandes d'absorption correspondent aux acides gras avec une instauration des diènes qui nous ont été confirmées par la spectrophotométrie ultra violette UV dans la zone de $232\text{ m}\mu$ [131].

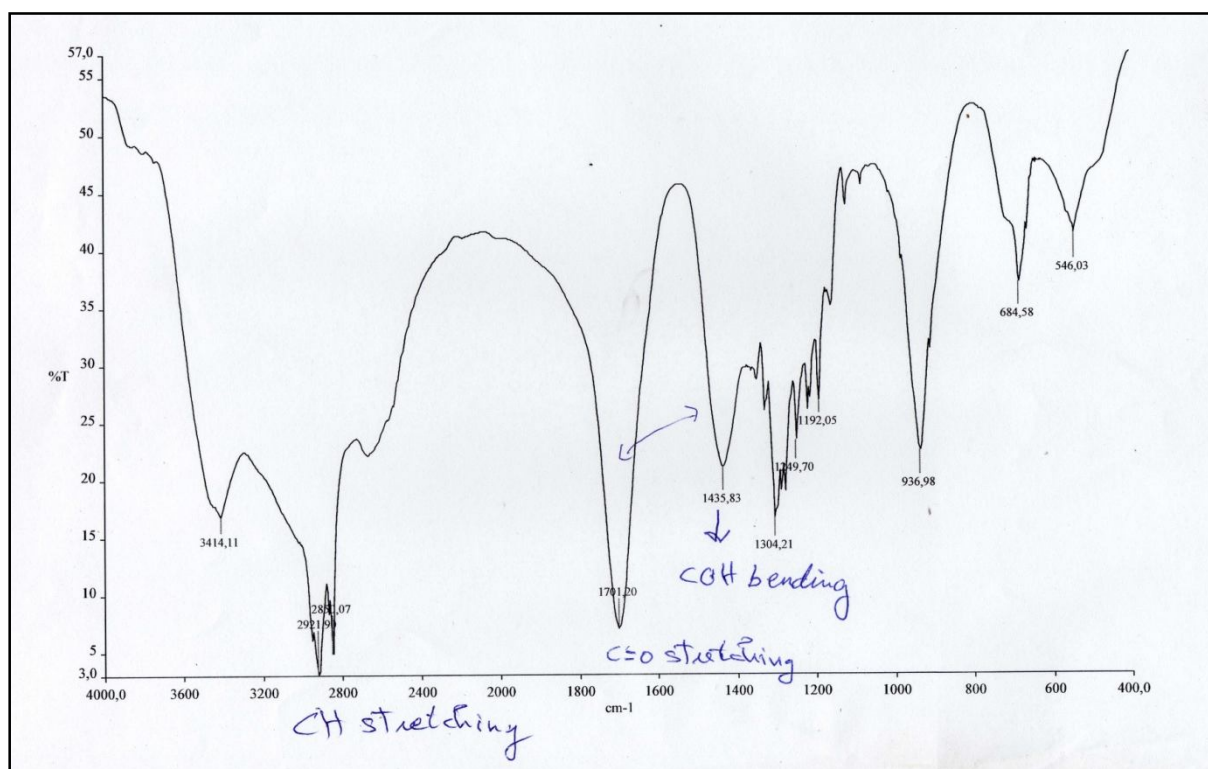


Figure 17. Spectrogramme la spectrophotométrie infrarouge (IR) l'HVBT

-Spectrophotométrie ultra violette (UV) l'HVBT.

Le spectre (UV) exprime une extinction des diènes conjugués qui absorbe au voisinage de $232\text{ m}\mu$ relatif aux doubles liaisons C=C, et même une extinction des triènes conjugués qui absorbent au voisinage de $270\text{ m}\mu$ (produit secondaire d'oxydation) [130- 135] (Figure 18).

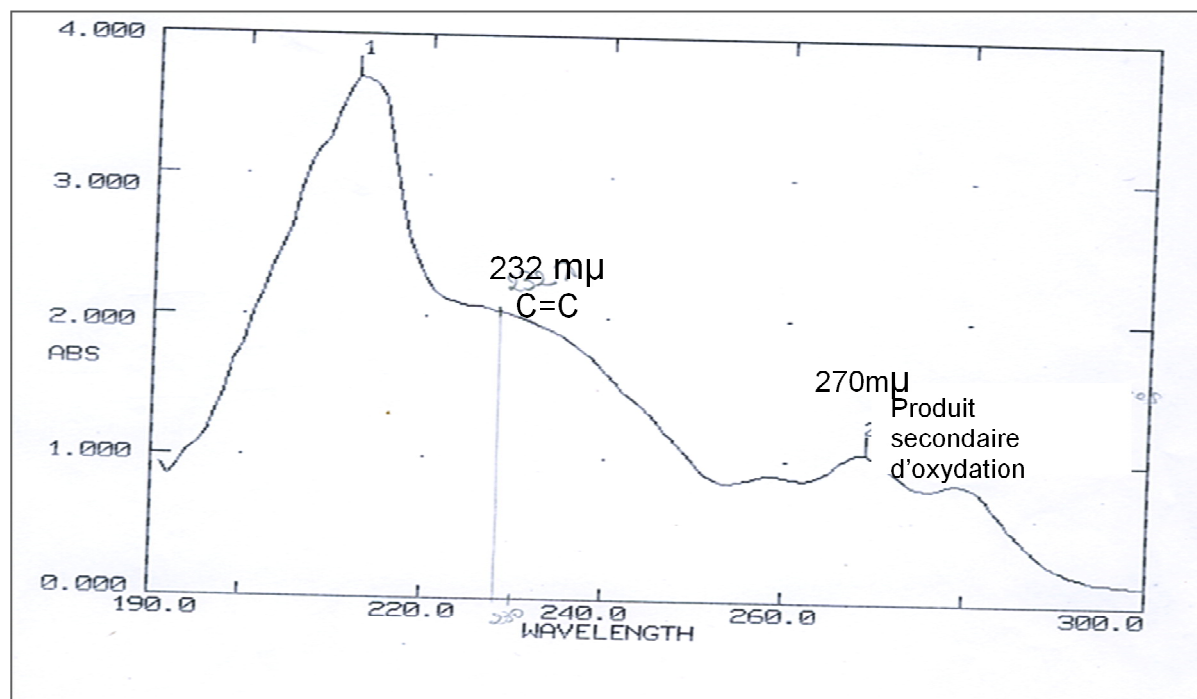


Figure 18. Spectrogramme la spectrophotométrie ultra violette (UV) de l'HVBT:

III. A.1.4. Critères de qualité l'HVBT

La qualité de l'HVTB est certifiée principalement par l'indice d'acide, la teneur en phosphatides en % ainsi que la proportion en insaponifiables en % (Tableau14).

Tableau 14: Critères de qualité de l'HVBT

Critère de qualité	Indice d'acide (mgKOH/g CG)	Phosphatides	Insaponifiables
Valeur	0.20	0.23	0.17

Les critères de qualité de l'HVBT porte pour l'essentiel sur l'indice d'acide de l'HVBT par leur valeur exagérée montre une présence accrue en acide gras libre (AGL) générées naturellement par l'hydrolyse de HVBT (au cours de son stockage). Son raffinage les éliminera sous forme de sels d'acides gras (savon), et seront évacués avec les phosphatides et les contaminants par lavage et s'incluront de fait à la composition des EL [130-138].

III. A.1.5. Contaminants l'HVBT

Parmi les contaminants l'HVBT le fer est le plus présent contaminant, le reste est à l'état de trace : cuivre, le plomb et l'arsenic, leur présence est reportée dans le Tableau 15.

Tableau 15. Contaminants mg/kg de l'HVBT

Contaminants	Fe	Cu	Pb	As
Valeurs (mg/kg)	1.5	0.4	0.1	0.1

III.A.2. Conclusion

Une siccativité et une bonne fluidité édifiée par l'étude des constantes physicochimiques (V_{20} : 54cp et n_{20} : 1.475) fait de l'HVBT un bon lubrifiants [130]

L'analyse fine par (GPG) et la spectrophotométrie (IR) et (UV) ont fait montre d'une abondance en (A G P I : 58%), particulièrement les acides gras essentiels (A G E). Cette huile, de part ses caractéristiques et plus particulièrement la longueur de leur chaîne, donne des savons liquides avec une lipophilie non négligeable, et ce, au stade de la neutralisation lors de leur raffinage, ces savons sont dotés de propriétés moussante, bactéricide, émulsifiantes, mouillantes et détergentes [55]. Qui feront la spécificité des EL pour qui nous consacrerons une étude avec séparation des phases.

PARTIE.III.B. LES EAUX DE LAVAGE ET SEPARATION

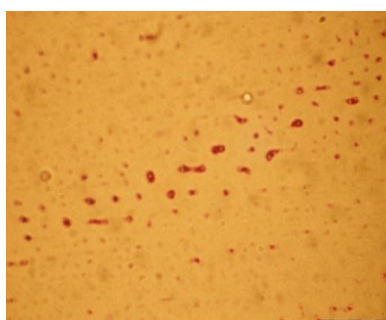
III.B.1. LES EAUX DE LAVAGE

III.B.1.1. Aspect physique des EL

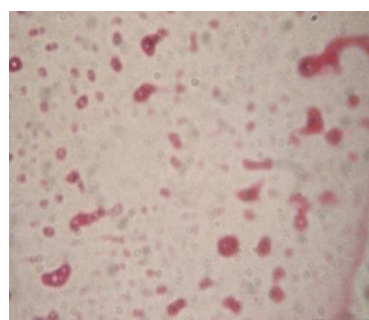
Les EL ont un aspect hydrocolloïdal stable, de couleur jaune ocre, dense, visqueux, poisseux, saponacé, gluant, et légèrement moussant de rhéologie onctueuse, d'une odeur manifeste du savon de Marseille, laissent supposer la présence de celui ci. Ce constat est confirmé du fait que le lavage des huiles après neutralisation donne un hydrocolloïde savonneux [14-15,138].

III. B.I.2. Etude microbiologique des EL

L'aperçu photographique montre que les EL sont vierges des microorganismes quelque soit la température, absence expliquée par un milieu aseptisé, par la présence de savon aux propriétés bactéricides (Fig 19).



EL : température ambiante



EL : 4°C

Figure 19. Etude microbiologique des EL

III.B.I.3. Analyse physicochimique des EL

La chimie des eaux donne une connaissance sur le contenu physicochimique des EL. Les résultats d'analyses sont rassemblés dans le tableau 16.

Tableau 16. Analyse physicochimique des EL

Paramètre	PO ₄	SO ₄	NO ₃	Savon	Huile	Salinité	MES	DCO	DBO	pH	Turbidité	Conductivité
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		NTU	ms cm-1
Valeur	24	191	2	15500	2582	3800	1.65	18.95	16.4	12	422	1.049

L'analyse physicochimique des EL montre une présence prépondérante de savon 15500mg/l et d'huile 2582 mg/l (conférant aux EL un caractère émulsifiant, gélifiant, stabilisant, lubrifiant, et bactéricide). Leur présence s'explique par la neutralisation des AGL dans l'huile brute qui lors du raffinage, donnent du savon liquide qui par lipophilie entraînent l'huile neutre [138-139], les phosphates, sulfates et nitrates présents, sont des agents neutralisants qui assurant la longévité des EL, qui sont turbides (422 NTU) [139].

Cette présence leur vaut un rangement dans les eaux résiduelles à caractère mixte [138-143]. La valeur 12 du pH confirme la présence de savon [73,139-152], et qu'il s'agit d'une émulsion huile dans l'eau (O/W) de grande stabilité [139]. Les valeurs de la DCO₅ 18.95 et de la DBO₅ 16.40 conduisent à bonne une biodégradabilité : (k) de 86.54% [140].

III.B.1.4. Chromatographie sur couche mince des EL

La chromatographie sur couche mince (CCM), (Bien que précise, ne permet pas de recueillir des quantités suffisantes de substrats au niveau de chaque spot pour réaliser ensuite une identification complémentaire), elle nous a permis, cependant, de déceler deux constituants aux rapports frontaux (RF) proches 0.346 et 0.339 (Fig20), il s'agit de l'huile pour le premier RF, et le second pour le savon (étant moins polaire) [144]

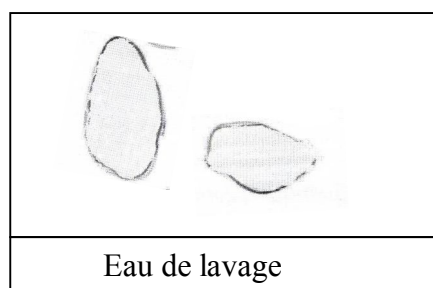


Figure 20. Chromatogramme CCM des eaux de lavage (EL)

III.B.1.5. Spectrophotométrie infrarouge (IR) des EL

Le spectrogramme (Fig 21) traduit pour l'essentiel des vibrations révélatrices de savon, d'acides gras et d'alcool :

Au-delà d'une absorption 3500cm^{-1} ; la bande proéminente des OH fait montre d'un important volume d'eau libre.

- Vibration de valence $\gamma\text{C-C}$ dans $\text{CH}=\text{CH}$, se rencontre vers 3016 cm^{-1} caractéristique des acides gras.

- Vibration de valence γCH , CH_2 , CH_3 , se rencontre vers et 2069 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 2356 cm^{-1} et 2315 cm^{-1} caractéristiques d'un sel d'acide carboxylique.

- Vibration de valence $\gamma\text{C-O}$ dans les esters se rencontre vers 1740 cm^{-1} .

