

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

MEMOIRE DE MAGISTER

PRESENTE PAR : M^{elle} BOUYAHIAOUI SIHEM

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MAGISTER EN GENIE INDUSTRIEL

Thème:

*Synthèse de tensioactifs anioniques
à partir d'huiles naturelles
et leur application industrielle*

Soutenu le : **27 juin 2000** devant le jury composé de :

M. A.DIBI	Professeur UNIVERSITE DE BATNA	Président.
M. B.HAMADA	Professeur UNIVERSITE DE BOUMERDES	Rapporteur.
M. A.SI-SALAH	Maître de conférence IAP/SONATRACH	Examineur.
M. M.HACHEMI	Maître de conférence UNIVERSITE DE BOUMERDES	Examineur.
M. A.GHERBI	Maître de conférence UNIVERSITE DE BOUMERDES	Examineur.

BOUMERDES 2000

Préface

Le domaine des corps gras en Algérie a cumulé un grand développement depuis l'indépendance seulement fortement axé sur une production à caractère alimentaire prédominant, sans pouvoir développer une industrie chimique touchant les différents secteurs industriels utilisateurs des produits auxiliaires issus de la transformation des corps gras d'origine végétale et animale telles que les industries des traitements des fibres naturelles (textile, cuir, etc.). Cette situation a été accompagnée par une absence totale de la recherche scientifique appliquée se traduisant par l'inexistence de travaux ou d'études réalisés par des chercheurs Algériens si ce n'est que quelques références étrangères éparpillées et remontant au siècle dernier où la plus récente datant au mieux des années soixante se contrastant avec un développement industriel hallucinant à l'échelle mondiale.

Partant de cet état de cause, il m'a semblé indispensable de traiter un sujet qui ouvrirait la voie à une recherche scientifique qui impliquerait la collaboration entre spécialistes de différents domaines et qui pourrait être en même temps bénéfique pour des secteurs distincts mais qui en réalité pouvaient avoir une relation d'interdépendance.

En effet le choix d'un sujet pareil est un combat contre le sous développement scientifique car sous l'apparence de sa simplicité sa réalisation est complexe et difficile.

La recherche bibliographique dans ces domaines d'études constitue à elle seule l'étape la plus importante, difficulté à surmonter au départ non seulement par le manque d'ouvrages mais aussi l'insuffisance de leur contenu vue la grande compétitivité entre les grandes firmes de fabrication qui se gardent le droit du secret de fabrication. Ce qui m'a incité à contacter directement les fournisseurs de ce genre de produits à savoir SANDOZ, BASF, CIBA- GEIGY et HENKEL. Ces derniers m'ont toujours répondu favorablement et m'ont fourni une documentation gratuite ainsi que des produits chimiques soit au niveau local ou au niveau de leur structure à l'étranger et tout spécialement la firme de CIBA- GIEGY sise à BALL et LAUSANE, SANDOZ sise à ZURICH .

La recherche bibliographique de ce mémoire a été réalisée au niveau des différents lieux suivants:

- Bibliothèque Cantonale et universitaire de LAUSANNE.
- Bibliothèque commune de chimie et pharmacie UNIL-EPFL de LAUSANNE.
- Bibliothèque centrale de ZURICH.
- Bibliothèque de l'institut de zoologie et biologie de LAUSANNE.
- Bibliothèque de l'institut de chimie de NEUCHATEL.
- Bibliothèque de la section de chimie de l'université de GENEVE.
- Bibliothèque de la section de chimie pharmaceutique et organique de GENEVE
- Bibliothèque de CIBA-GEIGY de BAL.
- Bibliothèque du département de biologie cellulaire de l'université de GENEVE .
- Bibliothèque de l'institut de Génie chimique à LAUSANNE.

Cette étude me satisfait parfaitement sur le plan scientifique car elle m'a permis de maîtriser plusieurs branches de la chimie à savoir la chimie des surfaces, chimie des corps gras, chimie tannerie, biochimie et de pouvoir procéder à des manipulations dans plusieurs laboratoires: le laboratoire de la synthèse pétrochimique (IHC), laboratoire central de l'ENCG, laboratoire de la tannerie mégisserie de Rouiba, le laboratoire des produits rouges de Boumerdès, le laboratoire du CRD de la sonatrach à Boumerdès ,laboratoire de contrôle de qualité et de la répression des fraudes d'EL HARRACH et le laboratoire du centre national des textiles et cuirs (CNTC Boumerdès).

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de synthèse pétrochimique, sous la direction du professeur B.HAMADA.

Je tiens, en premier lieu, à lui exprimer toute ma gratitude pour avoir dirigé les recherches et ma reconnaissance pour sa disposition permanente à m'orienter et à me conseiller durant l'exécution du thème traité.

Mes plus vifs remerciements, vont à Monsieur A.DIBI professeur à l'université de Batna, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury d'évaluation du présent mémoire.

Que Monsieur M.HACHEMI maître de conférence à l'université de Boumerdes, trouve ici, l'expression de ma gratitude et de mon respect, par ces conseils combien judicieux. Qu'il soit remercié, par ailleurs, d'avoir accepté de faire parti du jury d'évaluation.

J'exprime mes remerciements à Monsieur A.GHARBI maître de conférence et chef de département Génie chimique à l'université de Boumerdes, pour sa disponibilité indéfectible et d'avoir accepté d'évaluer ce présent travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur A.SI-SALEH maître de conférence IAP/SONATRACH Boumerdes, membre du jury d'évaluation.

Je tiens, également, à remercier tous ceux qui, durant la réalisation de ce mémoire, m'ont apporté un soutien moral ou matériel.

S.BOUYAHIAOUI

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
PARTIE THEORIQUE.....	03
I. LES AGENTS DE SURFACE.....	03
I.1. DEFINITION ET CLASSIFICATION DES AGENTS DE SURFACE.....	03
I.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ESSENTIELLES DES TENSIOACTIFS...	05
I.2.1. LA TENSION SUPERFICIELLE.....	05
I.2.3. LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE.....	06
I.3. POUVOIRS DES AGENTS DE SURFACE.....	08
I.4. BALANCE HYDROPHILE/LIPOPHILE.....	10
II. LES EMULSIONS.....	12
II.1. THEORIE DES EMULSIONS.....	12
II.1.1. FORMULATION DES EMULSIONS.....	12
II.1.2. ASPECTS DES EMULSIONS.....	13
II.2. ENERGIES D'INTERACTION HYDROPHILE/LIPOPHILE.....	14
II.3. RAPPORT DES ENERGIES HYDROPHILES ET LIPOPHILES.....	15
II.4. ETUDE DES SYSTEMES WINSOR.....	17
II.5. APPLICATION PRATIQUE DU CONCEPT WINSOR AUX HUILES SULFATEES OU SULFONEES.....	18
II.6. STABILITE DES EMULSIONS.....	19
III. APPLICATION DE LA NOURRITURE.....	20
III.1. LES MATIERES GRASSES EN TANNERIE.....	20
III.2. INCORPORATION DES MATIERES GRASSES.....	20
III.2.1. INCORPORATION DIRECTE DES MATIERES GRASSES.....	20
III.2.2. INCORPORATION DES CORPS GRAS SOUS FORME D'EMULSION.....	21
III.3. CONSTITUTION DE LA PEAU.....	21
III.3.1. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PEAU.....	22
III.4. STRUCTURE DE LA PEAU DES MAMIFERES.....	23
III.5. REACTIVITE DE LA PEAU.....	24
III.6. CONCEPT DE LA DISTRIBUTION STRATIGRAPHIQUE.....	26
III.7. POUVOIR D'ABSORPTION DES EMULSIONS DE NOURRITURE.....	26
III.8. INTERACTION PEAU-NOURRITURE.....	27
IV. PRATIQUE DE LA NOURRITURE.....	29
IV.1. CONTROLE PRE-OPERATIONNEL.....	29
IV.2. CONTROLE OPERATIONNEL.....	29
IV.3. CHOIX DES METHODES.....	31
IV.3.1. APPLICATION DES PRE-NOURRITURES.....	31
IV.3.2. COMBINAISON DE LA NOURRITURE.....	31
IV.4. LES FACTEURS DETERMINANT L'ORIENTATION DES CHOIX.....	31
IV.5. INFLUENCE DES CONDITIONS.....	32
IV.6. DEFAUTS DES CUIRS FINIS DUS AUX ACCIDENTS DE NOURRITURE....	34

PARTIE EXPERIMENTALE.....	36
I.INTRODUCTION.....	36
II. CARACTERISATION DES HUILES.....	37
II.1.DETERMINATION DES INDICES.....	39
II.2.DETERMINATION DE LA COMPOSITION DESHUILES.....	39
III.SYNTHESE DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES.....	40
III.1.REACTIONS DE LA TRANSFORMATION DES HUILES.....	40
III.2.ETAPES DE LA METHODE DE TRANSFORMATION.....	41
III.3.ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA SYNTHESE.....	44
III.3.1.ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	44
III.3.2.ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA QUANTITE DE L'AGENT SULFATANT.....	45
III.3.3.ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DUREE DE CONTACT.....	46
III.4.INFLUENCE DE LA SULFATATION SUR LES CARACTERISTIQUES DES HUILES.....	48
IV.ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE DE LA SYNTHESE.....	51
V.PREPARATION DES FORMULATIONSDE NOURRITURE.....	57
VI.APPLICATION PRATIQUES DES PRODUITS SYNTHETISES.....	59
VI.1.PREPARATION DES PEAUX.....	59
VI.2.APPLICATION DES FORMULATIONS SELECTIONNEES.....	61
VII.CONTRÔLE DE LA QUALITE DES PRODUITS FINIS.....	62
VII.1.TESTS PHYSICO-MECANQUES.....	62
VII.2.TESTS CHIMIQUES.....	72
VIII.INTERPRETATIONDES RESULTATS.....	76
CONCLUSION GENERALE.....	78
REFERENCES BIBLOGRAPHIQUES.....	80

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
PARTIE THEORIQUE	03
I. LES AGENTS DE SURFACE	03
I.1. DEFINITION ET CLASSIFICATION DES AGENTS DE SURFACE	03
I.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ESSENTIELLES DES TENSIOACTIFS	05
I.2.1. LA TENSION SUPERFICIELLE	05
I.2.3. LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE	06
I.3. POUVOIRS DES AGENTS DE SURFACE	08
I.4. BALANCE HYDROPHILE/LIPOPHILE	10
II. LES EMULSIONS	12
II.1. THEORIE DES EMULSIONS	12
II.1.1. FORMULATION DES EMULSIONS	12
II.1.2. ASPECTS DES EMULSIONS	13
II.2. ENERGIES D'INTERACTION HYDROPHILE/LIPOPHILE	14
II.3. RAPPORT DES ENERGIES HYDROPHILES ET LIPOPHILES	15
II.4. ETUDE DES SYSTEMES WINSOR	17
II.5. APPLICATION PRATIQUE DU CONCEPT WINSOR AUX HUILES SULFATEES OU SULFONEES	18
II.6. STABILITE DES EMULSIONS	19
III. APPLICATION DE LA NOURRITURE	20
III.1. LES MATIERES GRASSES EN TANNERIE	20
III.2. INCORPORATION DES MATIERES GRASSES	20
III.2.1. INCORPORATION DIRECTE DES MATIERES GRASSES	20
III.2.2. INCORPORATION DES CORPS GRAS SOUS FORME D'EMULSION	21
III.3. CONSTITUTION DE LA PEAU	21
III.3.1. STRUCTURE CHIMIQUE DE LA PEAU	22
III.4. STRUCTURE DE LA PEAU DES MAMIFERES	23
III.5. REACTIVITE DE LA PEAU	24
III.6. CONCEPT DE LA DISTRIBUTION STRATIGRAPHIQUE	26
III.7. POUVOIR D'ABSORPTION DES EMULSIONS DE NOURRITURE	26
III.8. INTERACTION PEAU-NOURRITURE	27
IV. PRATIQUE DE LA NOURRITURE	29
IV.1. CONTROLE PRE-OPERATIONNEL	29
IV.2. CONTROLE OPERATIONNEL	29
IV.3. CHOIX DES METHODES	31
IV.3.1. APPLICATION DES PRE-NOURRITURES	31
IV.3.2. COMBINAISON DE LA NOURRITURE	31
IV.4. LES FACTEURS DETERMINANT L'ORIENTATION DES CHOIX	31
IV.5. INFLUENCE DES CONDITIONS	32
IV.6. DEFAUTS DES CUIRS FINIS DUS AUX ACCIDENTS DE NOURRITURE ...	34

PARTIE EXPERIMENTALE	36
	36
I.INTRODUCTION	36
.....	
II. CARACTERISATION DES HUILES	37
II.1.DETERMINATION DES INDICES	39
II.2.DETERMINATION DE LA COMPOSITION DESHUILES	39
III.SYNTHESE DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES	40
III.1.REACTIONS DE LA TRANSFORMATION DES HUILES	40
III.2.ETAPES DE LA METHODE DE TRANSFORMATION	41
III.3.ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA SYNTHESE	44
III.3.1.ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	44
III.3.2.ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA QUANTITE DE L'AGENT SULFATANT	45
III.3.3.ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DUREE DE CONTACT	46
III.4.INFLUENCE DE LA SULFATATION SUR LES CARACTERISTIQUES DES HUILES	48
IV.ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE DE LA SYNTHESE	51
V.PREPARATION DES FORMULATIONSDE NOURRITURE	57
VI.APPLICATION PRATIQUES DES PRODUITS SYNTHETISES	59
VI.1.PREPARATION DES PEAUX	59
VI.2.APPLICATION DES FORMULATIONS SELECTIONNEES	61
VII.CONTRÔLE DE LA QUALITE DES PRODUITS FINIS	62
VII.1.TESTS PHYSICO-MECANIQUES	62
VII.2.TESTS CHIMIQUES	72
VIII.INTERPRETATIONDES RESULTATS	76
CONCLUSION GENERALE	78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	80

INTRODUCTION GENERALE

Les agents de surface ou produits tensioactifs sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière. Ce sont des molécules formées de deux parties d'affinité opposée, une partie hydrophile ou polaire (endophile), l'autre partie hydrophobe lipophile ou apolaire (exophile). Cette structure leur confère un certain nombre de propriétés particulières telles que l'adsorption aux interfaces, la formation des micelles en solution, l'abaissement de la tension superficielle etc. Celles-ci sont à l'origine de très nombreuses applications : ces produits peuvent être des mouillants, des moussants, des émulsionnants, des détergents etc. Cette diversité d'application correspond à une grande variété de marchés.