- vibration de valence $\gamma\text{C}=\text{C}$ dans $-\text{CH}=\text{CH}-$ se rencontre vers 1650 cm^{-1} .
- vibration de valence $\gamma\text{R}-\text{COO}-$ caractéristique des ions carboxylates se rencontre vers 1500 cm^{-1} .
- Vibration de déformation $\delta\text{ C-H}$ dans CH_2 se rencontre vers 1475 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} .
- Vibration de valence $\gamma\text{C-H}$ dans les esters se rencontre vers 1350 cm^{-1} , 1306 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} et 1163 cm^{-1}
- vibration C-O dans les alcools se rencontre vers 1035 cm^{-1} et 994 cm^{-1} .
- Vibration de valence $\gamma\text{C-H}$ dans $\text{CH}=\text{CH}$ trans se rencontre vers 938 cm^{-1} .
- Vibration C=O dans les monoinsaturés se rencontre vers 805 cm^{-1}
- Vibration $\gamma(\text{CH}_2)_n$ avec $n \geq 4$ caractéristique d'une chaîne aliphatique de la matière grasse se rencontre vers 770 cm^{-1} à 800 cm^{-1} [132-144]

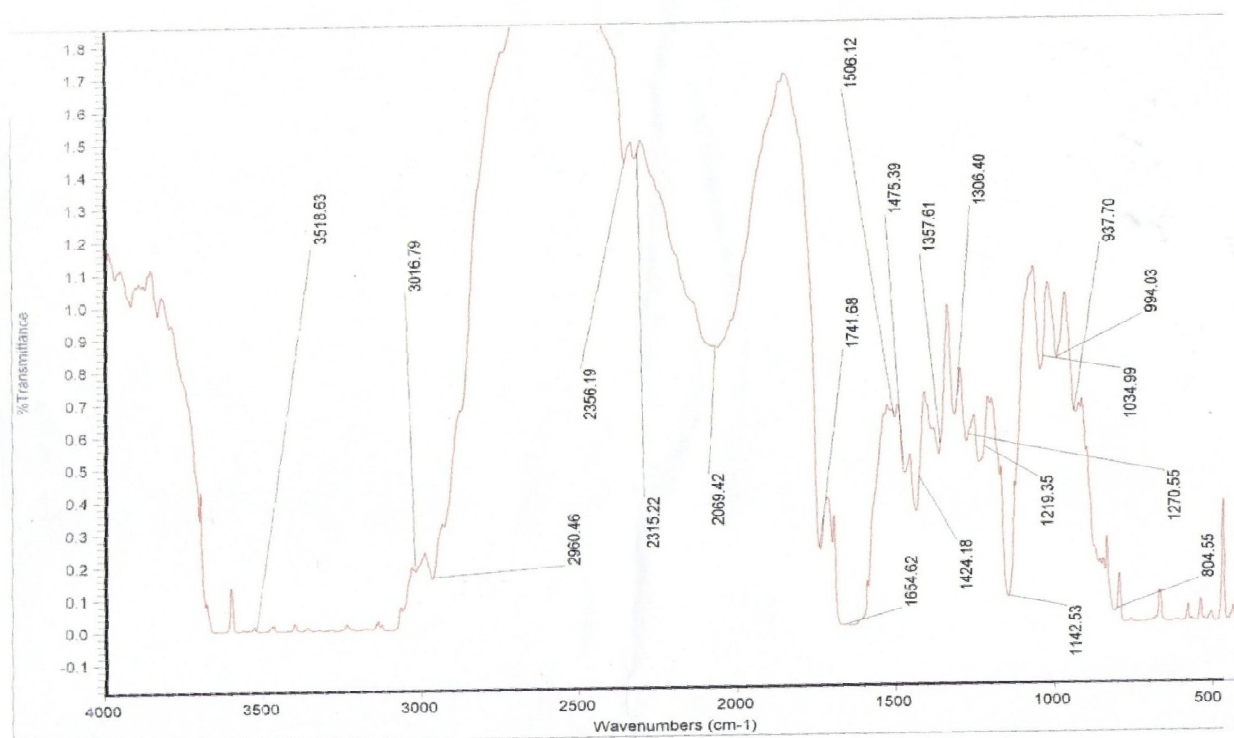


Figure 21. Spectre IR des EL

III.B.1.6. Spectrophotométrie ultraviolette (UV) des EL

Le spectre UV (Fig22) montre deux bandes d'absorption au voisinage de 200 nm et 270 nm relatives à deux absorptions caractérisant les structures des savons et acides carboxyliques dans l'eau de lavage [144].

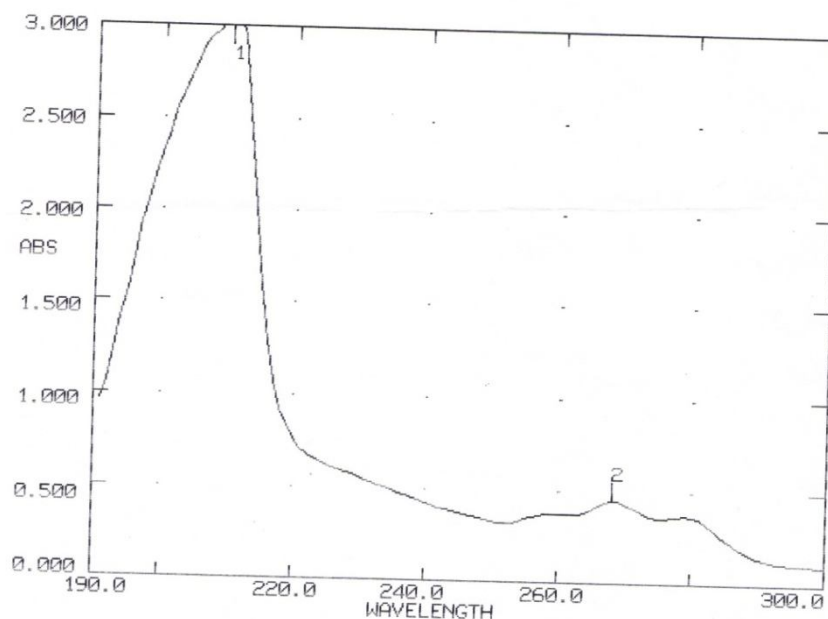


Figure 22. Spectrogramme ultraviolet (UV) des eaux de lavage les EL

III.B.1.7. Dosage des impuretés des EL

Les résultats d'analyses du dosage des impuretés des EL sont regroupés dans le tableau 17.

Tableau 17. Principales impuretés des EL (%)

Impureté	Insaponifiables	Insaponifiés	Sulfate de sodium	Alcali libre
Valeur	0.158	1.229	0.200	0.100

La présence d'impuretés telles que insaponifiables –insaponifiés, alcali libre et sulfate de sodium sont révélateurs de la présence de savon dans les EL [144].

III.B.1.8. Propriétés rhéologiques des EL

Les résultats des propriétés rhéologiques sont rassemblés dans le tableau 18.

Tableau 18. Paramètres rhéologiques des EL à 20°C

Paramètres rhéologique	Viscosité cinématique (Cst: V_{20})	Viscosité dynamique (Cp: V_{20})	Densité 20°C/eau20°C $g/cm^3 : D_{20}$	Indice de Réfraction n_{20}	Viscosité apparente (Cp: μa),	Viscosité Plastic (Cp: μp)	Yield value (γ_v ou γ_p : Pa)
Valeur	1.50	1.51	1.00	1.34	2.50	2.00	1.00

Les résultats rhéologiques qualifient un écoulement proche d'un model Binghamien. Cette nature est liée à une caractéristique macromoléculaire des composants des EL. Elles déterminent également l'influence des additifs présents sur la texture non thixotropes du fluide à faible consistance [97-151]. Le savon agit sur la plasticité et l'huile sur la viscosité, d'où l'appellation classique de viscoplastique pour désigner les lubrifiants [11].

III.B.1.9. Contaminants dans les EL

On entend par contaminants les métaux (Cu, Pb, Cd, Li, Fe, Ni, Co, Cr mg/l) dont les résultats d'analyse sont rassemblés dans tableau 19.

Tableau 19. Contaminants dans les EL mg/l

Métaux	Cu	Pb	Cd	Li	Fe	Ni	Co	Cr
Valeur	<0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.30	<0.06	<0.05	0.05

Leur présence infime dans les EL s'explique par leur entraînement lors de l'extraction de l'huile de la graine. Ils contribuent efficacement à la stabilité des émulsions, favorisent leurs propriétés colloïdales en assurant leur pouvoir détergent et leur périnité [72-152].

III.B.2.Conclusion

L'étude microbiologique a certifié la salubrité des EL. La chimie des eaux confirme une totale biodégradabilité (86.54%) doublée d'une très bonne biocompatibilité des EL. Attestent une présence accrue de savon liée à une infime phase lipidique (Auxquels nous consacrerons une séparation) qui font des EL un tensioactif d'origine végétale biodégradable [153]. Les phosphates, les sulfates et les nitrates par leurs propriétés antioxydantes sont de bons conservateurs [93-154] stabilisés par la présence de certains métaux. Ce mixte confère aux EL des propriétés viscoplastiques lui permettant une contribution à un réel progrès dans le domaine de la formulation de lubrifiant par de nouvelles molécules [2], et ce, qui les fait rejoindre dans la gamme de lubrifiants réalisés par des sociétés Françaises et Américaines ayant fait l'objet de nombreux brevets [155] dont la composition est d'une similitude manifeste à celle des EL. Devant les prix excessifs des lubrifiants voici un émulateur naturel (les EL) d'une source non négligeable (émulsifiant, gélifiant, stabilisant, peptisant, lubrifiant, bactéricides, antimousse) [152-154], qui suscite certainement un vif intérêt pour les industries utilisatrices à savoir : Surfactant dans l'alimentation de bétail, produits de revêtements : la peinture, le vernis, , la production de pétrole : puits de forage, le raffinage du naphène, les matériaux de construction, la fonderie dans les minerais, le polissage des métaux, dans les plastiques (plastifiants et lubrifiants) dans les emplois divers (joints et bougies), les détergents, et particulièrement, le papier, textile, le cuir [156-158]. Cette étude s'avère concluante à leur identité en qualité d'agents de surface et encourage leur exploitation à multiusage.

PARTIE.III. C. SEPARATION DE PHASES

Les résultats de l'étude de variation des volumes d'eau de lavage et de solvants sont rapportés dans le tableau 20.

Tableau 20 .Variation des rapports de volume utilisés pour la séparation.

Rapport volumique EL/ Ether diéthylique/ Ethanol	séparation	Observation
1 /1/1	Nette	Les quantités de solvant sont très élevées
6/1/3	Mauvaise	La couche d'huile n'apparaît plus
7/1/2	Mauvaise	La séparation est mauvaise
7/2/1	Nette	Economique et exploitable

Au vu de la séparation nous constatons que l'extraction rapport volumique EL/ Ether diéthylique/ Ethanol dans les proportions 7/2/1 de la matière active (savon) est satisfaisante.

Il est à noter que la quasi-totalité des agents de surface sont solubles dans l'éthanol même ceux ayant un HLB faible leur confèrent peut d'affinité avec l'eau [144].

Le relargage a servi à la condensation du savon présent au préalable sous forme de flocons nuageux et blanchâtres [73].

L'extraction de la matière grasse à l'éther diéthylique était efficace.

Une fois les phases séparées celles-ci seront étudiées et caractérisées.

III.D. PHASE HUILE EXTRAITE**III .D.1. Evaluation quantitative de l'huile**

La quantification de la phase huile est de 2,50 %. Celle-ci étant un composé des eaux de lavage est non conforme aux normes des eaux de rejets industrielles exigées par l'article N°35 du Journal officielle N°26 du 23/04/2006. Cependant, sa présence nous offrira une utilité qui fera objet d'une étude ultérieure.

III.D.2. Evaluation qualitative de l'huile

III.D.I.2 .1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Au cours du développement du chromatogramme on est arrivé à faire une similitude de chacune des huiles en présence qui est l'huile de tournesol et l'huile de référence (extraite) (Fig23). Le tableau 21 présente les rapports frontaux des huiles (standard et extraite), l'équivalence des rapports frontaux montre les mêmes déplacements de taches.

Tableau 21. Evaluation qualitative de l'huile

Temp	RF standart	RF de l'huile extraite
Valeur	0.354	0.346

Pour ces deux constats, il ressort que notre huile ne diverge aucunement de l'huile standard qui est l'huile de tournesol, et lui vaut ainsi une appartenance à celle-ci, c'est-à-dire notre huile : l'huile de tournesol.

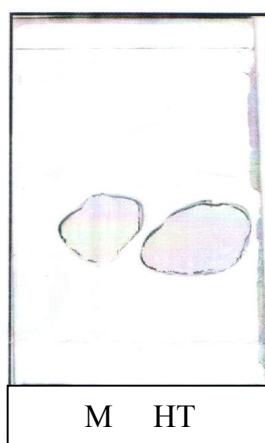


Figure 23. Chromatogramme de la CCM d'huile extraite

II.D.I.2.2. Caractéristiques physiques de l'huile

Les résultats d'analyse assurant la caractérisation de notre l'huile à savoir l'indice de réfraction, la densité, la viscosité et la couleur sont portés sur le tableau 22.

Tableau 22. Caractéristiques physiques de l'huile

Paramètre	Viscosité cinématique (Cst: V_{20}),	Densité (20°C/eau 20°C g/cm ³ : D_{20})	Indice de réfraction : n_{20}	Couleur
Valeur	53.000	0.920	1.474	Jaune ocre

La viscosité V_{20} CP : Les huiles saponifiables sont caractérisées par leur excellent indice de viscosité. C'est le cas par excellence pour notre huile de tournesol qui présente une très bonne fluidité s'explique par son insaturation [161].

La densité D_{20} , l'indice de réfraction n_{20} :, nous ont permis le classement de notre huile dans les huiles siccatives caractérisée par une bonne proportion en acides gras essentiels à savoir l'acide oléique, l'acide linoléique et l'acide linolénique ($C_{18}:1$, $C_{18}:2$, $C_{18}:3$) [161]. La couleur jaune ocre laisse supposer la présence de caroténoïdes et de chlorophylle dans les insaponifiables des huiles végétales.

III.D.I.2.3. Etude de la structure de l'huile extraite

Les résultats de l'étude de la structure de l'huile extraite sont regroupés dans le tableau 23.

Tableau 23. Etude de la structure de l'huile extraite

Indice	Indice de saponification IS(KOH/1gr AG)	Indice de neutralisation IN(mg KOH/gr AG)	Indice d'iode II(g I_2 /100gr CG)	Indice de réfraction (n_{20})
Valeur	190,18	0,16	115,57	1,471

-L'indice de saponification et l'indice de neutralisation montrent une longueur moyenne de chaîne grasse.

-L'indice de réfraction, comme déjà évoqué, nous renseigne sur l'insaturation.

-L'indice d'iode apporte un complément d'information sur l'insaturation de notre huile de tournesol confirmé par la littérature de sa prédominance en acide linoléique 62 à 70% [54].

III .D.I.2.4. Méthodes spectrales

- **Spectrophotométrie ultraviolette (UV).** Si l'huile raffinée étudiée contient de l'acide linoléique, ce qui se rapporte à notre cas (l'huile de tournesol), le spectre UV de celle-ci exprime une extinction des diènes conjugués qui absorbent au voisinage de 232 nm rela-

tive aux doubles liaisons C=C et même une extinction des triènes conjugués qui absorbent au voisinage de 270 m μ [160]. Le spectre UV de notre huile est sur la figure 24.

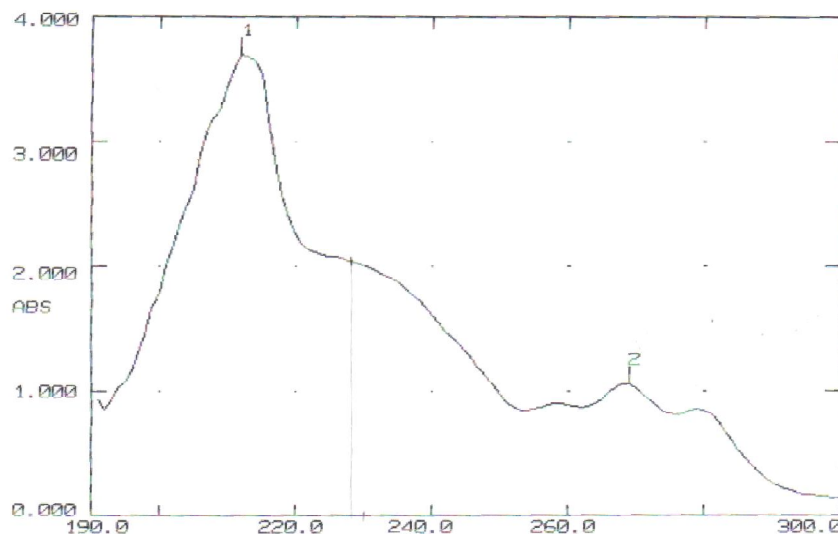


Figure 24. Spectrogramme ultra violet de l'huile extraite

Spectrophotométrie infra rouge (IR). Les résultats d'analyses de l'huile extraite par spectrophotométrie infrarouge IR figurent sur le spectrogramme (Fig 25).

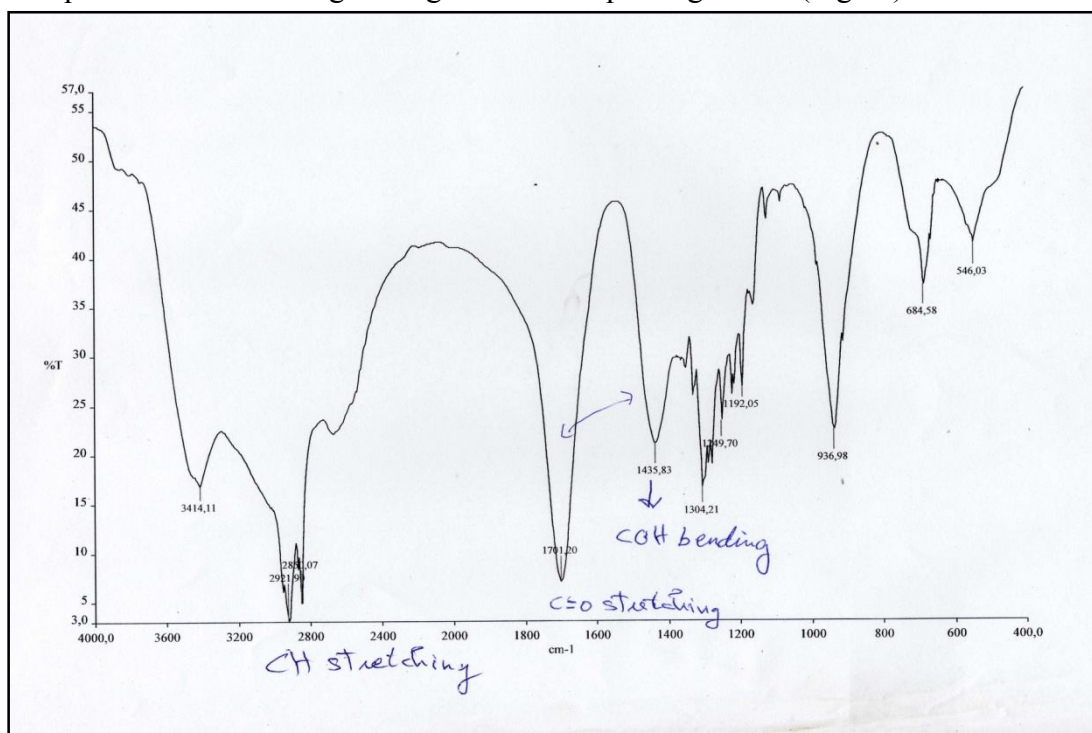


Figure 25. Spectrogramme de l'huile végétale extraite

Tous les acides à longue chaîne (C₁₈) présentent un certain nombres de bandes d'absorption communes dûes, d'une part à leur chaîne carbonée, d'autre part, à leur fonction

carboxyle, cela indépendamment, bien entendu, des absorptions propres à chaque fonction (hydroxyl) caractérisant l'acide examiné [147]. Le spectre est d'une similitude saisissante à celui de l'HVBT d'origine.

-La vibration 3057cm^{-1} est due au $\gamma(\text{OH})$ du groupement carboxyle dans les acides carboxyliques [147] :

-La vibration 2960 cm^{-1} pour CH , CH_2 , CH_3 qui traduit une chaîne carbonée longue (C_{18}) à caractère acide définissant un acide gras insaturé (diène conjugué).

-Dans la région 2924 cm^{-1} à 2868 cm^{-1} les bandes d'absorption sont dues aux vibrations de valence symétriques et antisymétriques de C-H des groupements CH_2 . Elles correspondent aux acides gras avec une insaturation des diènes qui nous ont été confirmés par la spectroscopie ultra violette UV dans la zone de $232\text{ }\mu\text{m}$ [132].

III.D.2.Conclusion

Au travers de l'ensemble des résultats d'analyses portées aux huiles végétales extraites, il en ressort qu'il s'agit bien d'une huile végétale (type tournesol) et l'usage des méthodes spectrales a bien confirmé sa remarquable insaturation qui montre sa fluidité.

III.E.PHASE SAVON EXTRAIT

III.E.1. Aspect physique du savon extrait

La masse savon récupérée après son séchage se présente sous un amas de masse blanchâtre phagocytant des grains plus ou moins gonflés. On assiste à un gonflement illimité de la mésophase lamellaire, on observe ce type de mésophase pour les tensioactifs très hydrophiles en milieu d'AG neutralisé (savon). A sa récupération, cette masse est onctueuse, gluante, visqueuse et assez savonneuse au touché, s'étalant aisément en film fin à son exposition au séchage, où elle a gardé une bonne humidité ce qui s'explique par hygrophilie du savon [73].

III.E.2. Evaluation quantitative du savon

La quantification de la phase savon est de 15,5 %. Celle-ci étant un composé des eaux de lavage non conformes aux normes des eaux de rejets industrielles exigées par de l'article N°35 du Journal officielle N°26 du 23/04/2006. Cependant, sa présence nous offrira la possibilité d'une étude ultérieure.

III.E.3. Evaluation qualitative du savon

III.E.3.1. Spectrophotométrie infrarouge (IR) du savon

La mise en évidence des bandes d'absorption à différentes vibrations hautement significatives dans l'identification des sels d'acides gras de la chaîne grasse, nous a été d'une large contribution dans la confirmation de nos résultats (Fig26) [131-146].

-La bande d'absorption à 1741cm^{-1} est caractéristique du mode de vibration de valence $\text{C}=\text{C}$ d'un éther de moindre intensité.

-La bande d'absorption à 1634cm^{-1} est caractéristique du mode de vibration

-La bande d'absorption à 1557cm^{-1} d'une intensité très marquée caractéristique des carboxyles.

-Le triplet de bandes d'absorption respectives de 1465 , 1460 et 1419cm^{-1} de faible intensité caractérise le mode de vibration de déformation γCH , CH_2 , CH_3 .

-Les bandes d'absorption suivantes 1337 , 1275 et 1163cm^{-1} sont caractéristiques des bandes de vibration de valence de la liaison $\text{C}-\text{O}$ dans les éthers.

-La bande d'absorption 1086cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{C}-\text{OH}$ dans les alcools.

-La bande d'absorption 922cm^{-1} peu intense est caractéristique du mode de déformation γCH dans $\text{CH}-\text{CH}$ hors du plan CH -éthylénique.

- La bande d'absorption 717cm^{-1} correspond à la vibration de déformation $\gamma(\text{CH}_2)_n$ avec $n>4$ caractéristique d'une chaîne aliphatique

-La présence de la bande d'absorption 3600cm^{-1} est caractéristique de la déformation γOH de l'eau libre.

-La bande d'absorption 3500cm^{-1} caractéristique d'une vibration OH dans l'alcool est couplée à 2γ C=O résonance de Fermi [131].

Le regroupement de ces vibrations est d'une clarté frappante à l'identification d'un savon.

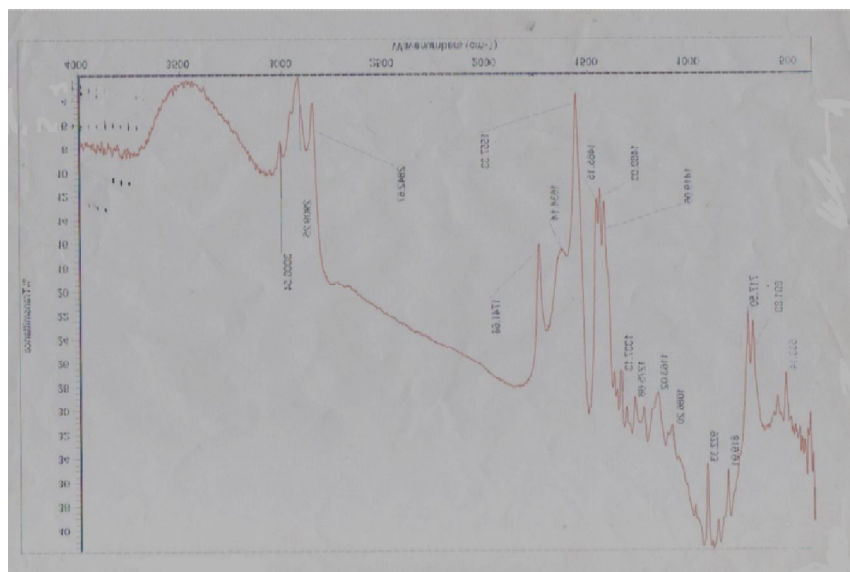


Figure 26. Spectrogramme infra rouge (IR) du savon

III.E.3.2. Caractéristiques structurales fondamentales du savon

Etude par diffraction aux rayons X. Les caractéristiques structurales fondamentales du savon réalisées par diffraction rayon X. La figure 27 illustre la diffraction rayon X du savon.

L'amphiphilie du savon conduit généralement à la structure classique dite en feuillets biomoléculaires rencontrés dans des chaînes solides des cristaux de savon ou liquide (phases lamellaires labile = neat) illustrées par la diffraction aux rayons X [87-97-161].

Ces feuillets biomoléculaires ou phase lamellaire sont distendues par des distances réticulaires attestant leur identité.

Ces distances nous ont été illustrées par la diffraction aux rayons X. Le premier pic montrant une distance réticulaire (d) de $20.37347\text{\AA}$ est caractéristique des sels des métaux alcalino-terreux d'acide gras [93]. Ce sont des composés non dispersables, et donnent seulement des phases gonflées de forme cylindrique dont l'eau est emprisonnée au sein de la structure (voir MEB) [87].

Entre deux pics à $d=4.55990\text{\AA}$ et $d=3.87314\text{\AA}$ caractéristiques d'une phase amorphe lipidique (ce sont des traces de gras présent dans le savon par entraînement).

Le pic de $d=3.25177\text{\AA}$ correspond au NaCl résiduel après le lavage du savon extrait par relargage (adjonction de NaCl)

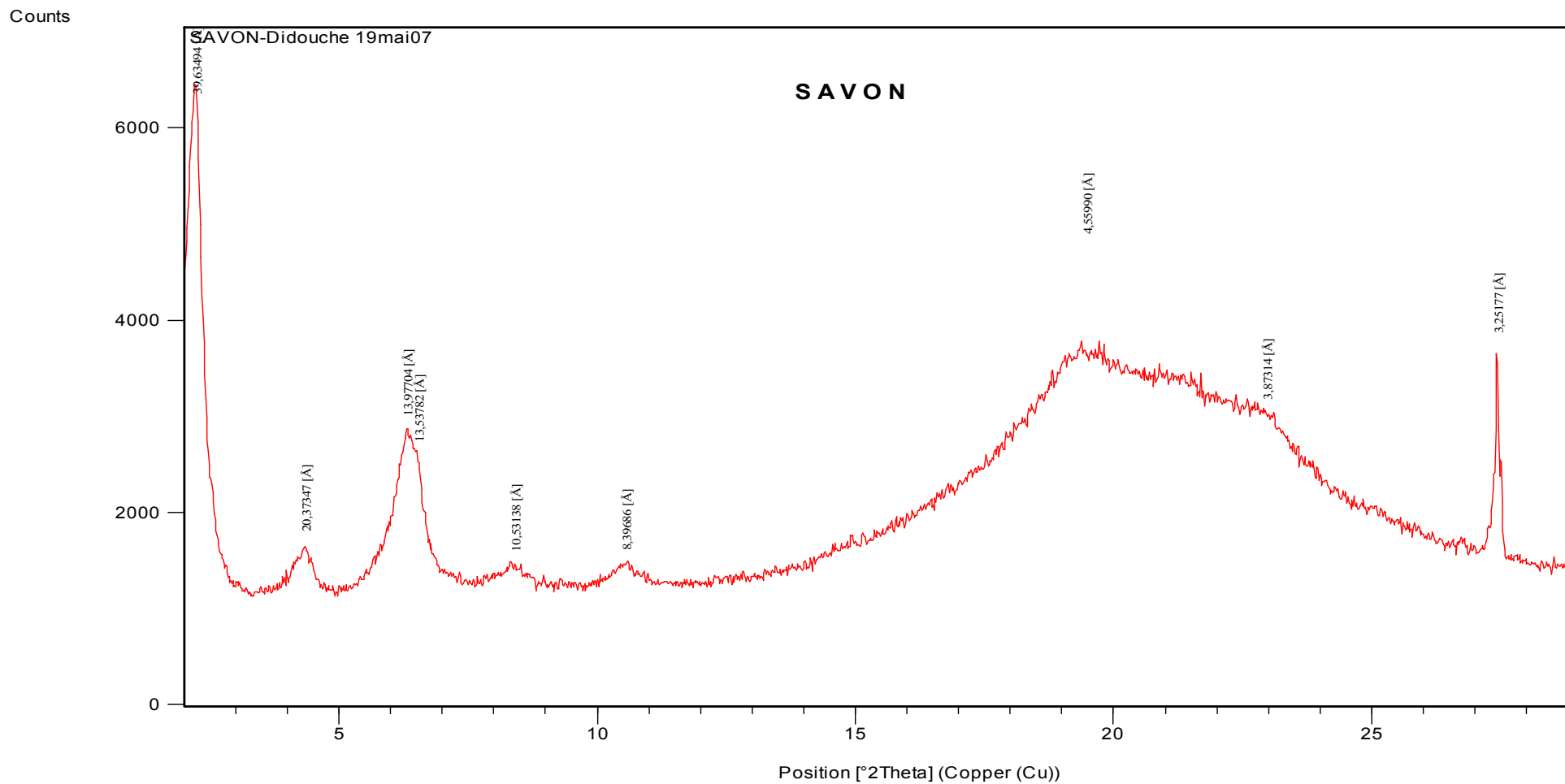


Figure 27. Caractéristiques structurales fondamentales du savon par diffractométrie X

-Etude au microscope électronique à balayage le MEB. L'usage du MEB a contribué efficacement la caractérisation des phases gonflées de forme cylindriques dont l'eau est emprisonnée au sein de la structure qui préalablement déterminée l'étude par diffraction aux rayons X

La phase isotrope aqueuse, de structure lamellaire pour la plupart des savons et détergents est constituée de micelles sphériques ou cylindriques; nous a été bien imagée et facilement reconnue par le MEB (Fig28) [73,87].

La forme générale de la molécule est un cône normal ou inversé en parfait accord avec l'ensemble des données expérimentales recueillies jusqu'ici, peut donc constituer un modèle de tensioactif anionique classé savon comme illustré en image sur la figure 29 [73].