Toutes les industries font appel d'une façon ou d'une autre aux agents de surface, qu'ils soient utilisés comme matières premières (shampooings, détergents ménagers, etc.) ou comme produits auxiliaires de fabrication (textile, cuir,...).

Les principales industries utilisatrices sont les industries agroalimentaires, les industries minières, les industries pharmaceutiques, les industries métallurgiques, les industries manufacturières, etc. Le quart de la production mondiale des tensioactifs synthétiques va directement dans les détergents et nettoyants ménagers. Tandis que Le second quart est réparti entre les secteurs de cosmétique, pharmacie toilette-soins. Quant au reste toutes ses utilisations sont à caractère industriel avec une part importante pour le traitement des fibres naturelles dans le domaine des cuirs et textiles [1].

Les industries de la tannerie et de la mégisserie font impérativement appel aux corps gras pour certaines opérations de transformation des peaux brutes en cuir finis.

Pratiquement les corps gras sont rarement employés seuls, en raison de leur caractère hydrophobe vis à vis des cuirs souvent présentés à l'état humide leur incorporation se fait sous forme d'émulsion nécessitant des agents de surface à caractère émulsionnant.

Ayant constaté la dépendance totale des industries de tannerie et de mégisserie locales vis à vis des produits auxiliaires importés et compte tenu de la crise économique que vit l'ALGÉRIE, il s'avère indispensable de trouver les moyens susceptibles de participer à la réduction du taux d'importation, et de réduire les dépenses successives en devises tout en participant à un équilibre de la balance commerciale. C'est dans cette perspective que s'inscrit notre étude.

L'objectif de cette investigation est double, d'une part la synthèse de tensioactifs anioniques à partir d'huiles naturelles d'origine végétale et/ou animale tout en maîtrisant les différentes étapes de transformation et d'une autre part la possibilité de les appliquer industriellement dans les formulations des produits auxiliaires dans le domaine de traitement des fibres naturelles en l'occurrence dans l'industrie des cuirs avec une perspective de substituer ceux importés ou même de les combiner avec ces derniers.

Le présent travail comprend deux parties: une partie théorique et une partie expérimentale.

Dans la première partie nous traitons les aspects théoriques relatifs aux: agents de surface; émulsions; application de la nourriture et pratique de la nourriture.

Dans la partie expérimentale nous réalisons d'une part la synthèse des tensioactifs anioniques à partir des huiles naturelles (végétales et animales), l'étude de l'influence des différents paramètres de la synthèse ainsi que les propriétés physico-chimiques des produits synthétisés et d'une autre part nous préparons avec ces produits auxiliaires des formulations pour une éventuelle application dans la nourriture des cuirs.

PARTIE THEORIQUE

L LES AGENTS DE SURFACE

I.1. DEFINITION ET CLASSIFICATION DES AGENTS DE SURFACE

Les agents de surface ou produits tensioactifs sont des substances naturelles ou synthétiques de structure particulière. Ce sont des molécules formées de deux parties d'affinité opposée, une partie hydrophile ou polaire (endophile), l'autre partie hydrophobe lipophile ou apolaire (exophile).

La partie endophile fait plonger le site au sein du liquide, tandis que la partie exophile rejette la molécule à la surface. La possession simultanée sur la même molécule de ces deux propriétés fait d'eux des amphiphiles, (figure 1.1).

Cette structure leur confère un certain nombre de propriétés particulières telles que l'adsorption aux interfaces, la formation des micelles en solution, l'abaissement de la tension superficielle etc. Celles-ci sont à l'origine de très nombreuses applications : ces produits peuvent être des mouillants, des moussants, des émulsionnants, des détergents. Cette diversité d'application correspond à une grande variété de marchés. Ils sont utilisés comme matières premières (shampooings, détergents ménagers, etc.) ou comme produits auxiliaires de fabrication (textile, cuir,...).

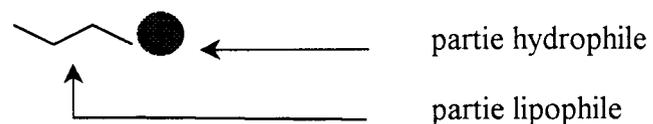
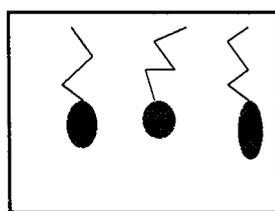


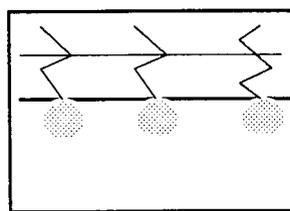
FIGURE 1.1

REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN AGENT DE SURFACE

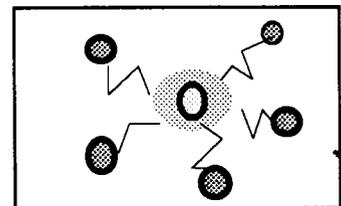
La présence de ce caractère amphiphile, permet aux tensioactifs de développer en solution aqueuse une activité interfaciale en s'accumulant dans les surfaces de séparation de la phase aqueuse et de la phase voisine qu'elle soit gazeuse, liquide ou solide, s'orientant comme présenté dans la figure 1.2



Phase gazeuse



Phase huileuse



Phase solide

FIGURE 1.2

ACTIVITE INTERFACIALE DES AMPHIPHILES

Le classement des tensioactifs fondé sur la nature de leur partie polaire hydrophile; distingue principalement les anioniques, les cationiques, les non ioniques et les amphotères.

- **Agents de surface anioniques :**

Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels, s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions chargés négativement. Les principaux agents anioniques sont:

- Les sels métalliques d'acides gras : ce sont essentiellement des savons de potassium, d'ammonium et de magnésium (émulsionnants) ;
- les dérivés sulfatés dont le groupement sulfate est greffé sur une chaîne hydrocarbonée simple. Ce sont des sels d'esters sulfuriques d'alcools primaires (stabilisants) ;
- les dérivés sulfonés dont le groupement sulfonate est greffé sur une chaîne hydrocarbonée simple (détergents) ;
- Les sulfates d'éthanolamide alkyles (détergents) ;
- Les phosphates d'alkyles (détergents et émulsionnants).

- **Agents de surface cationiques :**

Ce sont des substances possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions organiques chargés positivement et responsables de l'activité de surface. Ceux-ci sont de moins bons moussants et détergents que les anioniques. Ils sont fortement absorbés sur les protéines et d'autres substrats chargés négativement. Ils sont souvent utilisés comme conditionneurs de cheveux car ils leur communiquent une souplesse et un toucher agréable. La plupart des agents cationiques sont des produits azotés tels que:

- Les sels d'alkylamine (adouçissants de textile) ;
- Les sels d'ammonium quaternaires (bactéricides) ;
- Dérivés monoalkylés (germicides, désinfectants et adoucissants).

- **Les agents de surface ampholytes (amphotères) :**

Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon les conditions du milieu, s'ioniser en solution aqueuse, en conférant au composé le caractère d'agent de surface anionique ou cationique.

Ces agents de surface sont compatibles en toutes proportions avec les autres tensioactifs. Ils sont d'excellents détergents fournissant une mousse abondante et stable. On distingue:

- Les dérivés de bétaine : les N-alkylbétaine ;
- Les dérivés de la glycine(détergents, moussants et germicides) ;
- Les dérivés des N-alkylaminobutyrate (dispersants de pigments et renforçateurs de mousse).

- **Agents de surface non ioniques:**

Ce sont des agents de surface ne donnant pas naissance à des ions en solution aqueuse. Leur solubilité dans l'eau est due à la présence, dans leurs molécules, de groupements fonctionnels ayant une forte affinité pour l'eau. Ils sont principalement constitués d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée sur laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires. Ces agents de surface, sont pratiquement insensibles aux variations de pH, compatibles avec les agents de surface anioniques, cationiques et ampholytes. On peut citer :

- Les esters de glycols et d'acides gras (stabilisateur d'émulsion) ;
- Les éthers de polyoxyéthylénglycols et d'alcools gras (émulsionnants) ;
- Les alkyl amides polyoxyéthylènes (épaississants, détergents, moussants et émulsionnants).

I.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ESSENTIELLES DES TENSIOACTIFS

I.2.1. LA TENSION SUPERFICIELLE

Avant de définir la tension superficielle, on parlera d'abord de l'énergie libre superficielle que l'on définira comme la quantité de travail à fournir à température et pression constantes, pour créer toute sa surface. La tension superficielle a pour origine la différence d'énergie d'une molécule, qu'elle soit au sein d'une phase ou à sa surface (voir figures 1.3 et 1.4).

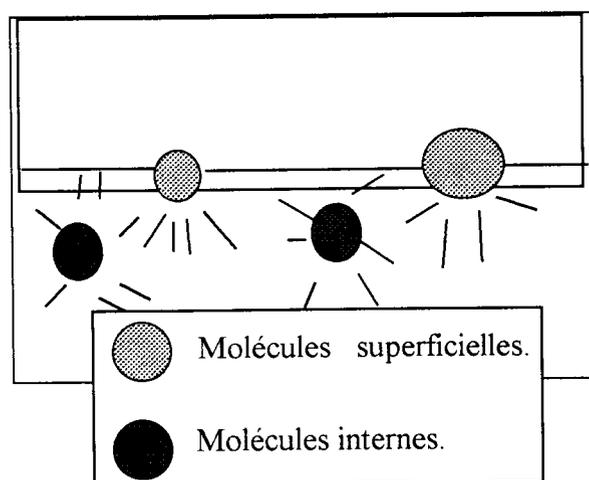


FIGURE 1.3

TENSION SUPERFICIELLE D'UNE MOLECULE

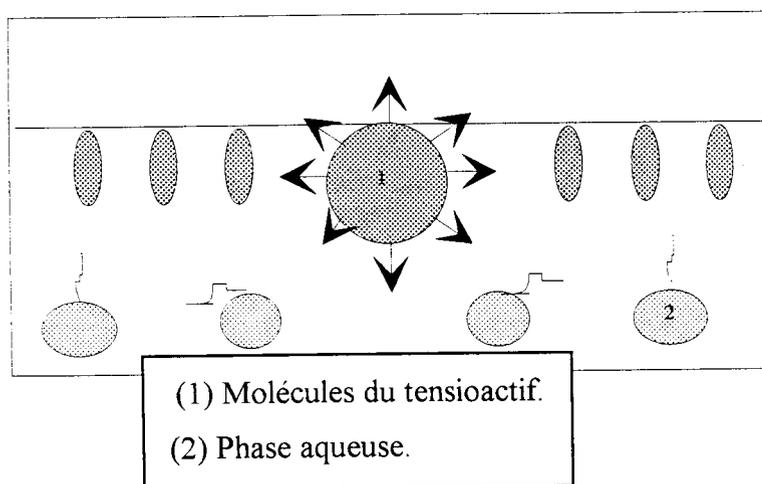


FIGURE 1.4

REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ORIGINE DE LA TENSION SUPERFICIELLE

En effet, une molécule en surface n'a pas le même environnement que celui au sein d'une phase homogène (figure 1.4).

Ainsi, sur la surface de séparation liquide-air, les molécules du liquide de la couche superficielle subissent une attraction plus faible des molécules de gaz.

Elles ont une composante non équilibrée, d'où création d'une tension. Cette tension va entraîner les molécules de la surface vers l'intérieur du liquide, le liquide aura tendance à présenter une surface minimale, donc un état d'énergie plus bas. On dit alors que ce dernier est soumis à une tension superficielle. Cette grandeur caractérise un travail à fournir pour augmenter la surface libre d'une unité d'aire.

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta S} \quad (1.1)$$

γ : Tension superficielle;

ΔG : Travail à fournir; ΔS : Surface libre.

Il existe plusieurs méthodes, permettant de mesurer la tension superficielle [1], elles ont pour principe :

- L'étirement du film superficiel ou méthode statique.
- L'ascension dans des tubes capillaires.
- Le poids des gouttes, etc.

- Méthodes statiques : elle consiste à augmenter l'aire de l'interface en l'étirant par émergence ou par immersion d'un solide souvent appelé " corps de mesure". On peut citer ;

- Méthode de l'arrachement : consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher un corps solide immergé dans un liquide. On attribue généralement le principe de cette méthode à "LECOMTE DE NOUY".

- La méthode de la lame mouillable : préconisée par "WILHELMY", qui utilise une lame (généralement en platine) d'épaisseur négligeable, parfaitement mouillable par un liquide.

- La méthode du tube capillaire : Lorsqu'on plonge un tube capillaire dans un liquide, ce dernier monte dans le tube et la hauteur d'élévation sera spécifique à chaque liquide. On pourra alors étalonner le tube en tension superficielle à l'aide des liquides dont la tension superficielle est connue. Ce qui nous permettra de déterminer rapidement la tension superficielle pour n'importe quel autre liquide en mouvement par sa hauteur d'élévation dans le tube.

- Méthode stalagmométrique : consiste à fournir des gouttes d'un liquide au bout d'un capillaire en recueillant le liquide dont on mesure le poids. En connaissant le nombre de gouttes, on en déduit le poids ou le volume d'une goutte, ce poids tel qu'il équilibre exactement la force superficielle qui s'exerce sur le périmètre du tube.

I.2.2. LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE

Lorsque la concentration en agents de surface de la solution est telle que les interfaces sont saturées, les molécules en excès se rassemblent au sein de la solution en petits agrégats de molécules orientées. Les parties hydrophiles tournées vers l'eau et les parties hydrophobes vers l'intérieur; Ces agglomérats sont suffisamment grands pour se disperser, et la solution devient alors opaque. Si la solution de tensioactifs rencontre une particule d'huile, les groupements hydrophobes se dirigent vers l'extérieur et forment le centre de la micelle.

Le phénomène de micellation correspond à la transmission de molécules qui a lieu à une concentration dite « concentration micellaire critique ». Ces micelles sont en équilibre avec les monomères de concentration C_0 telle que :

$$C_0 = \text{CMC}$$

(1.2)

C_0 : concentration du monomère ;
 CMC : concentration micellaire critique.

Tension superficielle (Dyne/cm)

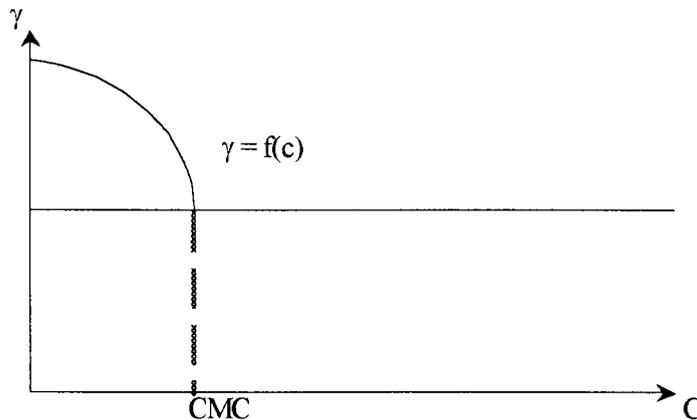


FIGURE 1.5

**VARIATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE
 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION [2]**

C : concentration;
 γ : tension superficielle.

La valeur de l'activité de surface d'un composé est exprimée par la relation :

$$\gamma = \frac{(\gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}})}{\text{CMC}}$$

(1.3)

γ_0 : Tension superficielle du milieu sans le tensioactif.
 γ_{CMC} : Tension superficielle à la CMC.
 CMC : Concentration micellaire critique.

TABLEAU 1.1 : CMC DE CERTAINS TENSIOACTIFS [3]

CLASSE DES TENSIOACTIFS	TENSIOACTIFS	CMC (mole/l) 25°C
ANIONIQUES	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{Na}^+$	$2.4 \cdot 10^{-2}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$	$1.6 \cdot 10^{-3}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}^- \text{Na}^+$	$2 \cdot 10^{-2}$
CATIONIQUES	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$	$1.6 \cdot 10^{-2}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	$9.2 \cdot 10^{-4}$
NON - IONIQUES	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$8.0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$

I.3. POUVOIRS DES AGENTS DE SURFACE

Les solutions aqueuses d'agents de surface possèdent des propriétés caractéristiques à l'origine de très nombreuses applications. Contrairement à la plupart des produits de l'industrie chimique, achetés sur la base de leur degré de pureté, les agents de surface le sont en fonction de la valeur de la propriété recherchée. Ces propriétés caractéristiques sont souvent appelées "pouvoirs".

- **Pouvoir moussant :**

C'est la principale propriété de l'interface liquide air. La mousse est l'ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquides, elle est formée donc par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide.

Le pouvoir moussant, est le degré d'aptitude à former une mousse, caractéristique spécifique des solutions possédant une surface organisée, les liquides purs ne moussent pas.

• Pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude d'un produit à favoriser la mouillance, il est directement lié à la tension d'adhésion et se traduit par l'étalement de la surface.

Cette propriété est mise à profit chaque fois qu'une solution traitante doit agir sur une surface lisse: traitement phytosanitaire des feuilles, par contre, lorsqu'il s'agit de mouiller des surfaces poreuses (textiles, bois, cuir, etc.), le pouvoir mouillant est lié aussi à toute, une série d'autres caractéristiques : viscosité des interfaces, vitesse d'adsorption des molécules, mobilité des molécules en solution, etc. La détermination du pouvoir mouillant, définie par la norme française (N.F.T 73.406), est effectuée dans ce cas par la mesure de la vitesse de pénétration de la solution dans du coton écru.

• Pouvoir solubilisant :

La solubilisation est l'incorporation d'une substance insoluble (substrat ou solubilisant) dans une solution micellaire. La solubilisation est un nom donné à un mode particulier, d'amener en solution des substances initialement insolubles dans un milieu donné. Elle implique la présence d'une solution colloïdale dont les particules s'incorporent à l'intérieur des matières insolubles (ou sur elles mêmes), autrement dit, une solution de tensioactif n'est capable de solubiliser une troisième substance que si celle-ci se trouve sous forme micellaire. Le pouvoir solubilisant d'une telle solution peut être mesuré par la quantité d'huile solubilisée à une concentration en tensioactif bien déterminée.

• Pouvoir dispersant :

Les dispersions sont des suspensions de particules solides au sein d'un liquide.

Le terme "pouvoir dispersant" est couramment utilisé pour désigner la propriété que possèdent certains produits à maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. Il est directement lié à l'absorption des agents de surface sur le solide dispersé.

Les dispersants servent à maintenir en fine répartition des substances difficilement solubles ou insolubles et à empêcher leur dépôt sous forme de dispersion plus grossière. (Savons calcaires, pigments colorés).

• Pouvoir détergent :

Le pouvoir détergent est celui que possèdent les agents de surface de détacher d'un support, les produits qui le souillent et de les maintenir en dispersion.

Ce pouvoir détergent est la somme de toute une série de propriétés des agents de surface :

- La tension d'adhésion vis-à-vis du support doit être supérieure à celle de la salissure vis-à-vis de ce même support afin de permettre à l'agent de surface de la remplacer.

- Un pouvoir émulsionnant qui permet à l'agent de surface de maintenir les salissures grasses en émulsion.

- Un pouvoir dispersant qui maintient en suspension ses particules solides (poussière) éliminées du support.

• Pouvoir émulsionnant :

Une émulsion est une suspension de particules liquides au sein d'une autre phase liquide non miscible. La phase dispersée en suspension est à l'état de particules dont les dimensions peuvent varier dans de larges limites.

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion. Ainsi défini, il n'est pas une valeur absolue. Ce dernier n'a de sens que pour un système déterminé et ne s'applique qu'à celui-ci.

La modification d'un des éléments du système (type de phase en présence, rapport des phases, température...) se traduit par un changement tel que le produit ne peut plus être émulsionnant dans ces nouvelles conditions

I.4. BALANCE HYDROPHILE - LIPOPHILE (H.L.B.)

Pendant longtemps, le but des spécialistes en tensioactifs était de mettre au point une règle ou une formule qui permet de classer les surfactants par le biais d'une méthode quantitative mettant en évidence la corrélation entre la structure chimique des molécules des surfactants et leur surface d'activité. Le premier travail efficace de la mise au point d'une corrélation quantitative entre la structure du surfactant et son pouvoir émulsifiant, était la balance hydrophile - lipophile (H.L.B). Développée en premier lieu en 1949 par le professeur **GRIFFIN** [4], son choix s'est porté sur un surfactant non ionique optimum pour la stabilisation d'une émulsion précise. Dans ce système, il avait proposé de calculer la dite H.L.B d'un surfactant à partir de sa structure chimique et de la comparer à celle de l'huile en phase dispersée. En ce qui concerne la détermination de la valeur de la H.L.B, ce système s'est basé sur certaines formules empiriques et l'échelle proposée s'étale de 0 à 20. A sa limite maximale, on retrouve les surfactants hydrophiles présentant une très grande affinité de solubilisation dans l'eau, tels que les agents solubilisants, les détergents et les agents de stabilisation des émulsions huile dans l'eau. A sa limite minimale, on retrouve les surfactants lipophiles présentant une très faible affinité à l'eau, utilisés la plupart du temps pour solubiliser l'eau dans l'huile et comme agents de stabilisation des émulsions eau dans l'huile.

- Pour les surfactants non ioniques ayant des groupes solubilisants de polyoxyéthylène leur H.L.B est déterminée par la formule suivante.

$$\text{HLB} = \frac{\% \text{ mol. des groupes hydrophiles}}{5} \quad (1.4)$$

Pour les surfactants ayant dans leur structure des alcools polyédriques d'acides ou esters gras tel que le monostéarate de glycérol. On détermine leur HLB par la relation suivante :

$$\text{HLB} = 20(1 - S/A) \quad (1.5)$$

S : Indice de saponification de l'ester.

A: Indice d'acide.

- Pour les substances insaponifiables on utilise la formule empirique suivante :

$$\text{HLB} = (E + P)/5 \quad (1.6)$$

E : est le % du poids en chaînes oxyéthylène dans la molécule.

P : est le % du poids de l'alcool poly hydrique (glycérol, sorbitan, etc.); dans la molécule.

Les professeurs **DAVIES** et **RIDEAL**[5] ont proposé une formule plus globale et surtout plus théorique qui se présente suit :

$$\text{HLB} = 7 + \Sigma(\text{nombre des groupes hydrophiles}) - \Sigma(\text{nombre des groupes hydrophobes}) \quad (1.7)$$

Pour un choix efficace des surfactants, le système HLB s'est élargie à leurs mélanges dans des phases continues. En prenant en considération la performance du nombre d'expériences où les surfactants et les mélanges en dispersion assurent une bonne stabilité.

A partir de la valeur de la HLB nominale du surfactant on peut déterminer la HLB du mélange par la formule (1.8).

$$\text{HLB mélange} = (f_A)(\text{HLB}_A) + (1 - f_B)(\text{HLB}_B) \quad (1.8)$$

f_A : Fraction pondérale du surfactant A dans le mélange.

f_B : Fraction pondérale du surfactant B dans le mélange.

HLB_A : HLB du surfactant.

HLB_B : HLB de la phase continue.

Les plus grandes applications de HLB se font par les fabricants lors du choix des surfactants les plus appropriés à leurs besoins.

TABLEAU 1.2 : APPLICATION DES SURFACTANTS EN FONCTION DE LEUR HLB [6].