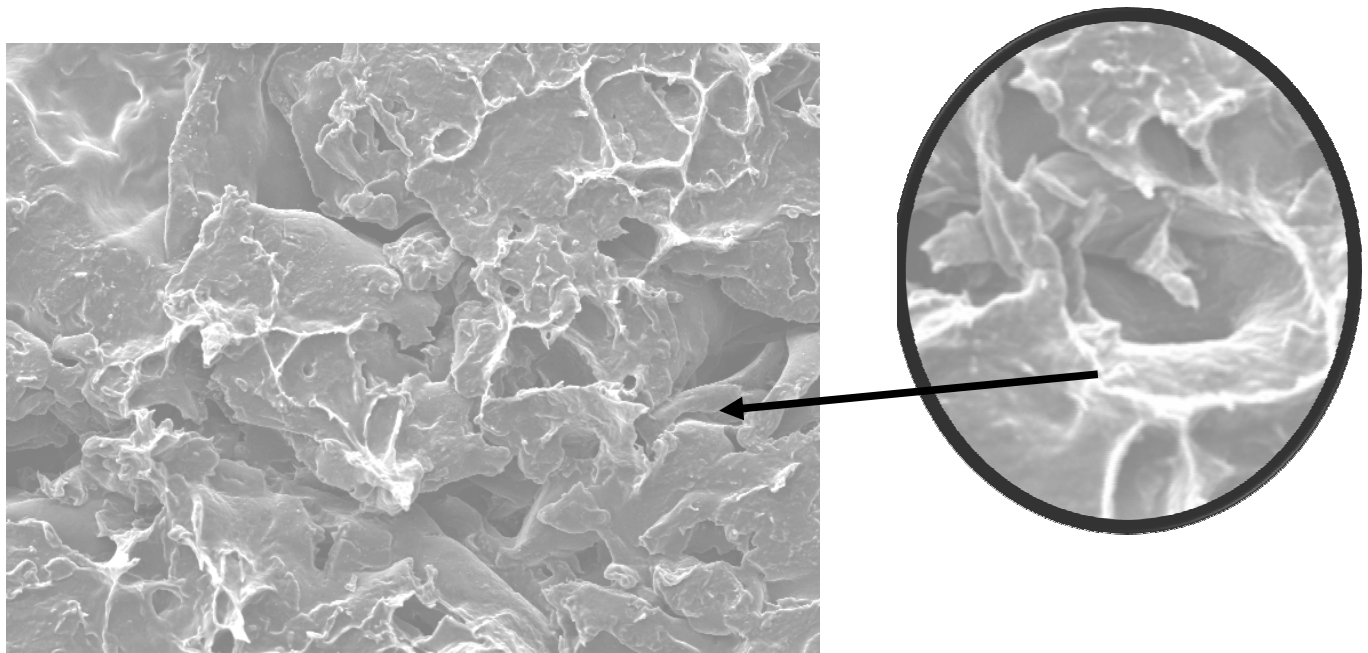


Figure 28. Observation au microscope d'une pellicule de savon

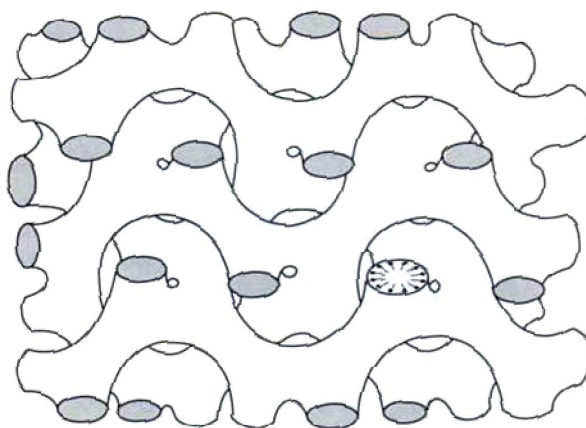


Figure 29. Représentation de l'enchevêtrement des milieux système Eau /Laurate de potassium

III.D.3.3. Caractérisation du savon

Le tableau 24 rassemble des produits (glycérol, alcali et sel) issus d'un sel d'acides gras.

Tableau 24. Caractérisation du savon

Paramètre	Teneur en glycérol	Teneur en alcali libre	Teneur en alcali total	Teneur en NaCl
Valeur	0,610	0,010	1.800	0.020

La présence de sel (NaCl) de glycérol ainsi que l'alcali libre et total nous rassure de la présence du savon [146].

III.D.3.4. Impuretés du savon

Les principales impuretés des savons regroupées dans le tableau 25 sont le sulfate de sodium, insaponifié-insaponifiable et alcali libre étant dosés avant extraction de la matière active c'est-à-dire dans les EL [146].

Tableau 25. Dosage des impuretés du savon

Impureté	Sulfates de sodium	Insaponifiés	insaponifiables	Teneur alcali libre
Valeur	0.200	1.229	1.158	0.010

III.D.3.5 Caractéristiques physiques du savon

Les caractéristiques physiques du savon sont reportées sur le tableau 26.

Tableau 26. Caractéristiques physiques du savon

Caractéristique physique	pH	HLB	Tension superficielle dyne/cm ²	CMC, mol/l
Valeur	8.9	18,02	34,10	5.10^{-3}

- **pH.** Compris entre 9 et 12 donne une tension interfaciale qui améliore la fluidité ainsi que le pouvoir mouillant [73].

La valeur trouvée suggère que presque tous les AGL sont transformés en savons [73].

Un $pH > 7.5$ donne des émulsions huile dans l'eau de grande stabilité. Cette stabilité s'explique par la présence des phospholipides et autres agents émulsifiants [73].

- **HLB.** La notion de HLB permet de classer le composé tensioactif et définir son domaine.

La valeur de 18.02 montre une tendance à utiliser le savon comme émulsifiant dans une émulsion directe huile dans l'eau le HLB d'un émulsifiant est lié à sa solubilité, par conséquent, l'émulsifiant avec un HLB peu élevé aura tendance à être soluble dans l'huile, dans le cas contraire il sera soluble dans l'eau.

Les émulsifiants possédants une HLB comprise entre 11 et 20 sont considérés comme ayant un caractère hydrophile, la valeur 18.02 de notre HLB répond à cette considération [73].

- **Tensions superficielles.** La connaissance de l'état de surface d'une solution est acquise grâce à des mesures de tensions superficielles, qui mettent en évidence l'importance de « l'effet de surface » qui se manifeste lors de toutes les utilisations pratiques des savons à savoir : détergence, mouillage et dispersion [70].

En effet, l'abaissement considérable de la tension superficielle de l'eau est la conséquence de l'absorption en surface qui lui confère un pouvoir mouillant et émulsifiant grâce à cette faible tension superficielle, ce qui porte une explication à nos résultats avec une détermination d'une tension superficielle de 34.10 dyne/cm figurant sur le tableau 31 suivi du graphe (Fig30) . Cette valeur est de l'ordre de grandeur des sels des acides gras carboxyliques et ce fait, vient conforter les teneurs en matière active obtenues dans les savons extraits [74].

-Concentration micellaire critique (CMC) : Pour un système donné, si la concentration de l'agent de surface augmente, la tension superficielle baisse jusqu'à une valeur qui devient constante à partir d'une concentration donnée. La figure 30 est explicative de nos résultats.

Pour de nombreux composés tensioactifs, la tension superficielle est à peu près identique, mais la concentration critique micellaire varie en fonction de leur structure.

Notre expérience réalisée selon la méthode de DeNouy pour la détermination de la tension superficielle à sa valeur minimale de 34.10 dyne/cm à partir d'une valeur de la CMC de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, valeur rentrante dans l'ordre de grandeur des sels d'acides gras carboxyliques [76] les résultats d'analyses sont portés sur le tableau 27.

Tableau 27. valeurs tensions superficielles du savon

Concentration		Tension superficielle dyne/cm			
CMC (mol/l)	Log C	I	II	III	γ moyenne
10^{-1}	-1	34.23	35.024	35.03	34.76
$5 \cdot 10^{-2}$	-1.3	34.83	34.83	34.38	34.68
$2,5 \cdot 10^{-2}$	-1.6	35.34	34.93	34.16	34.84
10^{-2}	-2	34.16	34.07	34.23	34.16
$5 \cdot 10^{-3}$	-2.3	33.83	34.23	34.23	34.10
10^{-3}	-3	41.40	41.40	41.40	41.40
10^{-4}	-4	48.57	48.57	48.57	48.57
10^{-5}	-5	59.00	57.50	60.00	58.83

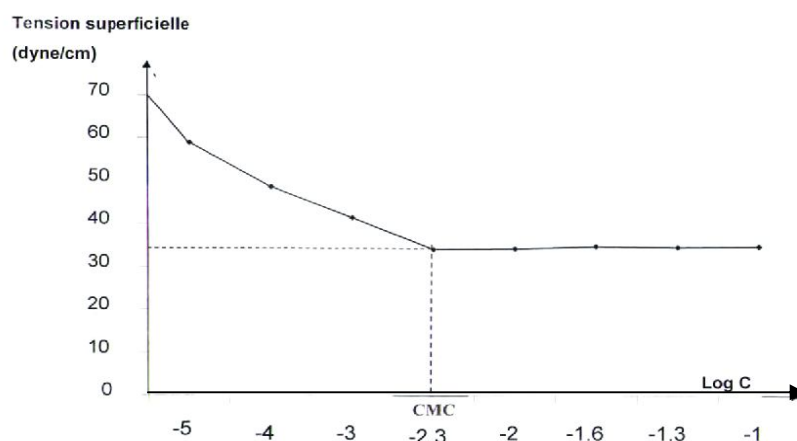


Figure 30. Détermination de la CMC du savon extrait

III.D.3. 6.Caractéristiques chimiques du savon

Les résultats d'analyses des caractéristiques chimiques sont reportés sur le tableau 28.

Tableau 28. Caractéristiques chimiques du savon

Caractéristique chimique	Matière active (%)	Teneur en matière grasse total (%)	Indice de neutralisation mg /g
Valeur	80.2	75.2	75.0

On remarque que la teneur en matière active dans le savon est conforme aux normes. Le calcul de la teneur en acides gras obtenu à partir de l'indice de neutralisation montre un pourcentage de 75,2% alors que la teneur en matière grasse est de 75%. Cette différence représente la teneur en composés insaponifiables.

III.D.3.7. Etude rhéologique

Les résultats de l'analyse rhéologique sont regroupés dans le tableau 29. La densité, la viscosité cinématique, la viscosité dynamique et l'indice de réfraction sont marqués par des hausses significatives par rapport à leur détermination dans les eaux de lavage où baigne le savon. Ce qui s'explique par la concentration assez élevée du savon.

Tableau 29. Analyse rhéologique

Para-mètre	Densité (20°C/eau 20°C g/cm ³ :D ₂₀)	Viscosité cinématique (Cst: V ₂₀)	Viscosité dynamique (Cp: V ₂₀)	Indice de réfraction (n ²⁰ _D)
Valeur	1.026	2.655	2.729	1.352

III.D.3.8. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire sont regroupés dans le tableau 30.

Tableau 30. Analyse élémentaire mg/l

Paramètre	Sodium	Potassuim	Ammonuim
Valeur	0.40	0.01	0.02

L'absorption atomique nous a permis pour l'essentiel le dosage du sodium, du potassium et de l'ammonium. La valeur en hausse du sodium contribue avantageusement à la confirmation du savon récupéré par relargage lors de la séparation.

III.D.4.Conclusion

Les EL constituent souvent des sources de pollution et de déchets. Malgré cet état de fait, les EL provenant des procédés de saponification au lieu d'être une eau de rejet peut être une eau récupérée et reconvertie pour un autre usage.

Les EL constituées d'un mélange d'huile et de savons et d'autres matières sont considérées comme un système à plusieurs phases, dont il était nécessaire de séparer les constituants et de les caractériser.

Dans ce sens, des procédés de séparation ont été utilisés : la séparation des phases huile et de savon ont été isolées et soumises à des études de caractérisation.

La phase huile a été identifiée comme étant l'huile végétale d'origine qui a servi au procédé d'obtention du savon c'est-à-dire l'Huile de tournesol.

La phase savon a quant à elle était identifiée et caractérisée à l'aide de différentes méthodes physicochimiques.

Ceci nous conduira à aborder la partie réservée à la valorisation de ces EL.

Valorisation des Eaux de Lavage

PARTIE.IV. A .TANNERIE de TAMEG et LOCALISATION

La valorisation des EL passe par plusieurs secteurs d'utilisation du même ordre de grandeur que les composés tensioactifs. Nous avons orienté notre devoulu à les valoriser dans l'industrie du cuir (secteur stratégique pour le développement économique) où l'utilisation de ces matières occupe une place importante dans le processus du traitement du cuir.

Afin de rendre compte de l'importance des composés tensioactifs dans l'industrie du cuir, nous avons dressé une liste (Tableau 17 cité au paravant voir chapitre VII La nourriture) des principales utilisations des tensioactifs dans ce secteur. Les EL contenant de la matière détergente représentée par les savons peuvent être utilisées dans ce sens.

Les tensioactifs anioniques représentent l'une des catégories des produits la plus utilisée en tannerie. Ils jouissent d'un grand pouvoir hydrophile grâce à leurs groupements polaires, et offrent l'avantage de stabiliser les émulsions de nourriture ; une caractéristique qui définit les EL en qualité d'émulsifiant.

Les opérations de transformation de la peau en cuir se font essentiellement en milieu aqueux, les tensioactifs ont un rôle déterminant dans toute la filière en tant que mouillants, détergents, émulsionnants ou dispersants, en particulier pendant la nourriture où les matières grasses doivent être préalablement émulsionnées avant d'être incorporées au cuir [163]. La composition des EL en savon et huile neutre répond parfaitement à cette exigence. De ce fait, il nous a paru intéressant de tester son usage en qualité de lubrifiant fibrillaire au stade de la nourriture en tant que produit auxiliaire à ceux importés et ainsi réduire notre dépendance avec le marché extérieur.

Pour la réalisation de nos tests d'essais de valorisation, nous avons opté (Raisons de proximité), pour l'unité de production du cuir située dans la zone industrielle de Rouiba, Algérie Tannerie messagerie (TAMEG) sur laquelle nous exposant un aperçu.

IV.A.1. Localisation géographique de TAMEG

La tannerie mégisserie (TAMEG) est située la zone industrielle sur le bord de la route national N° 5 entre Rouiba et Réghaia dans à 30 km à l'Est d'Alger (Fig31) et une trentaine de kilomètre de Boumerdes. Sa superficie est de 110000 m², sa capacité maximale de production était prévue pour 9000 peaux/jour, actuellement la production est ajustée à une moyenne de 1500 peaux/jour. Sa production est opérationnelle depuis 1966. L'unité est spécialisée dans la transformation des peaux brutes ovines et caprines en cuir.



Figure 31. Tannerie (TAMEG) Rouiba

IV.A.2. Volet économique

La consommation journalière de produits chimiques utilisés par la tannerie de Rouiba pour la fabrication du cuir est donnée par le tableau 31.

Tableau 31. Produits chimiques utilisés à la TAMEG Rouiba

atelier	Produits chimique utilisés	Quantités journalières (Kg)
Rivière	Mouillant	39
	Sulfure de sodium Na_2S	265
	Chaux	274
	Carbonate de sodium Na_2CO_3	13
	Dégraissant	80
	Sulfate d'ammonium	87
	Confit	28
	Sel NaCl	450
	Acide sulfurique	17
	Acide formique	24
	Chrome	275
Tannage	Antiseptique	08
	Formiate de sodium	46
	Bicarbonate de sodium	48
	Huile de tannage	5,5
	Dégraissant	04
	Chrome	24,5
Retannage	Bicarbonate	17
	Formiate	9,5
	Tannin végétal	04
	Colorant	50
	Huile de nourriture	135
	Ammoniaque	5,5
	Acide formique	32
	Colorant	50
	Tannin synthétique	44
	Pigment	14
	Laques	40
	Résine	35
Finissage	Pénétrateur	02
	Cire	03
	Colorant liquide	25

Il est à remarquer que les produits reportés en gras dans le tableau 31 à savoir au niveau : de la rivière (mouillant et dégraissant), du tannage (antiseptique huile de tannage et dégraissant), et du retannage (huile de nourriture), sont des agents de surface et leurs fonctions peuvent être reléguées aux EL.

Au vu des produits dépensés à chaque stade de production (Tab31), les EL pourront être d'un substitut certain à savoir au stade de :

- La rivière en tant que mouillant et dégraissant Où 119Kg de EL seront substituées.
- Tannage en tant qu'antiseptique, huile de tannage et dégraissant Où 14.5Kg de EL seront substituées.

-Retannage en tant que nourriture du cuir Où 135Kg de EL seront substituées.

Ces quantités d'agents de surface utilisées induisent des dépenses faramineuses en devises, de ce fait, sont préjudiciables pour la balance économique de notre pays. La valorisation des EL dans ce secteur pourrait réduire ces dépenses en devises.