VALEUR HLB	APPLICATION
1-2	Anti-mousse.
3-6	Émulsionnant eau dans huile
7-9	Mouillant.
8-13	Émulsionnant huile dans eau
13-15	Détergent.
15-20	Solubilisant.

TABLEAU 1.3 : NOMBRE DE LA HLB DE QUELQUES PHASES TYPIQUES D'HUILES [7].

PHASE HUILE	HLB NOMINALE
Acide L'aurique	16
Acide Oléique	17
Alcool Cetylique	15
Alcool Décylique	14
Benzène	15
Huile de ricin	14
Kérosène	14
Lanoline	12
Cire de carnuba	12
Paraffine	10
Cire d'abeilles	09

II. LES EMULSIONS

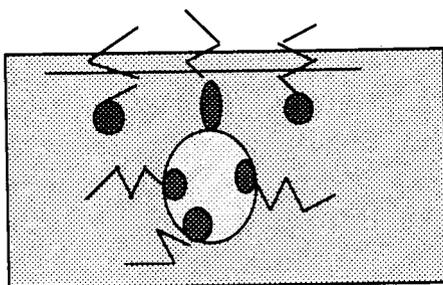
II.1. THEORIE DES EMULSIONS

Une très riche littérature traitant les émulsions s'est développée depuis les années 50, on peut citer "EMULSIONS: THEORY AND PRACTICE" par le professeur **BECHER** [7]; "EMULSIONS AND THEIR TECHNICAL TREATMENT" par le professeur **CLAYTON** [8]; et "LES DISPERSIONS AQUEUSES" par le professeur **PORE** [9]; et plein d'autres travaux, offrant une variété de définitions du terme "EMULSION", mais la plus significative aux tanneurs est la suivante : une émulsion est un système constitué d'un liquide se trouvant dispersé sous forme de fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant insolubles ou très peu solubles l'un dans l'autre. D'après cette définition, deux types d'émulsions sont possibles suivant l'importance d'une des phases par rapport à l'autre (en considérant un système biphasique).

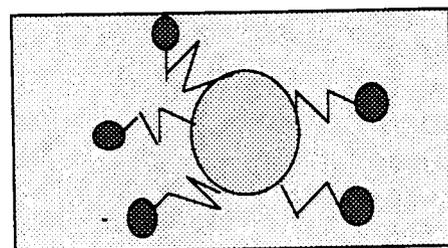
- Emulsion eau dans l'huile (émulsion inverse) : dans ce cas, les particules dispersées font partie de la phase eau, autrement dit, la phase continue (externe) dominante dans le mélange est la phase huile.
- Emulsions huile dans l'eau (émulsion directe) : les particules dispersées font partie de la phase huile, donc, la phase continue est dominante dans le mélange est la phase eau. Dans les techniques utilisées en tannerie la dispersion la plus utilisée est celle de l'huile dans l'eau, par exemple en nourriture le cuir absorbe l'huile dispersée dans une grande quantité d'eau, et cette dispersion ne doit pas rompre au cours de l'opération pour réaliser une nourriture de qualité.

II.1.1. FORMULATION DES EMULSIONS

Plus la tension interfaciale entre deux liquides est faible plus l'émulsion aura des chances d'être réalisée, quoiqu'il existe d'autres facteurs comme la température, la viscosité, l'agitation, etc. qui peuvent influencer sur la formation d'une émulsion. Dans la figure (2.1), on peut voir le rôle que joue l'émulsifiant et la façon de son orientation dans la phase huileuse et aqueuse selon le type d'émulsion.



EAU DANS HUILE



HUILE DANS EAU

FIGURE 2.1

TYPES DES EMULSIONS

II.1.2.ASPECT DES EMULSIONS

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 et déterminer leur stabilité.

TABLEAU 2.1 : ASPECT DES EMULSIONS [9].

ASPECT DES DISPERSION	TAILLE DES PARTICULES
Dispersion grossière : aspect laiteux	0 1 micron
Dispersion colloïdale : aspect opalescent	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. Comme représenté dans la figure 2.2

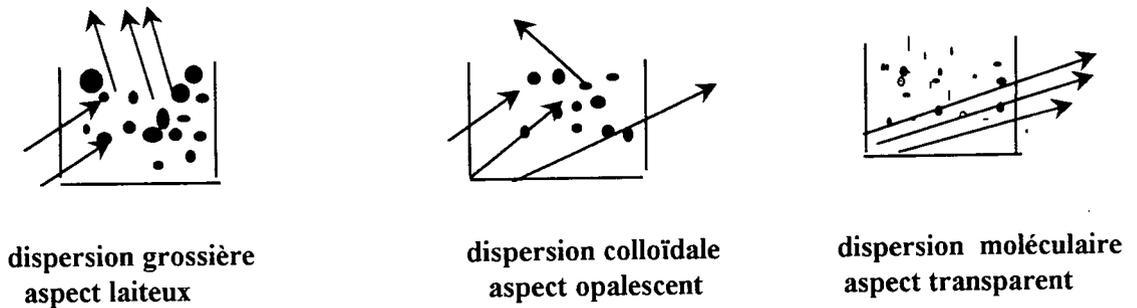


FIGURE 2.2

ASPECT DES DISPERSION EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES

TABLEAU 2.2 : ASPECT DES EMULSIONS EN FONCTION DE LEUR HLB [9]

ASPECT DE LA DISPERSION	VALEUR HLB
Dispersion assez grossière	03-06
Dispersion grossière	06-08
Dispersion colloïdale	10-13
Dispersion moléculaire	17-18

II.2. ENERGIES D'INTERACTION HYDROPHILE/LIPOPHELE

L'expérience a démontré que les tensioactifs de constitution différente, ayant des HLB identiques peuvent ne pas donner les mêmes résultats pratiques. On peut obtenir des émulsions de stabilité différente avec des tensioactifs ayant la même HLB. Ici on touche la limite de la méthode HLB, qui permet de fixer les choix des tensioactifs mais il reste de prouver leur efficacité pratique dans une approche plus globale, spécifique à la préparation des émulsions. Plusieurs travaux ont montré comment se faisait le passage d'un système constitué de plusieurs phases à savoir la phase organique (émulsifiée) tensioactif (émulsifiant) et le milieu aqueux en une émulsion ceci est schématisé dans la figure (2.3), Les énergies mises en jeu sont :

- LES ENERGIES HYDROPHOBES : ce sont les interactions électrocinétiques provenant du mouvement des électrons dans les molécules ce qui crée les forces intermoléculaires.
- LES ENERGIES HYDROPHILES : ce sont les interactions électrostatiques provenant des charges ioniques et des dipôles permanents et des liaisons hydrogène.

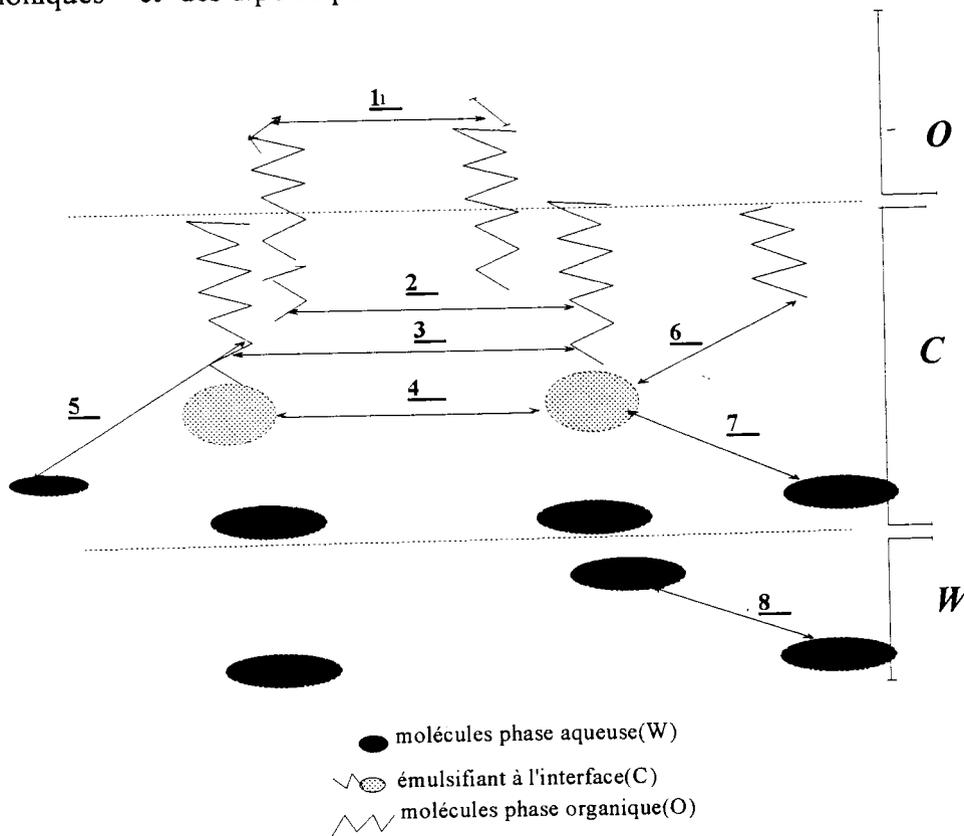


FIGURE 2.3

SCHEMATISATION DES ENERGIES D'INTERACTION AUX INTERFACES

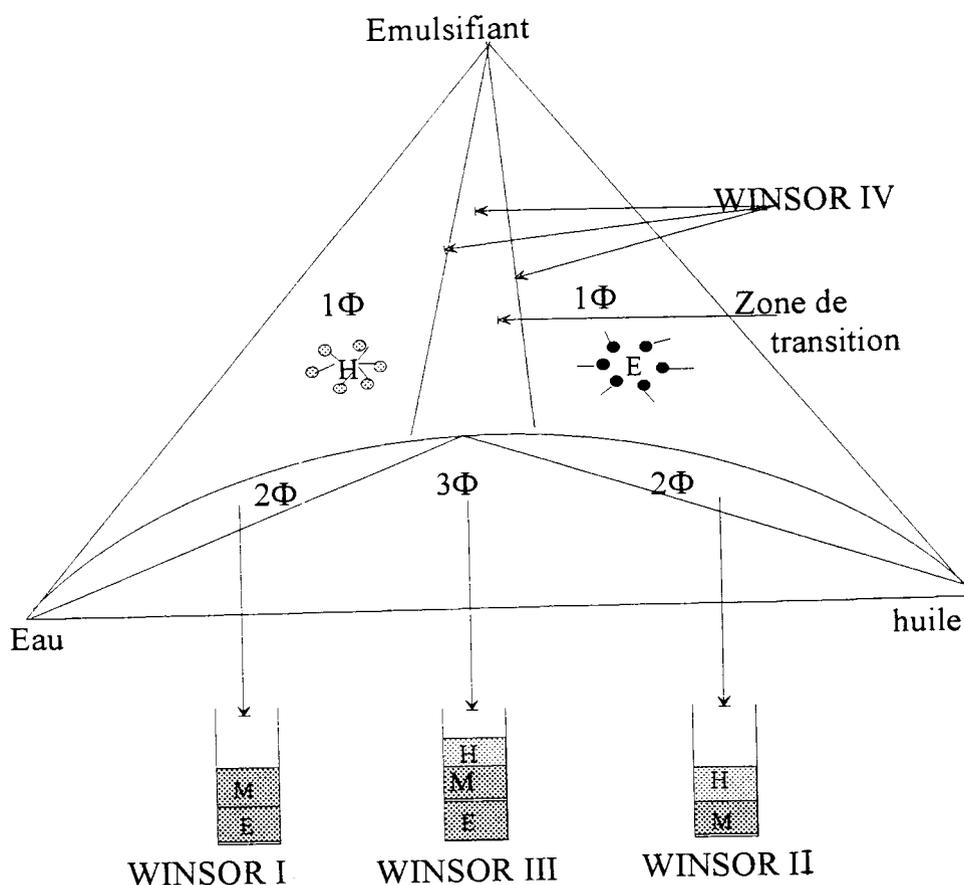
- 1: Énergie d'interaction entre les molécules de la phase huileuse.
- 2: Énergie d'interaction entre chaîne lipophile du tensioactif et les molécules de la phase huileuse.
- 3: Énergie d'interaction entre les chaînes lipophiles de deux tensioactifs.
- 4: Énergie d'interaction entre les sites hydrophiles de deux tensioactifs.
- 5: Énergie d'interaction entre chaîne lipophile du tensioactif et les molécules de la phase aqueuse.
- 6: Énergie d'interaction entre le site lipophile du tensioactif et les molécules d'huile.
- 7: Énergie d'interaction entre le site lipophile du tensioactif et les molécules d'eau.
- 8: Énergie d'interaction entre les molécules de la phase aqueuse.