IV.A.3. Production du cuir

En Algérie, l'inventaire des traiteurs ducuir est répertorié dans le tableau 32

Tableau 32. Inventaire des traiteurs de cuir en Algérie.

Institution	ville	institution	ville
ALTEP S.AR.L.	ORAN	Manufacture de vêtements et de la maroquinerie en cuir	CHERAGA
Berra-cuir	ORAN	Macet, S.A.R.L.	ORAN
Bouanani Ahmed	TLEMCE	Manufacture de Peausserie	ALGER
Chamaco , S.A.R.L	ORAN	Manufacture de Chaussures	ALGER
confection souadki & fils (CSF).	ALGER	MCS Aurès Footwear	N'Gaous (BAT-NA)
CORPEAUX	TIZI OUZOU	Ministère du Commerce	El-Harrach
Création Taglfit	Alger	Prince Cuir, S.A.R.L.	Alger
DISTRICH	Alger	S.A.R.L. Groupe Gimène	BLIDA
EMAC, S.P.A	MASCARA	Sarl M.À.P. (Manufacture Algérienne de Peausserie)	BOUIRA
ENIPEC, S.P.A	JIJEL	SARL SCMO	Oran
EPEAUC	TIZI OUZOU	Société Cuir de l'est, S.A.R.L.	Oran
Ets. Baïached Kouider	Oran	Société Cuir et peau, S.A.R.L.	Oran
Ets. Chemhe Salah	Alger	Société Mirley Algérie .S.A.R.L	Alger
Ets Debouza Mebarek	Alger	TAMEG SPA	BOUIRA -Alger
Ets Diffalah Amar	Alger	Tannerie Mégisserie de l'est Algérien	CONSTANTINE
Ets. Djouider Ali	Alger	Tannerie-Mégisserie "Mitidja"	Alger
Ets. Fatmi.	Alger	Taneries de Jijel (TAJ)	JIJEL
Ets. Khenifar Mes-saoud	EL MILIA JIJEL	Techno-Plast, S.A.R.L.	Blida
Ets Sabri Mouhamed	SIDI DEL ABBES	Yahiani Wassini	TELEMCE
Groupe Safa Foot-wear	Alger	Yahiani wassini	GUE DE
Kouider Cherif S.A.RL	Alger	Tannerie - mégisserie Ets. KEHRI Dahmane (privée)	CONSTANTINE
		Tannerie Semmache Ab-med (privée)	Dar El Beida

PARTIE. IV. B.ESSAIS PILOTES

Pour la valorisation des EL en tant que nourriture de cuir, Nous avons procédé suivants des tests pilotes.

L'un de nos objectifs fixés au départ est de pouvoir utiliser les EL en tant que produits auxiliaires aptes à se substituer à ceux importés, spécifiques à l'opération de nourriture. C'est pourquoi il nous est impératif d'appliquer nos formulations de nourriture proposées en premier lieu à un niveau laboratoire à basse échelle voire si possible à niveau semi industriel et industriel.

IV.B.1.Matériels et Méthodes

IV.B.1.1.Préparations de la peau

L'application de nos formulations en qualité de lubrifiant fibrillaire pour quatre essais pilotes s'est réalisée sur quatre coupons de cuir récupérés au stade du tannage à l'état de wet bleue (Tannés au chrome trivalent) triés du deuxième choix local au niveau du classement wet-bleu pour fabriquer l'article cuir (LE NAPPA).

Il est à noter qu'au niveau de la tannerie de "TAMEG" Rouiba LE NAPPA est l'article le plus demandé, ce dernier est une sorte de cuir fini à vêtements présentant une grande souplesse, flexibilité et un toucher agréable.

A ces différentes exigences, correspondent les différentes opérations de la fabrication du cuir (Citées en étude bibliographique chapitre III).

Le vaccaire : c'est un petit foulon en verre à l'échelle laboratoire.

IV.B.1.2. Préparation des formulations de nourriture

L'ensemble de nos formulations réalisées à partir d'une combinaison des EL et de diverses nourritures. Pour ce faire nous avons procédé à quatre échantillons à savoir :

- A (DERMINOL CNR5%).
- B (2, 5% des EL et 2,5% HUILE DE POISSON VIERGE).
- C (2, 5% des EL et 2,5% DERMINOL CNR).
- D (5% des EL).

Le pourcentage est fixé selon le poids du coupon de wet bleue. Les conditions opératoires sont:

- Bain court,
- Concentration de 100%,
- Température de 60°C,

- Durée une heure de foulonnage.

Une fois les peaux nourries on leur fait subir un ensemble des opérations suivantes: Teinture et fixation avec l'acide formique puis les opérations de finissage.

Pour une première estimation, les paramètres d'évaluation du cuir ont porté l'essentiellement sur les propriétés physicomécaniques telles que la résistance à la traction, la résistance à l'allongement, la résistance à la déchirure et la résistance au point de couture.

-La résistance à la traction (daN/mm): est la force à laquelle, il y a rupture du cuir.

- La résistance à l'allongement (%) : exprime l'élasticité du cuir.

- La résistance à la déchirure (daN/mm) : c'est une résistance amorcée du cuir, dépend de la résistance à la traction.

- La résistance point de couture (daN/mm) est la force à laquelle résiste la couture.

IV.B.2.Résultats et Discussion

IV.2.1. Propriétés physicomécaniques des quatre formulations

Les résultats des propriétés physicomécaniques des quatre formulations sont résumés dans le tableau 33.

Tableau 33. . Propriétés physicomécaniques des quatre essais

Formu- Lations	Derminol CNR 5%	2.5% EL 2.5%huile de poisson vierge	2.5 %EL 2.5 % Derminol CNR	5% EL (D)	normes
Resistance	(A)	(B)	(C)		
Resistance à la traction(daN/mm ²)	0.56	0.73	0.62	0.51	< 2
Résistance à l'allongement(%)	39.48	45.91	34.75	47.42	30-60
Résistance à la déchirure (daN/mm ²)	1.16	1.26	1.25	1.34	< 2
Résistance au point de couture (daN/mm ²)	3.26	2.84	2.91	2.38	> 6

A partir de nos tests pilotes on peut juger l'efficacité de ces derniers et surtout de pouvoir apprécier leurs effets et leur conformité.

Concernant les essais A, C et D, les résultats pourraient être meilleurs si un correctif au chrome (rechromage) serait apporté aux peaux lors du retannage afin d'améliorer la résistance à la déchirure.

Les propriétés physicomécaniques des quatre essais décideront de la qualité de la texture du cuir fini et de fait définira l'aspect du cuir. Les échantillons ainsi obtenus seront soumis à des évaluations consignées dans le tableau 34.

Tableau 34: Appréciations des propriétés physicomécaniques des quatre essais.

Paramètres essai	Résistance à la traction (daN/mm²)	Résistance à allongement(%)	Résistance à la déchirure (daN/mm²)	Point de cou- ture (daN/mm²)
A	médiocre	Assez bon	mauvaise	Moyen
B	médiocre	médiocre	mauvais	mauvaise
C	médiocre	Assez bon	moyen	mauvaise
D	médiocre	bon	Assez bon	mauvaise

Ces propriétés physicomécaniques décideront de la qualité du cuir dont l'évaluation sera déterminée par une appréciation tactile qui est résumée dans le tableau 35.

Tableau 35. Appréciations au toucher des quatre essais

Essai	A	B	C	D
Toucher	Agréable	Légèrement cartonné	Moyennement souple léger	Plein flexible souple

On constate que les résultats sont probants pour les essais, A, C et D. Voir modèle.

IV.B.2.Conclusion

Dans leur globalité les résultats des propriétés physicomécaniques du cuir nourri à la base de nos formulations (A, C et D) ont donné des résultats escomptés, qui nous suggèrent une amélioration du cuir par ajout du chrome lors du retannage.

A l'issue de nos tests d'orientations nous avons constaté que l'idée à utiliser les EL en qualité de lubrifiant fibrillaire préconise une réalisation.

Dans la continuité, nous procéderons à des essais avec une nourriture sur un cuir à l'état du wet bleue où le mode opératoire du NAPPA vêtement recommande un rechromage à 3% du poids de la peau dans une eau à 35°C en présence du bicarbonate

PARTIE .IV.C . PREPARATION et la CARACTERISATION des FORMULATIONS de NOURRITURE

L'Algérie n'ayant pas de productions oléicoles pour répondre aux besoins en matière grasse pour la nourriture du cuir a toujours été tributaire des pays exportateurs de nourritures qui sont souvent fournies prêtes à l'emploi, ayant des compositions très variées, selon la nature du cuir à traiter et sa destination finale. Ces transactions commerciales, sont d'un enjeu néfaste pour la balance économique de notre pays.

Notre intérêt porte sur la préparation formulations de nourritures du cuir afin de valoriser les EL qui sont un sous produit résultant du raffinage des huiles végétales brutes présentant le profil d'une émulsion de nourriture prête à l'emploi.

IV.C.1.Matériels et Methodes

IV.C.1.1. Nourriture et les formulations de nourriture

Nourriture : Le choix de notre nourriture de référence est anionique comme il a été arrêté lors des essais d'orientations est la DERMINOL NLM.

Formulations : Sont des combinaisons des EL et de la DERMINOL NLM.

L'élaboration sous agitation d'une formulation de nourriture passe par le mélange en proportion soigneusement élaborée de la DERMINOL NLM et des EL dans de l'eau (1 / 10 par rapport au poids de l'huile) portée à 60°C. [164-165].

Les caractéristiques de La DERMINOL NLM porteront sur les mêmes paramètres qui caractérisent nos formulations citées au bas.

La DERMINOL NLM seul est utilisée à 6% du poids de la peau voir tableau 43.

Les formulations sont élaborées en combinant le pourcentage de la NLM par ajout des EL en pourcentage majoritaire mélangées à 1/10 de l'eau par rapport au poids de l'eau.

Les différentes préparations de formulation sont récapitulées dans le tableau 36.

Tableau 36.Types de formulation de nourriture

Formulation	F1	F2	F3	F4
Types	Derminol NLM (6%)	Derminol NLM (3%) EL (3%)	EL (6%)	EL (4%) Derminol NLM (2%)

IV .C.2.Résultats et Discussion

IV.C.2.1. Caractéristiques de la nourriture et des formulations de nourriture

Les caractéristiques de la nourriture et des formulations de nourriture sont déterminées pour l'essentiel par les analyses physicochimiques suivantes :

- L'indice d'iode (A.F.N.O.R., NE T 60 203).
- L'indice de saponification (A.F.N.O.R. NE T 60 206).
- L'indice d'acide (A.F.N.O.R. NE T 60 204).
- L'indice de réfraction (A.F.N.O.R. NE T 60 20).
- La détermination de la viscosité (A.F.N.O.R. NF T 60 100).
- La densité à 20°C (A.F.N.O.R. NE T 60 214).
- La conductivité.
- Le pH.

La définition de ces paramètres a été mentionnée préalablement dans le chapitre II relative à l'étude des HBV.

IV.C.2.2. Caractéristiques de la nourriture (Derminol NLM)

Les caractéristiques de la nourriture anionique la Derminol NLM est une huile d'aspect brun foncé visqueux et gluant, sont portées sur le tableau 37.

Tableau 37. Caractéristiques de l'huile de Derminol NLM

Caractéristique	L'indice d'acide mgKOH/gCG	L'indice de saponification mgKOH	L'indice de réfraction	Conductivité (Vm :millivolt)	pH
Valeur	26.714	993.030	1.466	143.300	7.045

Les résultats d'analyses montrent un pH neutre et un fort indice d'acide qui témoigne de la présence d'acides gras libres. Bien que l'indice de saponification nous renseigne sur les longues chaînes d'acides gras qui constituent huile DERMINOL NLM la valeur de l'indice de réfraction affirme que la DERMINOL NLM est une huile concrète et non siccatrice confirmée par l'aspect très lourd et gluant.

IV.C.2.3. Caractéristiques des formulations de nourriture

Les quatre formulations se présentent sous une émulsion stable laiteuse plus ou moins nuancées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 38.

Tableau 38. Caractéristiques des Formulations (F1, F2, F3et F4) de Nourriture

Formulation Caractéristiques	F1 (6%) Derminol NLM	F2 (3%) Derminol NLM +(3%) EL	F3 (6%) EL	F4 (4%) EL + (2%) Derminol NLM
L'indice d'acide mgKOH/gCG	3.85	1.87	1.90	1.02
L'indice de saponification mgKOH	818.84	755.34	814.54	840.00
L'indice de ré- fraction	1.3415	1.3365	1.3350	1.3350
Densité	0.9998	0.9992	0.9985	0.9990
pH	5.787	5.893	6.750	6.230
Conductivité (mv)	2.20	2.49	2.46	2.06

Les résultats d'analyses caractérisant les formulations de nourriture montrent l'existence de chaînes grasses de longueur importantes définies par leurs indices de saponification (818.84-814.54-840.00) qui suggèrent une bonne siccativité et une conductivité double à celle la Derminol. La densité (0.9998-0.9992-0.9990) et l'indice de réfraction (1.3415) notent une bonne fluidité de nos formulations qui leur vaudrait un rangement certain dans les lubrifiants fibrillaires, ce qui leur permettrait une bonne pénétration dans les ports des fibres du cuir.

IV.C.3.Conclusion

La valeur de l'indice de réfraction affirme que la DERMINOL NLM est une huile concrète et non siccative confirmée par l'aspect très lourd et gluant, sa part dans le mélange influencera directement la souplesse obtenue combiné aux EL en qualité d'émulgateur, d'une bonne fluidité ont été d'un résultat complémentaire et ont concourus à une formulation d'une bonne fluidité. Donc les résultats de nos formulations sont plausibles que précaunisables pour la lubrification du cuir. Voir modèle

PARTIE.IV. D. MISE en ŒUVRE des FORMULATIONS

Pour la mise en œuvre de nos formulations sur les peaux, nous avons respecté les étapes de fabrication du cuir (le NAPPA) jusqu'au stade du wet bleue où nos opérations ont débuté selon le procédé opératoire NAPPA VETEMENT /WP OVIN NOIR.

IV.D.1.Matériels et Méthodes**IV.D. 1 .1. Préparation des peaux**

La matière première (le wet bleue) sur laquelle nous appliquerons nos formulations de nourriture est à l'état d'un cuir tanné au chrome trivalent.

Suivant nos quatre types de formulations de nourriture, nous avons préparé pour notre échantillonnage quatre coupons de wet bleue dont les poids sont récapitulés dans le tableau 39.

Le vaccaire : Petit vaccaire pour essai niveau laboratoire.

Tableau 39. Poids des coupons (g)

Echantillons	Poids(g)
P1	37.73
P2	44.11
P3	57.08
P4	39.88

Le protocole opératoire s'est effectué selon le mode opératoire pour le nappa vêtement WP ovin noir.