TABLEAU 2.3 : CLASSIFICATION DES EMULSIONS SELON LE NOMBRE DE PHASE [10]

CLASSIFICATION	NOMBRE DE PHASES
WINSOR -I	Deux phases : huile dans l'eau
WINSOR -II	Deux phases : eau dans l'huile
WINSOR -III	Trois phases : phase huile, phase eau. les deux phases interposées par une micro-émulsion.
WINSOR -IV	Une phase : une micro-émulsion.

II .3. RAPPORT DES ENERGIES HYDROPHILES ET LIPOPHILES

En 1954, le professeur P. WINSOR [10], proposa dans son éminente investigation " Solvant proprieties of amphiphilie compounds Bouterworths" le concept WINSOR en introduisant le rapport " R" des énergies d'interaction lipophiles et hydrophiles des divers composés en présence. En général, on schématise une émulsion sous forme d'un diagramme triangulaire comprenant les trois constituants d'une émulsion eau/émulsifiant/émulsifié. Ce système est établi en fonction des différentes concentrations des constituants, une fois la combinaison réalisée, les phases obtenues sont en équilibre.



M=micro-émulsion.
H = huile.
E = eau.

FIGURE 2.4

REPRESENTATION GRAGHIQUE SIMPLIFIEE DU DIAGRAMME DES PHASES [11].

$$R = \frac{\overbrace{[A_{CO}]}^{AL_{CO} + AH_{CO}} - A_{OO} - A_{LL}}{\underbrace{[A_{CW}]}^{AL_{CW} + AH_{CW}} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (2.1)$$

- A_{CO} : Énergie d'interaction entre l'interface C et la phase huileuse O
- A_{CW} : Énergie d'interaction entre l'interface C et la phase aqueuse W.
- C : Membrane Interfaciale ou Interphase.
- O : Phase Organique.
- W : Phase aqueuse.
- A : Énergie d'interaction.

On peut détailler les autres énergies comme suit :

A_{CO} = Énergie d'interaction entre les molécules de la phase huileuse.

A_{CW} = Énergie d'interaction entre les molécules de la phase aqueuse.

$$A_{CO} = AL_{CO} + AH_{CO}$$

AL_{CO} = Énergie d'interaction entre la chaîne lipophile du tensioactif et les molécules d'huile.

AH_{CO} = Énergie d'interaction entre le site lipophile du tensioactif et les molécules d'huile.

$$A_{CW} = AL_{CW} + AH_{CW}$$

AL_{CW} = Énergie d'interaction entre la chaîne lipophile du tensioactif et les molécules d'eau.

AH_{CW} = Énergie d'interaction entre le site lipophile du tensioactif et les molécules d'eau.

D'après cette formule le rapport R peut avoir les trois valeurs suivantes : $R=1$, $R<1$, $R>1$.

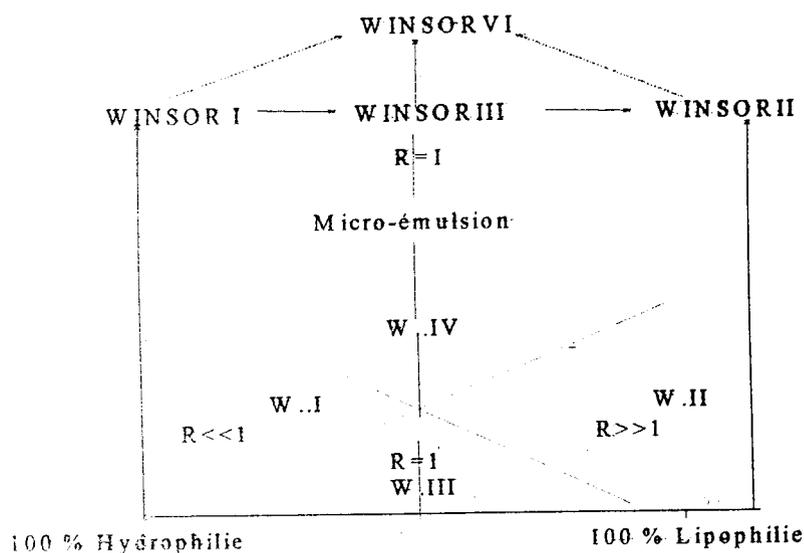


FIGURE 2.5

TYPES D'EMULSION EN FONCTION DU RAPPORT "R" [10].

II .4. ETUDE DES SYSTEMES WINSOR SELON LA VALEUR DU RAPPORT "R"

1ER CAS : $R < 1$: Dans ce cas, il va y avoir formation d'une micelle (S1) huile dans l'eau avec une membrane d'amphiphile convexe.

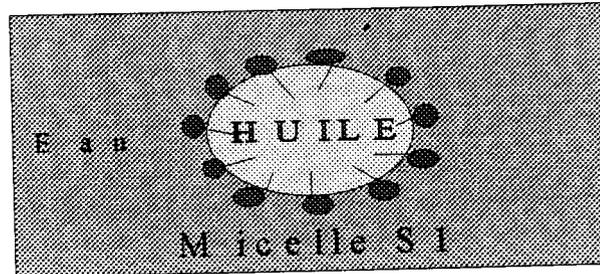


FIGURE 2.6
SCHEMA MICELLE S1

2EME CAS : $R < 1$: Formation d'une micelle (S2) eau dans huile avec une membrane d'amphiphile.

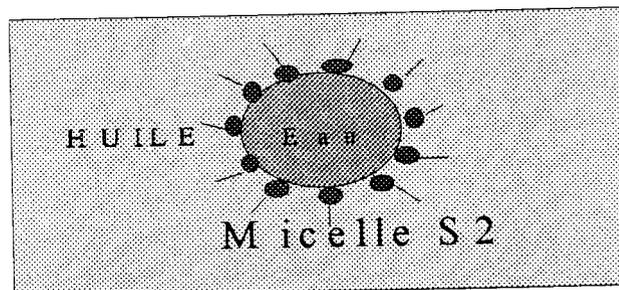


FIGURE 2.7
SCHEMA MICELLE S2

3EME CAS : $R = 1$: dans ce cas les énergies d'interaction hydrophiles et lipophiles à l'interface sont en équilibre et on peut obtenir deux (02) types de structures.

- **Structure fluctuante eau/huile, huile/eau** :

Formation des micelles S1,S2 ou la membrane du tensioactif peut tantôt emprisonner l'huile , tantôt emprisonner l'eau.

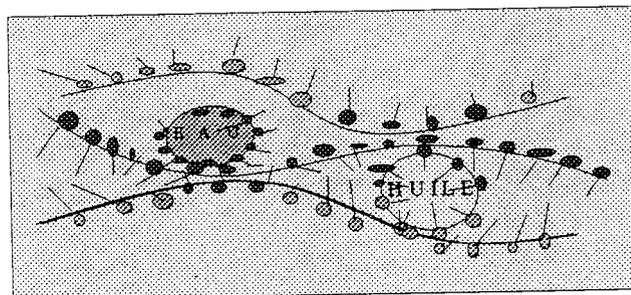


FIGURE 2.8
SCHEMA DES MICELLES S1 ET S2

- **Structure lamellaire :**

Formée par l'arrangement plus ou moins régulier permettant une solubilisation alternée d'eau et de phase organique.

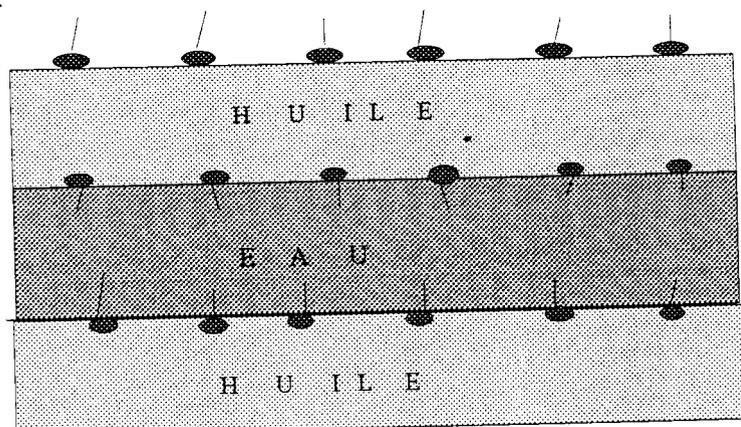


FIGURE 2.9
STRUCTURE LAMELLAIRE

II .5. APPLICATION PRATIQUE DU CONCEPT WINSOR AUX HUILES SULFATEES OU SULFONEES.

L'huile sulfatée ou sulfonée présente toutes les caractéristiques du produit auxiliaire ,pouvant donner, indépendamment et simultanément, des dispersions aqueuses ou huileuses selon les conditions d'application. L'huile sulfatée ou sulfonée renferme tous les éléments nécessaires à la préparation d'une dispersion.

LE TENSIOACTIF : molécule d'huile sur laquelle a été fixé le groupement SO_3 ou $\text{O}-\text{SO}_3$ qui est exprimé par la teneur en SO_3 combiné, en % de la préparation finale .

LE COTENSIOACTIF : l'acide gras libéré par hydrolyse au cours de la sulfatation ou du lavage acide du produit sulfoné qui se trouve également dans le composé final.

L'EMULSIFIE : la partie de l'huile non touchée par la sulfonation, de constitution presque identique à celle de l'huile initiale.

L'EAU : résiduelle du lavage du produit sulfoné, plus l'eau d'ajustage à la concentration commerciale.

LES SELS : présents dans la saumure de lavage, (NaCl , Na_2SO_4)ainsi que les sels de neutralisation de l'acide sulfurique restant.

Sont donc réunis dans huile sulfatée ou sulfonée. Leur dilution avec de l'eau conduit à des émulsions aqueuses huile dans l'eau, dont l'aspect est laiteux, souvent opalescent, parfois limpides. Elle se situe dans la partie gauche du triangle des phases, vers le sommet (eau), dépend uniquement de la teneur en SO_3 combiné, car lorsqu'elle est suffisante(SO_3 combiné inférieur à 3%), la neutralisation du produit à un pH émulsion de 7 permet d'obtenir une micro-émulsion ; on passe progressivement de WINSOR II à WINSOR IV (un excès de neutralisation conduit à WINSOR I).

Les huiles sulfonées et les huiles sulfatées peuvent également servir à la préparation d'un bon nombre de produits auxiliaires si on leur incorpore d'autres huiles animales , végétales ou minérales. Selon la nature chimique des micro-émulsions qui détermine leur propre équilibre hydrophile/lipophile.

II .6.STABILITE DES EMULSIONS

Un système est défini comme une émulsion, à partir du moment où il possède un certain degré de stabilité. Cette stabilité possède un lien direct avec la rupture de l'émulsion.

Par rupture (de l'émulsion) s'entend : la vitesse à laquelle les gouttelettes de la phase dispersée se rassemblent pour former une phase liquide distincte.

Généralement, le critère essentiel pour une émulsion est la garantie d'une bonne stabilité, dans d'autres cas au contraire, le but recherché est de casser l'émulsion par addition d'agents désémulsionnants.

Trois conditions sont nécessaires à la formation d'une émulsion stable :

- Non-miscibilité des deux phases en présence.
- Énergie suffisante pour disperser une phase dans l'autre.
- Présence d'un agent émulsifiant l'émulsion.

Les mécanismes de rupture d'une émulsion comprennent globalement trois grands axes :

• Crémage ou sédimentation

Le crémage est dû au champ de gravité qui entraîne les gouttelettes de la phase dispersée vers le haut. Le processus de sédimentation est analogue à celui du crémage, sauf que dans ce cas, la masse volumique de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase continue la différence de gravité, va entraîner les gouttelettes de la phase dispersée vers le bas.

• Flocculation

Elle se fait indépendamment de l'effet de la pesanteur, car elle est due aux interactions attractives entre les gouttelettes de la phase dispersée.

Les particules agglomérées forment ainsi des blocs en suspension.

• Coalescence

C'est l'étape finale de la déstabilisation d'une émulsion, les gouttelettes sont ici directement en contact, elles fusionnent en formant une phase liquide bien distincte.

III. APPLICATION DE LA NOURRITURE

III.1. LES MATIERES GRASSES EN TANNERIE

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 leur groupements polaires à caractère anionique, on distingue deux grands types fréquents dans l'industrie du cuir : les savons et les huiles sulfatées et sulfonées.

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, car les savons sont extrêmement sensibles au pH d'application (acides) et aux eaux dures. C'est pourquoi, ils sont utilisés rien que pour des formulations spécifiques de nourriture tels que le nubuck et la box-calf. La quasi-totalité des huiles fournies à l'industrie du cuir sont sous forme sulfatée ou sulfonée.