MODE OPERATOIRE NAPPA VETEMENT /WP OVIN NOIR Poids moyen=800g/pièce	Service qualité Numéro : 0001/07 Indice : 1 Date de création : 20/09/2001
--	--

Remouillage

EAU A 40° C	200%	TOURNER30MN
DEGRAISSANT	0.2%	

Rechromage

EAU A 35° C	100%	TOURNER 30MN
CHROME 33	3%	
BICARBONATE	1%	TOURNER 30MN
		VIDER

Neutralisation

EAU A 35° C	150%	TOURNER 30MN
FORMIATE	1%	TOURNER 60MN
NEUTRALISANT	1%	pH=5.6-5.8—VBC BLEUE
BICARBONATE	1%	VIDER-RINCER

Retannage

EAU A 35° C	100%	TOURNER 20MN
TANIN SYNTE-TIQUE	1.5%	TOURNER 40MN
RESINE DE RETA-NAGE	1.5%	VIDER

Teinture-nourriture

eau a 35° c	30%	
dermagène GP	0.3%	Tourner 10mn
colorant noir pour pénétration	2%	Tourner 30mn
eau à 60° c	100%	Tourner 60mn
Derminol NLM	6%	Contrôle de l'émulsion
acide formique	1%	Tourner 2*15mn
		Voir épuisement
		Vider

Sur teinture

eau a 60° c	100%	Tourner 30mn
Retanal AC	1%	Tourner 15mn
colorant noir pour surface	1%	Tourner 60mn
chrome 33	3%	Vider-rincer

IV.D.1.2. Caractéristiques des produits

Les propriétés Les caractéristiques des produits utilisés au niveau de chaque stade de l'opération qui suivent le wet bleue, sont répertoriées sur des fiches techniques consignées en annexe, à l'exemple de : Dégraissant, Chrome, Formiate de sodium, Tannin synthétiques, Résine de retannage, Dermagène GP, Colorant noir, Derminol NLM et Retanal AC.

IV.D.1.3. Suivi du pH au cours de l'opération du retannage

Pour chaque stade de l'opération NAPPA vêtement, nous avons vérifié la valeur du pH.

IV.D.1.4. Propriétés physicomécaniques des échantillons nourris

Les propriétés physicomécaniques des échantillons nourris ont été définies précédemment. . Elles sont importantes pour l'estimation des qualités des peaux nourries.

IV.D.2. Résultats et Discussions

IV .D.2.1. Suivi du cours de l'opération du retannage

Le suivi du pH, nous a confirmé le bon déroulement de toutes les opérations du retannage à savoir la neutralisation, le retannage, la teinture, la nourriture, la fixation. Le tableau 40 porte les valeurs du pH qui décrivent l'allure de l'opération du retannage voir figure 32 [103].

Tableau 40. Valeur du pH au cours de l'opération du retannage

Opération	W/B	Neutralisation	Retannage	Teinture	Nourriture	Fixation
pH	3.8	5.8	6.3	6.5	7.0	3.8

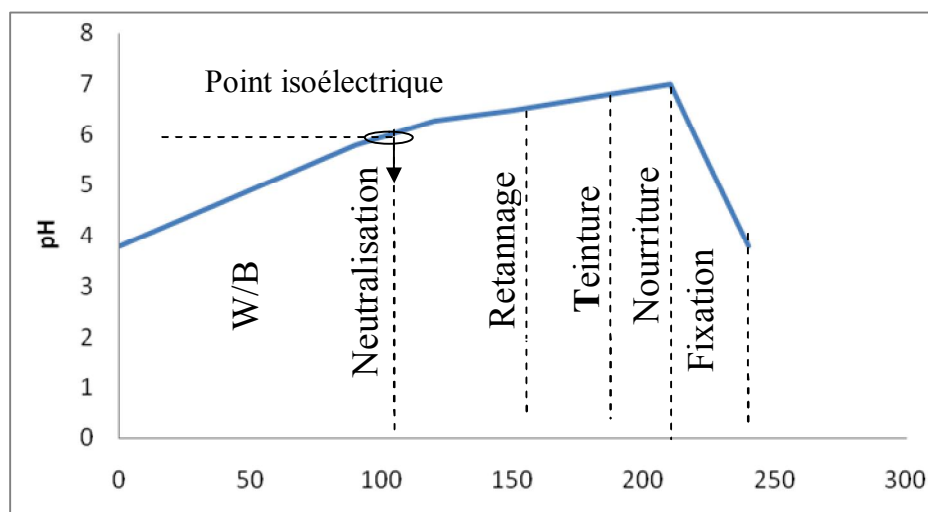


Figure 32. Suivi du Ph au cours de l'opération du retannage

IV.D.2.2. Propriétés physicomécaniques des échantillons nourris

Les tests de la résistance à la déchirure ont donné des résultats probants seulement pour les essais E2 et E3 (Tableau 41).

Tableau 41. Résistance à la déchirure Kg F/mm²

Echantillons	Formulations	Résistance à la déchirure	Norme	Résistance à l'allongement	Appréciation
E1	F1	0.9	2.5	3.19	faible
E2	F2	2.5	2.5	7.32	bonne
E3	F3	1.8	2.5	4	moyenne
E4	F4	0.9	2.5	3.40	faible

Les tests de la résistance à la traction ont donné des résultats probants pour l'ensemble des essais E1 E2 E3 et E4 (Tableau 42).

Tableau 42. Résistance à la traction Kg F/mm²

Tests				
Echantillons	Résistance à la traction	Norme	Résistance à l'allongement	Appréciation
E1	14.7	2	2.17	BON
E2	24.8	2	1.84	BON
E3	27.8	2	1.53	BON
E4	14.7	2	1.54	BON

Les tests de la résistance au point de couture ont donné des résultats médiocres à part celui d'E1 qui a donné une valeur moyenne 4.14Kgf/mm² (Tableau 43).

Tableau 43. Résistance au point de couture Kg F/mm²

Test			
Echantillon	Résistance au point de couture	Norme	Appréciation
E1	4.14	6	moyen
E2	2.73	6	Mauvais
E3	3.50	6	médiocre
E4	3.54	6	médiocre

Les tests de la résistance à allongement ont donné des résultats très appréciables pour l'ensemble des essais (Tableau 44).

Tableau 44. Résistance à allongement (%)

Echantillon	Résistance à l'allongement de rupture	Norme	Appréciation
E1	50,73	30 à 60	Très bon
E2	52,67	/	/
E3	52,76	/	/
E4	57,19	/	/

Les appréciations au toucher des quatre essais sont acceptables pour l'ensemble des essais sauf pour l'E3 qui prête un touché cartonné et sont définies dans le tableau 45.

Tableau 45. Appréciations au toucher des quatre essais

Essai	E1	E2	E3	E4
Toucher	Très souple et plein	très souple et léger	Cartonné	Souple, plein et flexible

IV.D.3. Conclusion

Dans leur ensemble les résultats des tests physicomécaniques des quatre essais E1, E2, E3 et E4 sont satisfaisants. Cependant il est à noté que seuls les essais E1, E2 et E4 sont palpables (Voir modèle). Ce qui s'explique par une bonne pénétration et répartition des matières de notre lubrifiant. Une pénétration plus à cœur augmente la résistance. Ces essais nous permettent de conclure que la combinaison la DERMINOL NLM et EL présente des exigences requises pour un lubrifiant fibrillaire [111].

PARTIE.IV. E. ESSAIS sans BAIN et avec BAIN**IV.E.1 Matériels et Méthodes**

Afin d'élargir nos investigations, il nous a paru intéressant de réaliser des essais sans bain (6% des EL) et un autre essai avec bain (100% de EL). Ces tests ont été conduits suivant le même procédé utilisé précédemment (Tableau 46).

IV.E.2.Résultats et Discussion**Tableau 46. Essai avec 6% EL sans bain**

Désignations des tests	Unités	Normes	Résultats
Résistance a la traction	da N/mm ²	2,00	0,76
Allongement a la rupture	%	30-60	54,78
Résistance au point de couture	da N/mm ²	>2.5	2,18
Résistance au déchirement	da N/mm ²	2,5	1,20
Résistance aux Flexions sec	Cycles	>50.000	>50.000
Résistance aux flexions humide	Cycles	>30.000	Craquement et fissure

Tableau 47.Essai avec bain de nourriture 100% EL +6% EL

Désignations des tests	Unités	Normes	Résultats
Résistance a la traction	da N/mm ²	2,00	0,38
Allongement a la rupture	%	30-60	54,25
Résistance au point de couture	da N/mm ²	>2.5	1,43
Résistance au déchirement	da N/mm ²	2,5	1,10
Résistance aux Flexions sec	Cycles	>50.000	>50.000
Résistance aux flexions humide	Cycles	>30.000	>30.000

IV.E.3.Conclusion

Nous constatons dans leur globalité les résultats donnés des EL soit sans bain ou dans son propre bain ne sont pas probants particulièrement pour la résistance à la déchirure, résistance à la traction, et la résistance au point de couture. De ce fait, nous suggérons avec accord du tanneur qu'il est préférable de formuler un mélange avec une part majoritaire des EL. Voir modèle.

PARTIE.IV. F : ESSAI SEMI INDUSTRIEL**IV .F.1. Matériels et Méthodes**

Les essais semi-industriels ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

La nourriture du cuir le (NAPPA à l'état du wet bleue) est une formulation préparée dans de l'eau chaude (60° C) sous agitation à base de 6% d'EL combinée avec une nuance de pourcentage 4% de la nourriture DERMINOL NLM ; tel exigé par les tanneurs (la DERMINOL NLM en quantité moindre par rapport aux EL (Formule de fabrication en cas de mélange d'huiles). Les résultats d'analyses sont portés sur le tableau 48.

IV.F. 2. Résultat et Discussion

Le tableau 48 porte les résultats d'analyses des essais semi industriel

Tableau 48. Résultats d'analyses de l'essai semi industriel

Test	Résultat	Unité	Norme	Appréciation
Résistance à la traction	1,60	daN/mm	2.00	Bon
Résistance au déchirement	6,38	daN/mm	> 2.50	Très bon
Résistance au point de couture	2,43	daN/mm	>2.5	Bon
Résistance aux flexions à sec	50000	Cycles	>50000	Bon
Résistance aux flexions humides	30000	Cycles	> 30000	Bon
Résistance au frottement à sec	100	Cycles	>100	Bon
Résistance au frottement humide	4	Cycles	>30	Mauvais
Résistance à l'allongement	54,37	%	30-60	Bon

IV.F.3. Conclusion

Les résultats d'analyses des essais semi industriels mentionnés sur le tableau 52, nous permettent de constater que l'ensemble des paramètres sont excellents conformément aux normes exigées en la matière. Le cuir sous une belle texture, d'aspect éclatant, présente une haute flexibilité dotant le cuir d'une souplesse inespérée avec un agréable touché soyeux.

A noter que pour les tanneurs certains paramètres (assurant de la solidité du cuir) sont de première importance, telle que, la résistance à la traction, la résistance au point de couture, et la résistance à la déchirure qui dans notre cas présentent des valeurs nettement hautes à l'exigence.

Suite à un dépôt du cuir sur une longue durée, celui-ci n'a donné apparition à aucun défaut. Ces défauts sont supposés être repousses grasses, plaquage, moisissures, etc.

Ces résultats prouvent que la peau à l'état du wet bleue à été bien nourri. Cette nourriture est tributaire de la bonne nature de nos formulations.

PARTIE .IV.J . ESSAI INDUSTRIEL

IV.J.1. Matériels et Méthodes

Essai 1

Pour l'essai industriel nous avons procédé selon un protocole similaire à la formule de fabrication de l'essai semi industriel pour l'article NAPPA OVIN W/P.

Cependant, seules les températures de la nourriture et du bain ont été augmentées à 80°C , et ce, pour favoriser l'émulsion relativement à la quantité de pièces de cuir qui est de 500 peaux, en parallèle le pourcentage de la nourriture a été modifié comme suit : 3% huile EL +1.5%Derminol CNR+ 1.5%Derminol SPE pour un premier essai.

Nous avons procédé aux tests que le tanneur juge les plus importants tels que ; le test de frottement et le test de la résistance à la déchirure car le reste des tests seront de toute évidence probants. Les résultats sont portés sur le tableau 49.

Essai 2 :

En outre, à titre de rupture en stock au niveau de la production en huiles (Derminol CNR, Derminol SPE, et Derminol NLM) nous avons testé la nourriture à base de 5%huile EL+0.5% mouillant non ionique sur le même article que précédemment et ce pour un deuxième essai. Les résultats sont portés sur le tableau 49.

IV.J.2. Résultats et Discussions

Les résultats de l'essai 1 sont portés sur le tableau 49suivant :

Tableau 49.Résultats de l'essai 1

Test de frottement	A sec : bon- au mouillé : bon
Test de la déchirure (Kgf/mm ²)	1.9

Le test de la déchirure est probant.

Les résultats de l'essai 2 sont portés sur le tableau 50 suivant :

Tableau 50. Résultats de l'essai 2

Test de frottement	A sec : bon- au mouillé : bon
Test de la déchirure (Kgf/mm ²)	2.13

Pareillement que pour l'essai 2.

IV.J.3. Conclusion

Pour l'application de notre formulation à l'échelle industrielle nous fûmes contraints de changer le pourcentage en nourriture et qui a été fait expérimentalement afin d'arriver à des résultats esquentés. Voir modèle.

Nous pouvons conclure que nos formulations peuvent être applicables à l'échelle industrielle avec certaines modifications du bain éventuellement.

PARTIE. IV.K : ESSAI sur la PEAU de CAPRIN

IV.K.I. Matériels et Méthodes

En outre, il nous a paru opportun d'appliquer notre formulation de nourriture sur l'article CAPRIN avec le procédé de fabrication suivant (Tableau 51).

Tableau 51. Protocole pour la fabrication des peaux de caprin

Opérations	Protocole
Remouillage	200% eau à 40°C 0.1% mouillant /tourner 60mn Vider-rincer
Neutralisation	100% eau à 40°C 0.5% formiate /tourner 30mn 1.5% bicarbonate/tourner 60mn Ph=5.5-5.8 Vider-rincer.
Retannage	100% eau à 40°C 1.5% tergotane PMB (résine de retannage) Tourner 45mn vider
Teinture -Nourriture	0.1% Dermagène GP 1.5% Colorant noir de tranche/tourner 30mn +100% eau à 70°C 6% huile EL/ 1% Derminol CNR/tourner 60mn 1% acide formique/tourner 20mn 0.2% colorant de surface/tourner 10mn Ph=3.8-4.0 Voir l'épuisement Vider-rincer

IV.K. 2 .Résultats et Discussions

Tableau 52. Résultats des tests sur la peau de caprin

Test de frottement	A sec : bon - au mouillé : très léger
Test de la déchirure (Kgf/mm ²)	2.2
Test de la traction (Kgf/mm ²)	8.36

Les tests ont portés essentiellement sur le frottement, la déchirure et la traction. Les résultats mentionnés sont probants.

IV.K.3.Conclusion

Au vu des résultats obtenus sur les peaux de caprin nos formulations de nourriture sont aussi applicables que sur les peaux de caprin.Voir modèle

IV. K. 4 .Synthèse sur la valorisation

La formulation appliquée au wet bleue triée au deuxième choix au niveau de la chaine de production de la tannerie de Rouiba, ont été soumis à des tests de contrôle physicomécaniques réalisés au niveau du CENTRE NATIONAL DU TEXTILE ET DU CUIR (C.N.T .C.) sise à Boumerdès. Nous citerons pour l'essentiel la résistance à la traction, la résistance au déchirement, la résistance au point de couture, la résistance à l'allongement, et la résistance aux flexions à sec, la résistance aux flexions humides, la résistance au frottement à sec résistance au frottement humide.

Notre formulation est une combinaison de 6% des EL et 4% de NLM, les deux nourritures sont anioniques et leur mélange donne une émulsion de grande stabilité assurée par les EL en qualité d'émulgateur.

Notre formulation d'une très bonne fluidité présente une rhéologie viscoplastique avec un écoulement newtonien, d'un haut pouvoir pénétrant qui a favorisé son écoulement dans les interstices inter fibrillaire du cuir. Sa siccativité a contribué à son étalement avec pérennité.

Ce constat, nous permet de déduire que les deux nourritures en combinaison ont des rôles complémentaires sur le cuir. En émulgateur les EL favorisent la pénétration de la DER-MINOL NLM dans le cuir qui influencera directement sur la souplesse obtenue

Il est à signaler que nos formulations en été réalisées avec une grande aisance et se sont stabilisées de suite. N'ont présenté aucune complication lors de leur application sur le cuir dans le bain qui d'ailleurs a fait montre d'un bon épuisement. Lors d'un stockage de

longue durée nos formulations sont restées intactes (aucun changement) ce qui assure leur pérennité à ce jour.

L'avantage de cette formulation est :

- qu'elle est toute prête à l'emploi
- présente une stabilité biologique
- présente une stabilité mécanique
- s'emploie en une seule étape
- simple appareillage
- leur coût réduit à néant, (il s'agit d'une récupération d'un effluent à valoriser)

Les résultats de l'ensemble de nos tests suggèrent les remarques suivantes :

Un retannage au chrome est impératif pour renforcer les paramètres physicomécaniques.

Les essais sans bain ou avec bain ont montré que la nourriture du cuir aux EL seule est inefficace.

-Par contre la combinaison d'une nourriture importée aux EL à des pourcentages étudiés est bénéfique ce qui permet de palier aux dépenses en devises.

- Les résultats d'analyses des essais semi industriels, Nous permettent de constater que l'ensemble des paramètres sont excellents. Le cuir sous une belle texture, d'aspect éclatant, présente une haute flexibilité dotant le cuir d'une souplesse inespérée avec un agréable touché soyeux.

- Pour l'application de notre nourriture à l'échelle industrielle nous fûmes contraints de changer le pourcentage en nourriture et ceci a été fait expérimentalement afin d'arriver à des résultats satisfaisants.

- Nous pouvons juger que nos formulations peuvent être applicables à l'échelle industrielle et semi-industrielle avec certaines modifications du bain.

Ce constat nous permet de déduire que les deux nourritures en combinaison ont des rôles complémentaires sur le cuir, en émulseur les EL favorisent la pénétration de la DERMINOL NLM dans le cuir qui influencera directement sur la souplesse et le grain obtenu.

Il s'agit maintenant de tester cet effluent à un niveau industriel et de conclure sur son éventuel intérêt à chaque stade de la chaîne de production du cuir.

CONCLUSION GENERALE

Le travail entrepris a porté sur l'étude et la valorisation d'un déchet industriel, représenté par les eaux de lavage issues du raffinage d'huiles végétales brutes.

Il est composé de trois parties distinctes. Nous nous sommes intéressés en premier lieu à la caractérisation des huiles végétales brutes de tournesol (Le raffinage de ces huiles donnant naissance à des déchets sous forme d'eaux de lavage (les EL)). La deuxième partie concerne l'étude de ces EL en tant que mélange, ils sont suivis d'une séparation dont les différents constituants ont été à leur tour quantifiés et qualifiés. La dernière partie du travail porte sur la valorisation de ces eaux de lavage comme application directe dans le processus de la tannerie

Les caractéristiques physicochimiques ainsi que la chromatographie en phase gaz et les méthodes spectrales de l'huile végétale de Tournesol, ont montré un profil conséquent en AGPI (58 %) émulsifiant et biodégradable. C'est la présence en AG en C_{18} étant les composés les plus répandus et qui possèdent des propriétés lubrifiantes, pouvant être utilisés dans divers applications industrielles, notamment l'industrie du cuir.

La caractérisation des EL a fourni des données intéressantes notamment sur la teneur en demande chimique en oxygène DCO_5 (16.40mg/l) et sur la demande biologique en oxygène DBO_5 (18.95 mg/l), qui ont conduit à une biodégradabilité de 86 %. La présence de 15,5% de savon et 2.5% d'huile confère aux eaux de lavage un caractère bactéricide, gélifiant, stabilisant, émulsifiant et lubrifiant. La mise en évidence d'une émulsion stable de type huile dans eau (O/W) et la salubrité des eaux de lavage ont été confirmés par microscopie. L'analyse spectrophotométrique a corroboré les résultats en confirmant la présence des sels d'acides gras. Les phosphates, les sulfates et les nitrates par leurs propriétés antioxydantes sont de bons conservateurs, stabilisés par la présence de certains métaux. Les propriétés rhéologiques qualifient les EL d'un écoulement proche d'un modèle Bingamien, et conférant aux EL des propriétés lubrifiantes et trouvant beaucoup d'utilisations spécifiques dans divers domaines, tels que les produits de revêtements : peinture et vernis, cosmétique, pharmacie, production de pétrole, matériaux de construction, polissage des métaux, dans les plastiques (plastifiants et lubrifiants) dans les textiles et le cuir.

La superposition des différents résultats obtenus montrent les capacités de ces eaux à être considérées comme agents de surface ou composés tensioactifs et favorisent leur utilisation.

tion dans l'industrie du cuir où les agents de surface sont beaucoup utilisés durant le traitement du cuir.

L'étape de séparation des constituants des eaux de lavage en phases était nécessaire afin de quantifier et qualifier les teneurs en huile et en savon présentes.

La quantification du savon a donné 15.5 %. La caractérisation du savon réalisée à l'aide de la chromatographie sur couche mince, la spectrophométrie (IR), les rayons X, la microscopie à balayage.

La quantification de la phase huile a donné 2.50 %. La phase huile également caractérisée par chromatographie sur couche mince, les paramètres physicochimiques et les méthodes spectrales qui a confirmé la présence d'huile.

La valorisation des EL s'est faite par leur application directe où les EL contribueront à la formulation d'une nourriture de qualité de lubrifiant fibrillaire du cuir.

Les résultats des essais préliminaires ont conforté la possibilité réelle d'utilisation de ces eaux comme nourriture, les résultats des tests suggèrent une amélioration du cuir rechromé lors du retannage.

Par la suite, nous avons procédé à l'élaboration de différentes formulations par association des eaux de lavage aux nourritures habituellement utilisées par les industries du cuir, et ce, à différents pourcentages. Ces formulations ont été réalisées, testées et appliquées sur le cuir à l'état du wet blue au niveau de la Tannerie mégisserie de Rouiba (TAMEG).

Les résultats d'analyses obtenus pour nos formulations de nourriture montrent l'existence de chaînes grasses de longueur importantes définies par leurs indices de saponification attestent une bonne siccativité. La densité et l'indice de réfraction montrent une bonne fluidité. L'ensemble de ces paramètres confèrent des propriétés émulsifiantes qui qualifieraient les eaux de lavage d'un bon lubrifiant. Ils permettent une bonne pénétration dans les pores des fibres du cuir.

L'application des essais E1, E2 et E4 sur le cuir tanné au wet blue, a donné des résultats physicomécaniques satisfaisants avec une bonne pénétration et répartition des matières lubrifiantes.

Les différents résultats obtenus avec les essais semi-industriel et industriel sur une peau entière, nous permettent de constater que l'ensemble des paramètres sont excellents. Le cuir se présente sous une belle texture, d'aspect éclatant, d'une haute flexibilité dotant le cuir d'une souplesse inespérée avec un toucher agréable.

Une application particulière à l'échelle industrielle (500 pièces) a été réalisée avec des pourcentages élaborés en nourriture, les résultats obtenus sont satisfaisants. Nous avons aussi testé nos formulations sur des peaux de caprins utilisées au niveau de la tannerie (Le NAP-PA) vêtement, ameublement, doublure chaussure, et maroquinerie) qui ont également donné des résultats appréciables.

Nous pouvons juger que nos formulations peuvent être applicables à l'échelle industrielle avec certaines modifications du bain.

Cette constatation nous permet de déduire que notre eau de lavage en complément à un rôle d'émulgateur, qui favorise la pénétration de la nourriture standard (DERMINOL NLM) dans le cuir ce qui lui donnera plus de souplesse.

L'avantage essentiel pour ce type de déchet est sa pérennité au stockage (six années) sans altération. Il s'agit seulement de récupérer ces EL qui présentent une stabilité mécanique et une stabilité biologique. En plus de leur importante biodégradabilité qui ne présente aucun danger aussi bien pour l'utilisateur que pour l'environnement.

Pour notre part nous avons apporté un tant soit peu concernant l'utilisation des EL pour la formulation en qualité qualité lubrifiant fibrillaire du cuir.

La perspective directe suggère, qu'il serait intéressant de procéder à des conventions entre les secteurs des raffineries des corps gras Algériennes pour une création d'une culture de récupération des eaux de lavage et les destiner directement aux chaînes de production du cuir en qualité de mouillant, de dégraissant, d'antiseptique et de nourriture.

Des études approfondies seraient souhaitables afin de comprendre mieux les mécanismes d'interaction des nourritures sur les cuirs et une utilisation optimisée des composés entrant dans le processus de traitement.

Références Bibliographiques:

1. L.MARCOU, 1991. Dérivés industriels de la lipochimie : Revue française corps gras. 1(2) :7.
2. JC.ICART, 2005. Lubrifiants biosolvants : Oléagineux Corps Gras Lipides., 12 (4) :278.
3. D.CHARLEMAGNE, 2005.Solvant, adjuvant fonctionnel et écosystème : Oléagineux Corps Gras Lipides., 12 (4) : 303.
4. D DECARO, N, Guyen, 2001. The Vegetable based lubricants in Forestry: results from a test campain. Agro-Food- Industry High-Tech; 4 :26-29.
- 5.R.MARTINS, J. Seabra ,A. Brito ,C. Seyfert , R. Luther ,and A Igartua ,2005. Friction coefficient in FZG gears lubricated with industrial gear oils: biodegradable esters. Mineral oil: TribologyInternational.
6. C.CECETTU, 2001. Impact environnemental de lubrifiant d'origine végétale utilisée dans l'exploitation forestière : Programme AGRICE de la convention de recherche n° 00 01013.
7. PS.J.WIGHTMAN.1998. Environmental benefits to be derived from the use of vegetable oils in place of existing petrochemical materials: CTVO-netWorkshop.
8. F.HEKSTER. 2001. A comparative study to the environmental effects of mineral oil and vegetable oil based lubricants in open lubricating systems: Report for LLINCWA Program, Chemiewinkel- Université d'Amsterdam.
9. J.TRIOLET, 2005. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004 : Hygiène et Sécurité du Travail ; (ND) 2230.
10. Anonyme, dossier 2003. L'industrie des biotechnologies. Science et décision.
11. M.LOURY ,1948. De l'utilisation des sous-produits des corps gras en lubrification. Oléagineux, (3) :432.
12. JC. PASTY, 2004. Les débouchés non alimentaires des produits agricoles : Conseil économique et social français. , (173) :1-2-3-4.
13. JP.HELME, 1982. Lessieur- produits alimentaires : Revue française des corps gras. Paris, P : 68
14. JP.WOLF, 1968. Manuel d'analyse des corps gras. (Ed.Londres), pp : 7-80.
15. JL.GROFF, 1958. Les corps gras et la lubrification:Revue française des corps gras, (8-9) : 433 -435.
- 16.1 J-C Lacaze. ,1993.Dégradation de l'environnement côtier, conséquences écologiques.Ed Massion Paris Milan Barcelone Bonn pp : 24,25 ,34 -36,38-39,42-44.
- 17-L .Sigg, W.Stumm et Ph, 1992. ; Chimie Des Milieux Aquatiques .Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. P : 408

- 18- www.equiphhydro.com/ - Equip'Hydro : traitement d'eau résiduaire
- 19- M. Doré. ; 1989 Chimie des oxydants et traitement des eaux .Technique et Documentation-Lavoisier, .Paris, p:58
- 20- F.MEINCK, J.STOOF et H.KOHLSCHUETTER., 1977« Les eaux usées industrielles » .Masson éd .Paris ; p365-367
- 21- Mémento technique de l'eau. 1989.Sté Degremant 8^{ème} Edition .Technique et Documentation, Paris, .p :22
- 22- C.HOUILLER et B.ODART., 1996 .Guide de lecture de l'Arrêté ministériel du 1^{er} mars 1993 .AIF, service Editeur.Limoges, p : 71
- 23- D.GAUJOUX., 1993 «La pollution des milieux aquatiques »Ed. Technique et Documentation, .Lavoisier, p : 97
- 24-O.TOMAS, 1995, Metrologie des eaux résiduaires. Ed CE BEDOC. Sprl, Lieye: p 23
- 25-J.CLAUDES. ,1988.Traitement de surface-Environnement et compétitivité. Ed EY-ROLLES.Paris, p : 68
- 26-M. PERES. ; La pollution des eaux marines. Edition Gautier- Villars, Paris.p :11
- 27-ASSOCIATION FRANCAISE. ; 1974. Pour l'étude des eaux, les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport N° 6 (chrome, cuivre, nickel). p : 44
- 28-R.FABRE et R. TAUHAUT., 1965 .Précis de la toxicologie. Edition SEDES, Tome II, Paris.
- 29- F.RAMADE., 1982. Ecotoxicologie.2^{ème} Edition, MC, Graw-Hill,
- 30- W.W. ECKENFELDER., 1982. Gestion des usées urbaines et industrielles. Ed Tchnique et Documentation, lavoisier, Paris
- 31-J.MAYET ;. La pratique de l'eau, 1994. Traitement de l'eau aux points d'utilisation comportement de l'eau dans les installations .Ed le moniteur, 2^{ème} édition, Paris.
- 32- M.T.HENRY Chimie des eaux., 1984. Ed le Griffon diargile, Québec.
- 33- J.R VAILLANT, 1973. Protection de la qualité des eaux et maîtrise de la pollution. Ed Eyrolles, Paris.
- 34-J. RODIER., 1997.Analyse de l'eau. Eaux naturelles, Eaux résiduaires Eaux de mer. 8^{ème} édition Dunod Belgique. Aout.
- 35-H. Roques., 1976. Fondements théoriques du traitement biologiques des eaux, vol 1, Lavoisier, Technique et Documentation, Paris.