Depuis la découverte de **FREMY** (1831) [12] concernant la fixation du radical SO_3H aux doubles liaisons des chaînes grasses de nombreux éminents travaux ont étudié les mécanismes d'addition de ce type de radicaux en fixant les meilleures conditions opératoires.

Les dérivés sulfatés et sulfonés sont caractérisés par les formules suivantes :

R - SO_3 - Na : Sulfonates.

R - O- SO_3 - Na : Sulfates

Chimiquement, les sulfonates sont caractérisées par la liaison carbone - sulfure et les sulfates par la liaison carbone - oxygène - sulfure. Les principales méthodes de préparation des corps gras sulfatés et sulfités sont résumés dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 : METHODES DE PREPARATION DES CORPS GRAS SULFATES ET SULFONES [12]

COMPOSES GRAS SULFATES	COMPOSES GRAS SULFONES
1. Par action de l'acide sulfurique ou les oléums sur le corps gras possédant une fonction alcool. 2. Par action de l'acide sulfurique sur les corps gras insaturés. 3. Par action de la chlorhydrine sulfurique ou les oléums sur le corps gras possédant des fonctions alcools.	1. Par action des oléums sur les corps gras saturés et non saturés. 2. Par action de l'anhydride sulfurique gazeux sur les corps gras saturés et non saturés. 3. Par action du bisulfite de sodium sur les corps gras fortement insaturés

Les propriétés escomptées du cuir fini sont les critères qui déterminent le choix de la méthode d'incorporation et des huiles de nourriture.

Les études réalisées ces dernières années ont permis de mettre en évidence les différents procédés de nourriture.

III.2. INCORPORATION DES MATIERES GRASSES

III.2.1. INCORPORATION DIRECTE DES MATIERES GRASSES

L'incorporation directe des matières grasses peut se faire comme suit:

- **CHAMOISAGE** : Le chamoisage est plutôt décrit comme un procédé de tannage car le but recherché, n'est pas la nourriture, mais rendre le cuir imputrescible. On réalise souvent le chamoisage par des huiles assez acides (20-25 acides gras libres), afin de réaliser la combinaison des huiles avec la matière dermique. Cette opération est réalisée dans le foulon de chamoisage, une fois que la peau a subi le travail de rivière, le déchaulage et l'essorage. Les huiles utilisées actuellement sont les huiles de foie de morue assez acides.

- **MISE EN HUILE** : On distingue :

- Huilage de fleur surtout pour les cuirs à semelles.
- Mise en huile sur table
- Mise au foulon à air chaud.

- **MISE EN SUIF** : on fait incorporer aux cuirs tannés un mélange de suifs, de cires et même de paraffines. Cette opération peut être classée selon le procédé d'incorporation, ou selon la quantité des matières grasses incorporées .

- Selon le procédé :
 - Au foulon à air chaud.
 - A la main.
 - Par immersion en cuve.
- Selon la quantité des matières grasses incorporées :
 - Cuirs plein - suif : 30 - 35 % matières grasses.
 - Cuirs demi - suif : 14 - 18% matières grasses.
 - Cuirs quart - suif : 08 - 12% matières grasses.

III.2.2. INCORPORATION DES CORPS GRAS SOUS FORME D'EMULSIONS

Les huiles sont rarement appliquées seules, en raison de leur caractère hydrophobe vis à vis des cuirs souvent présentés à l'état humide leur incorporation se fait sous forme d'émulsion, c'est le procédé le plus répandu pour ne pas dire la quasi-totalité des procédés employés mettent en œuvre la méthode d'émulsion. On distingue deux (02) types d'émulsions :

- **EMULSION EAU DANS L'HUILE** : On prépare des émulsions fortement concentrées en matières grasses, pour l'obtention de cuirs bien spécifiques, d'ailleurs dans cette méthode les cuirs sont classés selon le pour-cent des matières grasses incorporées.
 - Cuirs nourris : 25 -32 % matières grasses.
 - Cuirs semi-nourris : 12 -16 % matières grasses.
 - Cuirs quart-nourris : 6 - 8 % matières grasses.
- **EMULSIONS HUILE DANS L'EAU** : Dans ce procédé on émulsifie les matières grasses dans de grandes quantités d'eau en utilisant des émulsifiants ou en transformant les matières grasses en dérivés anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères. Cette méthode est la plus pratiquée vue les quantités des matières grasses mise en jeu et la qualité de nourriture. L'incorporation par ces émulsions s'effectue dans des foulons, dans des coudreuses et même à la main par brosse.

III.3. CONSTITUTION DE LA PEAU

La peau d'un point de vue architectural, c'est un vrai chef-d'œuvre. On estime que chaque centimètre carré de la peau contient 70 cm de vaisseaux sanguins, 55 cm de nerfs, 100 glandes sudoripares, 15 glandes sébacées, 230 récepteurs sensoriels et environ un demi-million de cellules qui meurent et se renouvellent sans cesse[13]. La peau est aussi appelée Tégument (Tégument = couverture), elle est formée de deux (02) types de tissus distincts, l'épiderme et le derme, solidement soudés l'un à l'autre le long d'une ligne ondulée. L'épiderme (épi = dessus, derma = peau), composée de cellules épithéliales, la principale structure protectrice, en tannerie, appelé côté fleur. Le derme est sous jacent à l'épiderme, constitue la partie la plus profonde de la peau, cette couche résistante à la consistance du cuir et comprend du tissu congestif dense. Seul le derme est vascularisé, les nutriments diffusent dans le liquide interstitiel jusqu'à l'épiderme. Le tissu sous cutané, qui se trouve juste en dessous de la peau est appelé hypoderme ou fascia-superficiel, il est constitué de tissu conjonctif lâche aérolaire et de tissu adipeux. Prés de la moitié de la graisse emmagasinée par l'organisme se dépose dans ces cellules adipeuses. Lorsque la peau brute est transformée en cuir, la structure naturelle de la peau est maintenue.

III.3.1. STRUCTURE DE LA PEAU DES MAMIFERES

Les peaux des mammifères peuvent être transformées en cuir. En général, se sont d'origine ovine, bovine, caprine, etc. La peau de ces mammifères a une structure presque identique du point de vue constitutionnel. Elle est constituée de plusieurs couches caractéristiques[13], représentées dans la figure 3.3



FIGURE 3.3

SECTION VERTICALE DES FIBRES COLLAGENIQUES

La couche qui s'étend de la surface jusqu'à la base du poil (racine) est appelée couche de grain. elle contient les poils, les follicules pileux et les glandes sébacées.

La deuxième couche est dite derme constituée de fibres collagéniques, qui sont assez larges (0.01mm) au cœur du derme et forment ainsi un feutrage dense. Ces fibres se resserrent et deviennent de plus en plus minces (0.001mm) vers le sens de la couche du grain. Comme représente dans la figure 3.4



FIGURE 3.4

STRUCTURE D'UNE PEAU OVINE

III.5. REACTIVITE 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 affectent les corps gras attirés dans son rayon d'action et graphiquement cette action est schématisée dans la figure 3.5 :

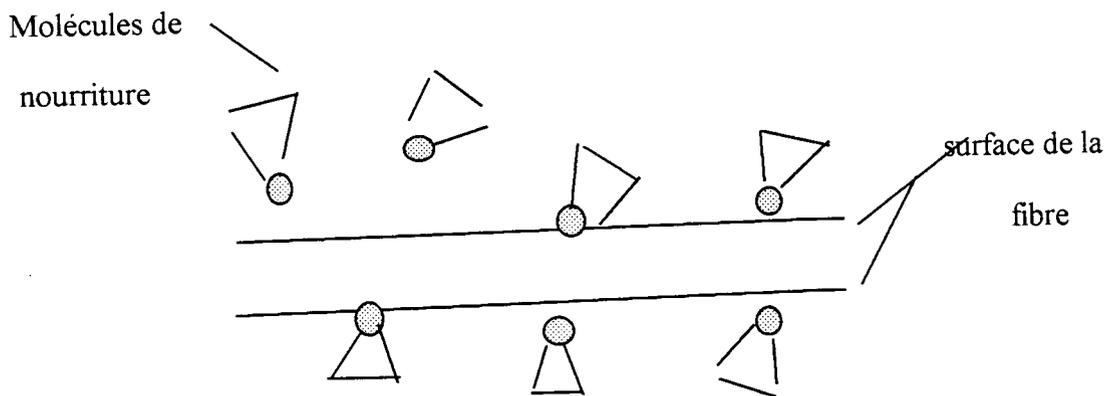


FIGURE 3.5

REACTIVITE DE LA SURFACE DE LA FIBRE AVEC LES MOLECULES DE NOURRITURE

Les groupements polaires des produits auxiliaires pénètrent dans la surface des fibres et vont former une couche monomoléculaire, 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 comme représenté dans la figure 3.6

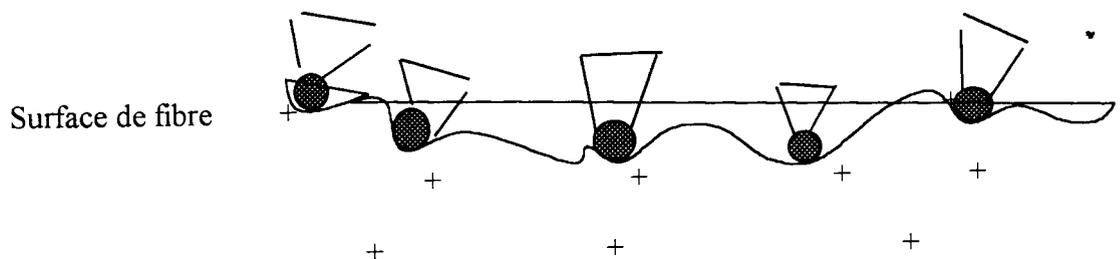


FIGURE 3.6

FIXATION DES MOLECULES DE NOURRITURE SUR LA SURFACE DE LA FIBRE

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. Dans le tableau 3.2, on peut voir comment se déplace le point isoélectrique

TABLEAU 3.2 : DEPLACEMENT DU POINT ISOELECTRIQUE DE LA PEAU AU COURS DE LA TRANSFORMATION[14]

OPERATION	POINT ISOELECTRIQUE	SENS DE VARIATION DU POINT ISOELECTRIQUE	
		DIMINUTION	AUGMENTATION
COLLAGENE NATIF	7		
RIVIERE	4,7		
PELANAGE	4,5 -4,9 -5,2		← →
CONFITAGE	5,5		← →
PICKLAGE	6	←	
TANNAGE AU CHROME	7,8		← →
TANNAGE CHROME MASQUE (ANIONS MASQUANTS)	4,5	←	
TANNAGE VEGETAL	5 OU < 5	←	
TANNAGE VEGETAL SULFITE	3	←	
TANNAGE MIXTE	5 OU < 5	← →	
TANNAGE FORMOL	4,5	←	
TANNAGE ZIRCONIUM	4,3	←	
TANNAGE A LA SILICE	4,7	←	
CHAMOISAGE	4,1	←	
		FIXATION DES ANIONS	FIXATION DES CATIONS

III.6. CONCEPT DE LA DISTRIBUTION STRATIGRAPHIQUE

La pénétration et la fixation des corps gras dans un cuir sont des facteurs déterminants quant à la qualité et les caractéristiques du cuir fini.

Le terme de distribution stratigraphique des graisses et des huiles, peut être défini comme le taux des matières grasses contenu dans les différentes couches sectionnées horizontalement dans l'épaisseur d'un échantillon de cuir.

Pour quantifier ce taux, on fait une étude histologique des différentes couches, puis, on leur fait subir des analyses chimiques appropriées.

De nombreuses investigations ont été effectuées dans ce sens, on prélève des micro-sections en épaisseur de l'échantillon du cuir puis on leur applique plusieurs types de colorants on cite le Soudan IV et le sulfate du bleu de Nil, non seulement pour localiser les corps gras mais aussi pour apporter une indication sur la nature des composants de ces derniers, présents dans les différentes couches. Les travaux menés par **KOPPENHOEFFER** et **RODDY** [15] ont permis d'apporter des indications quant à l'action des colorants suscités, ils ont utilisé le Soudan IV pour colorer les lipides acides en composition. Cette étude est assez simple et non coûteuse, elle permet une visualisation directe de la distribution stratigraphique des matières grasses dans le cuir. La deuxième méthode consiste à fendre le cuir en filiformes couches horizontales en épaisseur et de faire une analyse quantitative de chaque couche, et comme référence l'étude de **ROLLS** [16] où le cuir a été sectionné en six couches. Les résultats obtenus sur chaque couche seront rapportés sur un graphe pour pouvoir comparer quantitativement le taux de matières grasses dans chaque couche. Théoriquement le concept de la distribution statistique est d'une importance capitale pour apprécier les propriétés du cuir fini qui sont directement liées à la quantité et la nature des huiles et graisses contenues dans chaque couche de l'épaisseur du cuir.

III.7. POUVOIR D'ABSORPTION DES EMULSIONS DE 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 ces opérations est en corrélation directe avec les facteurs déterminants l'absorption chimique et physique des émulsions par le cuir, dont le tanneur est appelé d'en tenir 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 nourriture et le rendement de l'opération (épuisement des bains). Au cours de la préparation, les facteurs suivants doivent être respectés :

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

• **LES EMULSIONS ANIONIQUES :**

Se sont les émulsions les plus pratiquées en général obtenues avec les huiles sulfatées et sulfonées, les critères qui influent sur leur stabilité sont :

1. Position des groupements $\text{SO}_3 \text{H}$;
2. pH des émulsions;
3. HLB des groupements non-polaires;
4. Nature et quantité des huiles vierges à émulsifier;
5. Taux de SO_3 combiné;
6. Le ratio des différents composés dans l'émulsion (concentrations).

Le taux de SO_3 combiné influe directement sur le pouvoir émulsifiant en général, ce taux varie entre 3 et 8 % par rapport à la matière grasse.

III.8. 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 3.7 et la figure 3.8

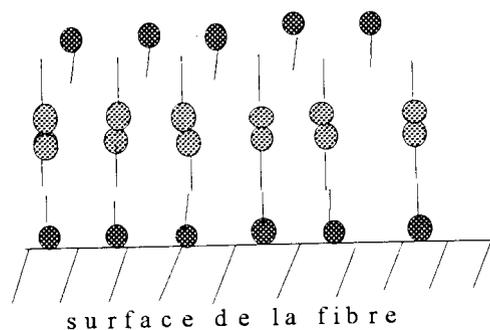


FIGURE 3.7

REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE COUCHE PLURIMOLECULAIRE

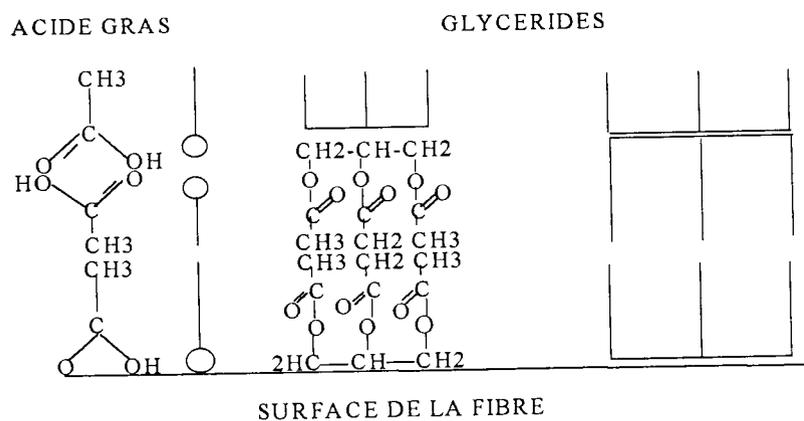
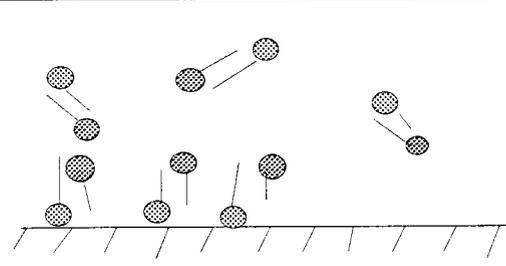
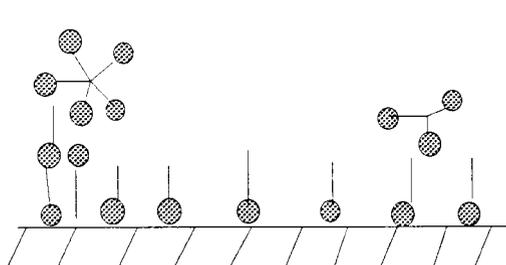
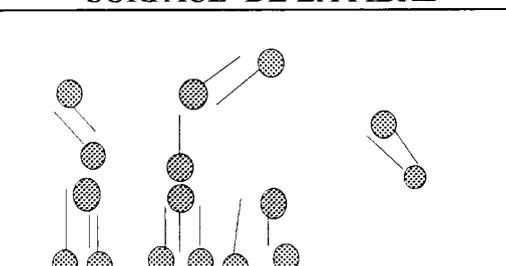
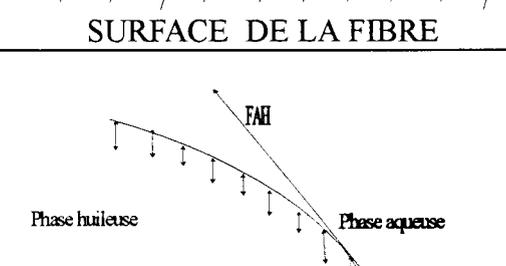


FIGURE 3.8

COUCHES MOLECULAIRES ABSORBEES A LA SURFACE D'UNE FIBRE [17]

Dans le tableau 3.3 sont résumées les différentes phases de dépôt et de pénétration des corps gras et les produits auxiliaires au cours de la nourriture.

TABLEAU 3.3 : PHASE DE DEPOT ET DE PENETRATION DES CORPS GRAS ET PRODUITS AUXILIAIRES[18]

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. FCH = Tension interfaciale cuir/huile. FAH = Tension interfaciale eau/huile.
Molécules émulsionnées		

IV. PRATIQUE DE LA NOURRITURE

VI.1. CONTROLE PRE-OPERATIONNEL

Au cours de la chaîne de fabrication d'un certain type de cuir, il faut toujours s'assurer du bon déroulement de chaque opération notamment, avant d'entamer l'opération de nourriture, il faut vérifier la conformité des produits utilisés, la nature des opérations antérieures ainsi que leurs effets, etc.

La peau est un matériau non homogène, ni en surface, ni en épaisseur, ce qui explique la non uniformité de distribution et d'absorption des matières grasses et des huiles, d'une façon stratigraphique (différentes couches) et topographique (collet, flancs, croupon...)

Il faut toujours la pratiquer sur des peaux triées en poids, en surface, en origine et en choix.

Le pH des peaux est un facteur déterminant quant au choix de la nature des dérivés auxiliaires et la qualité des nourritures. (Il faut toujours contrôler le pH des peaux avant l'opération de nourriture).

VI.2. CONTROLE OPERATIONNEL

En général, le tanneur prépare les émulsions de nourriture avec des formulations distinctes d'une tannerie à une autre et d'un type de cuir à un autre.

On se limitera de donner quelques préparations d'émulsions de divers composés anioniques (voir tableau 4.1).

TABLEAU 4.1 : QUELQUES PREPARATIONS DE NOURRITURES (ANIONIQUES)

NATURE DES ARTICLES	HUILE DE PIED DE BOEUF SULFATEE OU SULFONEE	HUILE DE SPERMACETI SULFATEE OU SULFONEE	HUILE DE PHOQUE SULFATEE OU SULFONEE
<u>GANTERIE</u>			
- Agneau	*	*	
- Chèvre		*	*
- Mouton	*	*	*
<u>VETEMENT</u>			
- Agneau	*		
- Chèvre blanche	*	*	
- Chèvre Couleur	*	*	*
- Mouton blanc		*	
- Mouton couleur	*		*

Il faut toujours respecter la température des préémulsions pour éviter tout risque de rupture.

- TEMPERATURE DES PEAUX: c'est un facteur très important quant au pouvoir d'absorption ainsi que la stabilité des émulsions.

- pH DES BAINS: avant de pratiquer la nourriture, il faut neutraliser les peaux, puis les laisser reposer, pour qu'elles soient convenablement neutralisées pour libérer les fonctions actives des fibres dermiques, afin de favoriser une activité ultérieure. Au cours de l'opération, il faut faire des prises de pH.

- STABILITE DES NOURRITURES: le bon fonctionnement de l'opération est conditionné par la stabilité de l'émulsion qui ne doit jamais rompre en bain.

- **DUREE DE L'OPERATION** : Il faut toujours respecter le temps de l'opération, car toute prolongation ou réduction de la durée envisagée influe considérablement sur les propriétés du cuir fini. Une durée de 40 minutes est jugée pratiquement suffisante.

- **CONCENTRATION DES BAINS**:

L'adsorbabilité est inversement liée avec la concentration du milieu, et le taux de diffusion des produits de nourriture augmente avec la concentration des bains. Ce qui veut dire que plus le bain est concentré, plus l'huile est absorbée (jusqu'à une concentration limite). Seulement, il faut noter que, lorsque le bain est faiblement concentré ou dilué, on favorise une adsorption au niveau de la fleur car c'est la partie la plus dense, tandis qu'une dilution moindre ou concentration plus élevée favorisent l'adsorption du côté chair de structure plus souple et lâche.

VI.3.CHOIX DES METHODES

Le choix des méthodes et des produits est directement lié aux options et aux propriétés chimiques et physico-mécaniques du cuir qu'on veut obtenir. Dans la quasi - totalité des procédés d'incorporation on utilise les émulsions type huile dans l'eau, dites nourritures en bain.

On distingue deux types de bains, bains longs et bains courts. Les bains longs sont de longueur dépassant 100 % du poids du cuir humide dérayé, tandis que les bains courts sont de longueur inférieure à 100% du cuir humide dérayé.

La longueur du bain influe considérablement sur les phénomènes de fixation et de pénétration des matières grasses et des produits dérivés. Les bains courts favorisent plutôt le contact direct de la phase huileuse avec la surface des fibres et la phase aqueuse sera chassée au dessus de la phase huileuse. De ce fait, dans une nourriture en bain court, il faut toujours choisir avec précaution le type de nourriture pour éviter une fixation superficielle massive sans avoir une bonne pénétration. Il faut toujours tenir compte, de l'affinité de la formule de nourriture vis-à-vis de l'eau, de la valeur de la HLB ou la tension interfaciale entre la phase huileuse et aqueuse, ainsi que de leur adhérence à la fibre.

L'opération de nourriture peut se faire à chaud ou à froid. L'efficacité du procédé à chaud ou à froid oriente le choix, qui permettra d'obtenir l'effet maximum des propriétés escomptées.

Le tableau 4.2 illustre l'orientation du choix des bains selon les types de cuir à obtenir.

TABEAU 4.2 : CHOIX DE L'ARTICLE EN FONCTION DE LA LONGUEUR DU BAIN

ARTICLE	AVANTAGES
<p><u>1. BAIN COURT:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Chèvre aniline - Chèvre velours (vêtement) - mouton à dessus <p><u>2. BAIN LONG:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Ganterie - Vêtement (ovin) 	<p>Unisson de teinte.</p> <p>Unisson de teinte et amélioration du rasage.</p> <p>Amélioration de la résistance et diminution du soufflage.</p> <p>Souplesse, finesse de fleur, augmentation de surface et épaisseur faible.</p> <p>Souplesse, épaisseur faible et fleur fine.</p>

VI.3.1. APPLICATIONS DES PRE-NOURRITURES

Souvent, on applique des pré-nourritures afin d'avantager une bonne pénétration (nourrir en profondeur), et surtout, pour neutraliser les charges justifiant leur application juste après le tannage. Améliorant ainsi, la fixation des agents de retannage suite à un grand adoucissement de surface.

Cette méthode est appliquée dans le cas du tannage -minéral. L'effet d'adoucissement est facilement obtenu en utilisant un dérivé anionique (huile sulfatée), afin de restreindre l'effet très astringent des agents retannants.

De même, en ce qui concerne la neutralisation des charges du cuir (point - isoélectrique), on utilise des huiles fortement sulfonées, sulfatées et sulfitées, ou même des dérivés auxiliaires non ioniques, afin de permettre une meilleure absorption des agents de retannage. Les matières grasses qui composent les pré-nourritures sont constituées de mélanges d'huiles vierges et sulfatées.

VI.3.2. COMBINAISON DE LA NOURRITURE

L'opération de nourriture peut être combinée avec d'autres opérations telles que les opérations de tannage, retannage et teinture.

- NOURRITURE - TANNAGE

On combine assez fréquemment l'opération de nourriture et l'opération de tannage en introduisant une quantité déterminée de nourriture dans le bain de tannage. Ce mode d'application est pratiqué pour la fabrication d'articles de cuirs bien déterminés tels que: velours, nubuck, peaux en laine, etc.

- NOURRITURE - RETANNAGE

Le retannage se fait avec des syntans ou des tanins végétaux qui sont souvent extrêmement astringents, c'est pourquoi on les adoucit par les agents nourrissants (anioniques). Il faut noter que le mélange des agents de retannage et de nourriture ne pose aucun problème, sachant que les agents de retannage sont de bons dispersants.