- 36-Z. PRAT., 1971. Collection de L'ANRT. Lutte contre la pollution des eaux, recherche actuelle. Editeur : Eyrolles et Gauthier Villards, Paris, 1971.
- 37-[WWW.Lenntech.com/Recyclage-eau huileuse.htm](http://WWW.Lenntech.com/Recyclage-eau_huileuse.htm) traitement et réutilisation des eaux huileuses.
- 38-R.FRANCOIS., 1974. Les industries des corps gras. Biochimie-Extraction-Raffinage – Nuisances et réglementation. Edition technique et documentation, Lavoisier, Paris.
- 39-J. DENISE. ; 1982. Le raffinage des corps gras Edition Befrois, Paris
- 40-J.GANTER, 1978. Les eaux résiduaires de raffineries d'huiles alimentaires : Revue française des corps gras vol 25 N°2 pp59.
- 41-J.GANTER., J. 1978. Les eaux résiduaires de raffineries d'huiles alimentaires : Revue française des corps gras vol 5 N°2, pp 74-78
- 42-V.BELLON-MAUREL, 2003. Tensioactifs et environnement, Nouvelles du salon de l'agriculture p 1, 7, 8 /11.
- 43- Science & Décision, dossier 2003 p5.
- 44- Anonyme 1993. Source journal officiel national N° 14.
- 45- R.Celades, 1993. Lipochymie et produits auxiliaires pour l'industrie, revue Française des Corps Gras N°3, V4
- 46-P. Joye, C.V.Gode, 2003. Valorisation des coproduits issus de la trituration du colza à la ferme (TRICOF), projet de recherche,
- 47-C. layma et F.Gomer, 2002. Site internet [cerig, efpg. Inpg.fr](http://cerig.efpg.inpg.fr)
- 48- V.Gavillet @ bluewin.ch, ou consulter les sites internet www.colza.ch, [www.huilerie-de-severy](http://www.huilerie-de-severy.ch) ou www.ipsuisse.ch,
- 49-Source, C.E.I.V. Site Internet Acides gras poly- insaturés. ESCULAPE.COM
- 50- Danone Conseil. Site Internet com-Alimentation nutritive –Glossaire
- 51-M. BOHA DIENER, 2001 Revue tabula N° 4 /OCTOBRE
- 52- Helsinki, 2001 Actualités soja, XXII Congrès de la FEFAC, Finlande

- 53- Soybean, American association (A. S. A), Site Internet Soya brut arobase ibm.net
- 54- Z Erhan, Babby O, 1992. Vegetable oil-based vehicles, news ink formulations and their properties. proceedings of the technical association of the Graphic Arts Taga Office: Rochester, p 409- 423.
- 55- P. COLONNA, 2006 .La chimie verte. Ed TEC& DOC Lavoisier londre- Paris –New York. pp 2,3, 4,5, 6, 7,19, 44,88
- 56-P.DUCIMESTIERE, 1999.MAI/JUIN Revue OCL.N°3, PP.232-233.
- 57-G.VERGNAULT, mai-juin1993 application pharmaceutique des corps gras, Revue Française des corps gras N°5/6 pp161- 163
- 58- J. Bourre .et Coll, 1995.Revue OCL, Vol 2, N° 4, juillet / Aout 1995, pp254-255.
- 59-S.Ibetiouene ,1998. Effets de la nature des acides gras alimentaire sur la composition des phospholipides de certains, magistaire. ; INA El harrach Alger, pp.3-4-10
- 60- Connaissance des corps gras, 1991. Rôle nutrtrionnel des lipides, Ed.Lesueur, Paris.pp.75-77.
- 61-AFNOR, Recueil des normes françaises, corps gras graines oléagineues produits dérivés.
- 62-A. Karleskind. 1992Manuel des corps gras .Tech et Doc. Londre. New York. Paris.
- 63-A Karleskin et al, 1991.Manuel des corps gras.Tech et doc .Lavoisier.
(30).
- 64- J.Cheflet et Cheftel.H. Introduction à la biochimie alimentaire et à la technologie des aliments.Tome I, pp : 243-247.
- 65-R.CHRISTAIN, C. SIRET, 2001. «Les composants aliments.... »Technique de l'ingénieur F1010, Nancy. p 15-17
- 66-J. GANTER .1955.Revue française des corps gras. RFCGAE, Décembre, vol .2, n° 12, pp.871
- 67-GRAILLE.JEAN, 2003. « Lipides et corps gras alimentaires »Technique et Documenta-
tion. (TEC et DOC).Paris.

- 68-J. GANTER .Revue français des corps gras. Février 1978 .RFCGAE, vol .25, n°2, pp. 59
- 69-J. GANTER .Revue français des corps gras. Février 1958 .RFCGAE, vol .5, n°2, pp. 74-78
- 70-M.Raison, 1959.Contribution à la connaissance des solutions aqueuses de savons.Revue française des corps gras N°2 février p.69 -73
- 71-M.Naudet, M.Arlaud et M.Bonjour 1958.Quelque essais de neutralisation de miscella française des corps gras N°2 février pp. 74-80
- 72-J.P.Sisley, 1947 .Savons et detergent syntétiques .O lagineux N ° 7 juillet pp.35
- 73- J.Poré ., 1992 .Emulsions, microémulsions, émulsions multiples, Ed Techniques des industries des corps gras.Neuilly, pp : 20-75.
- 74-VINOGRADOV et all; 1981. «Chimie colloïdale» p.117 .Alger
- 75-A.M.Schwartz., Perry J.W., 1977 « Surface Active Agents and Detergents », Knieger R.E. publishing company, New York.
- 76- K.L.Mittal., 1979. « Solution Chemistry of Surfactants », Plenum Press, New York.
- 77- ASPA ,1990. « Syndicat National de Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriels ».
- 78- C.I.D.1972. « Comité International des Dérivés Tensio-actifs », commission de terminologie, 2nd ed.
- 79- K.Holmberg., Jönsson, Kronberg B., Lindmann B., 2003. « Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions », 2nd edition, John Wiley and Sons, England
- 80-D. Myers. « Surfactant Science and Technology », 2006. 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey.
- 81-R. PERRIN et J.P.SCHARFF. Préface de P.FILLET .,1995. Chimie industrielle .Tome 2 ; MASSON .Paris ; Milan ; Barcelone, pp2-4.
- 82-J. BERGEON ., 1959. Savon et détergent , pp :10, 19, 24, 37,101
- 83-C.DECHANTILLON., 1990. Savon et détergent, pp : 34-64.
- 84-B .M .Milwisky and DM. Gabriel .Détergents analysis,; 1982.Ed Micelle Press. USA. .P139
- 85-R. Colson ,1974. Les surfactifs en cosmétologie .Ed Eyrolles. Paris.
- 86- Dossier Saga., 2002. Sience.Chimie et Beauté.

- 87-J.L Doublier., 1977. Agent émulsifiant : actualités scientifique et techniques en industrie alimentaire .INRA centre de recherche de Nantes .Mai .pp :5
- 88- J. BRIANT., 1989. Phénomènes d'interface. Agent de surface. Principes et modes d'action ».Edition technip, Paris et Institut Français du pétrole, Rueil-Malmaison.p 210
- 89-R. MARTCHENKO. ; Chimie physique et colloïdale »Edition "Ecole supérieure" .p 496 Moscou.
- 90-CHITOUR Chams Eddine., 2004.Physico-chimie des surfaces .Les Interfaces liquide-liquide et gaz –liquide dans les solutions aqueuses Tome.I» 2^{ème} Ed.Algérie.
- 91-Dervichan, 1961. ; Revue française des corps gras N°4 Avril 1961 p 110
- 92-N.M.Moll., 1990.Additifs alimentaire et auxillaires technologique. Masson, Paris, Milan, Barcelone Mexico .pp :99-102
- 93- J.L Multon., 2002. Additifs et auxillaire de fabrication dans l'alimentaire 3eme Ed Tec et Doc.Paris 2002 pp : 443-451.
- 94-J.Adria,J. Potus,R.Fangre,1995.Sciences alimentaire de A à ZEd lavoisier Tech et doc.
- 95-A.Pévoit, M .Lambert, M. Mathias., 1990.Etude des structure glycéridiques etdes propriétés rhéologiques des corps gras naturels et /ou modifiés. Actualités des industries alimentaires et agroalimentaire.Janvier/Février .pp :25-27.
- 96-H.J.Reid.Fatty acid in synthétic lubrifiant, Ref.(4)pp:377-405
- 97-J.L .Doubliet et coll. ; 1975. Agent de texture alimentaire epaississant gélinants septembre p : 15
- 98-E .Heidmanne., 1982. Journal of the Society of Leather Technologist Chimists N° 66 (2) 1-9
- 99-M . Holland., The Fiber Structure of Leather.
- 100-E .Heidmanne. ; 1981 Revue Technique de L'industrie du cuir N° 73, (3).
- 101- P.Paillard. ; 1955.Le tannneur et le Mégissier. Paris . 121-130.
- 102- I .Jullien. G. Gavend . 1960.Le cuir origine et fabrication .Centre technique du cuir .p : 8-10
- 103-J Poré., 1974.Nourriture du cuir Méthodes et principe.Ed Sociétés des Publications le Cuir.
- 104-R .Koppenhofer . Leather., 1978.Chimists' Asso New York 1978.pp 40-647
- 105-J.Poré .,1987.Rév. Tech.des Ind du Cuir.1987 pp 2-13.

- 106-F. A.O laherty Leathe, 1978. Chimists' Asso New York
- 107-F.A.O.; 1968-1987.World Statistical compendium for raw hides and skins leather and footwear . RAPPORT 1989 (ESC/M/89/1).
- 108-A. Volloton .Leder etHautemark. ,1982. N°34 (14) pp 85-174
- 109-H.Herfld., 1959. Revue technique de l'industrie du cuir N°51 (3) 45-54
- 110-.S .Salah. , 1965. Journal Chemistry United Arab Rep.1965(8) 92-285
- 111-H.Hildich.; 1945. The chemical constitution of natural fats Ed chapman Hall p.88.
- 112- J.P Sysley., 1987.Index des Huiles Sulfonés et des détergents Modernes , Ed Teintex,Paris 1987
- 113-R.NOWAK., 1973.Revue Technique de l'Industrie du cuir 65, (12)383-92
- 114-BOTHOREL ., 1985. Actualités Chimiques (5)23-27
- 115-T.TADROS., 1988. Information Chimie numéro293.(4)159-165
- 116-M.DIEN.VALLOTON.SANDOZ. ; 1982.Revue Technique de l'Industrie du Cuir 74, 9-18
- 117-M.P.SWANY M.P, SWANY, CHATTER J., RAO V.1984.Leather Science 31,,(11) 301-8
- 118-J.PORE .,1979.Revue Technique de l'Industrie Cuir 71,(7)201-11
- 119-C.RAMER Technicuir,1980 (5-6)114-116
- 120-V.MATTEI. , W.T.RODDY.1957.Journal American Leather Chemistry Association 52,110-23
- 121-C.PILLARD.,VIAL D.1969.Technicuir 3,(8)169-179
- 122-HOLLSTEIN M., LAHNSTEIN, 1975.Revue Technique de l'Industrie du Cuir 67,(11)392-41
- 123-R.RAJARAMAN R., SWANY M.P, RURALIDHARA V., RAMANATHAN,1986. Leather Science 33,(6) 131-7
- 124-CHATERJEE, 1995.Leather Science 22,(6) 162-73
- 125-K.MITTON .G.PANKHURST., 1975. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists 41, 1975.128-55; 161-83
- 126-J.TANCOUS. 1974.Journal American Leather Chemistry Association, 69, (2) 66-84

- 127- M.HOLLSTEIN, 1980. Revue Technique de l'Industrie du Cuir 72,(6)220-4
- 128-R.FABRE et R. TAUHAUT, 1965 .Précis de la toxicologie. Edition SEDES, Tome II, Paris.
- 129- V.BELLON-MAUREL., 2003. Tensioactifs et environnement, Nouvelles du salon de l'agriculture p 1,7, 8 /11.
- 130- J.P WOLFF ., 1968 AFNOR, Recueil de normes françaises, corps gras, et produits dérivés graines oléagineuses
- 131- H.GUIGLER. Et BOCK H., 1975, .Spectroscopie infrarouge.Verlog chimie, Germany, pp192-193 ; 198-199.
- 132-. HOLLE.NIEMAN., 2003 principe d'analyse instrumentale révision 5eme Ed Américaine par Claudine buess-Herman et Freddy Dumont.paris Bruxelles.
- 133- J. BOYELDIEU., 1991. Produire des grains oléagineux et protéagineux Ed Lavoisier tec et doc, Paris PP 112, 120, 121, 122, 128, 129,130, 135, 136
- 134- SOUDANF, ANGUEZM, BENZI A., 1965.Conservation par le froid des poissons, crustacés et mollusques, Ed bailliere J.B et Fils, Paris, pp514-520.
- 135- Rapport d'activité des corps gras, institut des corps gras, paris., 1952, pp44-193 ; 198-199
- 136-J.P. HELME., 1982. Lessieur-produits alimentaire, Président de comité scientifique de l'ITERG, paris pp 63-64,71-72
- 137- APREVOT, Valorisation des effluents et résidu dans l'industrie des corps gras APRIA pp 377-378
- 138-TAUNUSSTEIN ET W.SCHNEIDER., 1990 technologies des eaux résiduaires Ed : springer-verlag Paris pp 92,93
- 139- G. MASSON, et B. Trottet, 1984. Stabilité physique des émulsions huile dans l'eau : Revue française des corps gras. (10) : 391-392.
- 140- k.Emilian., 2004. Traitement des pollutions industrielles:Eau.Air. Déchets.Sols et Boues. (Ed Dunod, Paris, ISBN PP:
- 141- J.C.Boeglin. Analyse des eaux – mesure de la pollution Techniques de l'ingénieur, A9 environnement G 1210
- 142- A.Prevot., 1978. Les eaux résiduaires de fond des corps gras : Revue française des corps gras (3) :111.
- 143- J.P.Helme., 1982. Maitrise de la pollution et de la valorisation des effluents et résidus dans l'industrie alimentaire (Ed APRIA). Paris.PP : 374-376.

144-C.Demanze. ,1982. Etats de recherche dans le domaine de l'analyse des mélanges de tensioactifs : Revue française des corps gras (4) :157-162

145-K.Pays., 2000. Les émulsions doubles : Coalescence et mûrissement décomposition. Thèse de l'université de Bordeaux.

146-C.Demanze. ,1982. Etats de recherche dans le domaine de l'analyse des mélanges de tensioactifs : Revue française des corps gras (5) :211-214

147-R.Guilloumin., 1960.Spectres d'absorption infra rouge de dérivés hydroxylés et carbonylés de l'acide octadécanoïque: Revue française des corps gras, (10) :541, 542, 543.

148-H.Vaillan., 1955.Etude analytique des huiles de lin polymérisée :.Revue française des corps gras, (3) :164.

149-JP.Helme., J. modines , G. Bosshard ., and C. Lorin., 1959.Contribution à l'étude théorique du phénomène de la siccative des esters méthyliques Revue française des corps gras (11) : 612

150- A.Prévot, M. Lambart, M.mathias,Benoualid, and M. Rocquelin.,1990.Actualités des industries alimentaires et agro-industrielles :25-26

151- Chambre syndicale., 1979.Manuel de rhéologie des fluides de forage et laitiers ciment, pp : 5, 6, 7, 8, 9,10.

152-J.Poré. ; 1976.Les dispersions aqueuses :Suspensions emulsions mousses,Ed le cuir, Paris.

153-L.Waginaire., 1997. L'évolution sur la formulation. Avenir des lipides dans les émulsifiants. Oléagineux Corps Gras, Lipides 4 (4) :271

154-M.Manfred., M et M.Nicole., 1998.Additifs Alimentaires et auxiliaires technologiques .paris pp : 74-79,150

155-B.R.Jaillet., 1957.Quelques brevets concernant les utilisations des corps gras et leurs dérivés.Oléagineux (12) :769-774.

156-G.Vergnaut,etS.A.Gattefossé. , 1993.Application pharmaceutique des corps gras :Revue Oléagineux Corps Gras Lipides. , 5(6) :158-165.

157-A.Gatineau, A., 1960.Utilisation des dérivés des corps gras dans l'extraction du pétrole : Revue française des corps gras (3) :146-149.

158-Journal officiel de la république algérienne. Spécification microbiologique de certaines denrées alimentaires N° 35 , Arrêté du 27 Mai 1998.

159-Y .Srebrodolski 1976. Chimie organique Alger

160-M.M Laury., 1964. P RFCG N°5 mai .PP 259-260

161- J.Bojeldien ,. 1991. Produire les graines oléagineux et protéagineux . Ed L avoisier , Paris . PP 110, 112

162-P. RERRPON. ;1992 .RFCG 29 année N°1 janvier PP 3-4

163-A. Prévot. ; M .Gente –Jauniaux .O. Morin. 1977.Les progrès de l'adsorption et les corps gras N°8-9PP 409 -410

164- W.C. Griffin Journal Society Cosmetic and Chemistry.; 1954 .N° 5 PP. 256- 249.

165- H. H .Frieze.Das Leder, 1986.N° 37.PP 76-165.