- NOURRITURE - RETANNAGE - TEINTURE

Effectuer toutes ces opérations simultanément ne provoque aucun effet néfaste sur la qualité du cuir, sans oublier le gain en temps et en rendement suite à un bon épuisement de bain.

VI.4. LES FACTEURS DETERMINANTS L'ORIENTATION DES CHOIX

Le choix de la méthode et des produits de nourriture est effectué en fonction des propriétés de l'article fini, à savoir: le plein, la souplesse, le toucher, etc. , directement liées aux deux facteurs suivants :

Pénétration:

C'est le facteur le plus important pour effectuer le choix de la méthode, car il faut rappeler que les méthodes sont multiples, mais si on prend en considération ce facteur, elles peuvent être classées comme suit :

- Méthodes par dépôt des émulsions grasses au niveau de la surface des fibres dermiques, suite à une réaction entre la peau et les produits auxiliaires.

- Méthodes par désémulsion contrôlée, basées sur l'interaction entre les différents composants de nourriture et la peau;
- Méthodes par réduction du pouvoir d'absorption de la peau, basées sur l'augmentation de la différence entre les vitesses de désémulsion (rupture des émulsions) et les vitesses d'absorption des nourritures par la peau.

Répartition (Distribution)

C'est le facteur le plus important pour effectuer le choix des produits de nourriture. Pratiquement une bonne répartition est obtenue de deux manières :

- Incorporation des matières grasses à différents stades de fabrication

On peut incorporer les matières grasses et les huiles sous diverses formes et à des stades multiples au cours de la fabrication, pour réaliser une bonne répartition (équilibrée) des produits de nourriture.

On peut appliquer la nourriture sur un cuir après tannage, sur retannage au chrome, sur retannage végétal - synthétique et sur teinture

- Distribution par diffusion

Il est possible de gérer la diffusion et de régler la diffusion ultérieure des matières de nourriture au cours de la sèche. Pour réaliser une bonne distribution stratigraphique et topographique, il est impératif qu'au cours de la sèche les matières grasses remplacent l'eau d'interposition.

VI.5. INFLUENCE DES CONDITIONS

Différents contrôles sont effectués pour mener l'opération de nourriture dans de bonnes conditions; sachant que cette opération a une certaine influence sur les caractéristiques finales du cuir, telles que les propriétés tactiles, chimiques, physico-mécaniques et aspect.

- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

La température opérationnelle a une influence multiple, à savoir :

- Sur le rendement de surface : La température du bain a un effet conséquent sur le rendement en surface. Plusieurs travaux ont montré que plus la température est élevée, plus la perte est importante. Comme exemple, on donne les résultats d'une étude faite sur une peau stainée; resumés dans le tableau 4.3

TABLEAU 4.3 : INFLUENCE SUR LE RENDEMENT DE SURFACE [19]

TEMPERATURE DU BAIN (C°)	PERTE DE SURFACE APRES 1H DE TEMPS (%)
20 C°	00,00
30 C°	00,00
40 C°	00,00
50 C°	01,80
60 C°	02,20

- Sur les caractéristiques physico-mécaniques du cuir : plusieurs travaux menés dans ce sens, ont permis de mettre en évidence, l'influence de l'effet thermique sur les caractéristiques physico-mécaniques. Ces derniers ont confirmé que plus la température est élevée (plus de 30 C°), plus les caractéristiques physico-mécaniques seront inférieures aux normes exigées.
- Sur le grain et aspect de la fleur : la température d'application de la nourriture influe sur l'aspect de la fleur. Plus la température est élevée, plus la fleur devient crispée avec une nette orientation du grain.

TABEAU 4.4 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ASPECT DE LA FLEUR [19].

TEMPERATURE OPERATIONNELLE (C°)	ASPECT DE LA FLEUR
20 C°	Fleur lâche et ouverte, grains irréguliers.
30 C°	Fleur montée, grains plus orientés.
40 C°	Fleur montée, grains réguliers et orientés
50 C°	Les follicules pileux se resserrent
60 C°	Fleur serrée et lisse.
70 C°	Fleur crispée et assez chargée.

- Sur l'adhérence : si la température est assez élevée, la fixation sera assez rapide, ce qui va altérer la pénétration. Pratiquement, on obtient de bons résultats avec une nourriture à froid, car la fixation sera plus lente, favorisant une pénétration au cœur de la peau, en permettant une bonne adhérence.

- INFLUENCE SUR L'APTITUDE DU CUIR A L'ABSORPTION D'EAU ET AU SECHAGE

On sait que le cuir est une " pompe " constamment en mouvement, actionnée principalement par l'humidité de l'air qui absorbe ou désorbe. Il absorbe plus rapidement l'eau du côté chair que du côté fleur. La combinaison des produits auxiliaires dans les formules de nourriture, augmente l'absorption des matières grasses justifiant l'hydrophobité du cuir. Le pouvoir d'absorption d'eau du cuir est inversement proportionnelle à la teneur en matières grasses y contenues.

Il faut noter que les divers produits de nourriture ont des effets très distincts sur l'hygroscopicité d'un cuir.

De façon pratique la combinaison de nourritures anioniques et cationiques augmente l'absorption des matières grasses, et par conséquent diminue sensiblement l'hydrophilie du cuir.

L'aptitude du cuir au séchage est un problème très sérieux, car l'opération de sèche pose beaucoup de difficultés en ce qui concerne la nourriture des cuirs. Les caractéristiques physico-mécaniques sont étroitement liées à la lubrification des fibres et aux méthodes de séchage pratiquées, dont dépendent les qualités marchandes d'un cuir

L'eau qui se trouve dans le cuir peut-être éliminée soit par séchage (vaporisation), soit par essorage. La façon d'éliminer l'eau dépend du type d'eau, qui peut-être :

- Eau libre ou interfibrillaire.
- Eau combinée ou d'hydratation.

L'eau libre peut-être éliminée par simple essorage mécanique et l'eau combinée peut-être éliminée par évaporation.

-INFLUENCE SUR LES PROPRIETES PHYSICO-MECANQUES DU CUIR

Comme expliqué antérieurement, la nourriture influe considérablement sur les propriétés du cuir fini du fait que les couches externes sont plus riches en matières grasses.

Les travaux menés dans ce sens, ont montré que les propriétés physico-mécaniques et chimiques sont en corrélation directe avec la nourriture; en tant que matière et opération.

A la fin de l'opération de nourriture, il faut toujours, contrôler l'épuisement du bain, en examinant son aspect. Souvent, lorsqu'il est limpide le bain est épuisé. Le contrôle du PH s'impose, car il influe sur l'aspect de l'émulsion.

Comme exemple, on cite l'huile de spermaceti sulfatée à 20% en émulsion. Elle a un aspect laiteux à PH = 7, un aspect colloïdal à PH = 5 et un aspect transparent à PH = 3. Lorsqu'on doute du rendement de l'opération (pas d'épuisement), il va falloir analyser les bains résiduels et déterminer leur teneurs en matières grasses, par des méthodes appropriées.

VI.6.DEFAUTS DES CUIRS FINIS DUS AUX ACCIDENTS DE NOURRITURE

Les cuirs finis présentent souvent des défauts qui ne sont pas imputables au tanneur. Le cuir ou la peau de l'animal peut avoir été endommagée par des égratignures dues aux épines, ou suite à des maladies comme la stréptothrichose des bovins ou par des parasites comme la tique et le sarcopte de la gale. Les animaux peuvent avoir été marqués ou blessés.

Certains défauts peuvent aussi être dus à un début de putréfaction consécutif à une conservation tardive. Les cuirs peuvent être endommagés par une conservation défectueuse. La qualité des cuirs peut être altérée au cours de la fabrication dans ses différentes étapes et l'opération de nourriture est l'une des phases cruciales de transformation. Elle exige une grande maîtrise et savoir faire du tanneur, pour éviter tout accident de lourdes conséquences sur la valeur marchande du cuir.

Parmi les accidents les plus fréquents consécutifs à des complications de l'opération de nourriture, on cite : les tâches, les couleurs non uniformes, les repousses, jaunissement des cuirs et le plaquage.

- LES TACHES

Les tâches et les inégalités de teinte sont dues à :

- Une mauvaise fixation des huiles de nourriture.
- L'oxydation des tanins.
- Une très mauvaise distribution de l'humidité dans le cuir avant l'opération de nourriture.
- Un mauvais dégraissage, ce qui fait que les cuirs avant la nourriture contiennent un excès de graisses naturelles.
- Une rupture prématurée des émulsions de nourriture, par conséquent, un dépôt massif de la phase huileuse sur les surfaces du cuir, empêchant la pénétration des matières grasses au cœur du cuir.
- Une nourriture inadaptée suite à un mauvais choix, soit des produits, soit des méthodes d'application.
- Un contact avec les métaux ferreux avant ou au cours du tannage végétal (les tâches sont noires bleuâtres).

- LES COULEURS NON-UNIFORMES

Une coloration non-uniforme est consécutive à une répartition non homogène des matières de nourriture. Elle a lieu souvent dans les procédés compacts (mixtes : nourriture - teinture). Il faut rappeler que pratiquement la majorité des colorants se dispersent dans les matières grasses et les dérivés auxiliaires. C'est pourquoi la différence d'imprégnation du colorant est fonction de la différence de charge de la nourriture.

- LES REPOUSSES GRASSES

Les émulsions huile dans l'eau (émulsion inverse) Les repousses grasses apparaissent sous forme d'une fine poussière blanchâtre, due à la cristallisation en surface des matières incorporées au cuir, et son apparition est principalement influencée par :

- La qualité et nature des corps gras incorporés : La nature des huiles incorporées peut-être à l'origine de l'apparition de repousses, dites glycéridiques. Les huiles renferment dans leurs compositions des glycérides ou cérides saturés libérés qui ont des points de congélation assez élevés avec des glycérides ou cérides insaturés à bas points de congélation. Mais, c'est les glycérides et les cérides saturés qui occasionnent les repousses glycéridiques, telles que les acides palmitiques et stéariques. Pour y remédier, il faut toujours éviter les nourritures très riches en acides gras saturés libres

- Les conditions de stockage des cuirs finis : les conditions de stockage des cuirs finis influent considérablement sur les phénomènes de migration des matières grasses, à savoir la température, le degré d'humidité et la durée de stockage. Pour une matière grasse neutre deux mécanismes principaux d'altération peuvent intervenir :

l'hydrolyse et l'oxydation provoquant ainsi une acidité grasse qui favorise les repousses glycéridiques. L'hydrolyse est proportionnellement liée à l'humidité et la température ambiante. On constate les repousses glycéridiques à la température de 40 C° en atmosphère sèche et les repousses grasses acides à une température inférieure à 20 C° en atmosphère humide. La durée de stockage est souvent limitée lorsque les facteurs humidité et température sont susceptibles à des variations en fonction du temps.

Il faut dire que le cuir au cours de son stockage développe une sélection préférentielle pour quelques éléments dans certaines parties d'une manière topographique ou stratigraphique. Les phénomènes d'adsorption et de désorption, sont favorisés par les conditions de stockage et les teneurs en humidité relative des atmosphères où les cuirs sont placés, peuvent accentuer ces défauts.

- CONDITIONS DE STOCKAGE DES CUIRS FINIS

Comme, il a été déjà mentionné, les huiles peuvent subir une action d'oxydation consécutive à une coloration jaunâtre qui sera communiquée d'une façon très visible dans les cuirs de coloration pastel. Ce phénomène est très fréquent avec les huiles de poisson qui ont tendance à s'oxyder rapidement, ainsi que pour les insaponifiables d'appoint. Pour y remédier, il faut toujours stocker les cuirs dans des endroits sombres à l'abri de la lumière.

- LE PLAQUAGE

Lorsqu'il y a un dépôt massif superficiel, il se forme une sorte de plaque de corps gras qui empêche toute pénétration de matières grasses, par conséquent la distribution stratigraphique sera déséquilibrée. Ce genre de défaut peut-être évité en préparant des émulsions de nourritures stables et appropriées.

On peut observer d'autres défauts, tels que, les repousses minérales dues aux sels utilisés au cours du tannage, restant en surface qui vont réagir avec les matières grasses. Pour éviter ce défaut, il faut toujours bien rincer les peaux.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION

Les nourritures sont souvent fournies prêtes à l'emploi, ayant des compositions très variées, selon la nature du cuir à traiter et sa destination finale.

Le but de notre investigation est de pouvoir préparer des nourritures et surtout de maîtriser les étapes de transformation des matières premières, afin de réduire la dépendance en produits transformés importés dans la quasi-totalité des cas.

Concernant notre choix des matières grasses qui seront transformées et éventuellement rentrant dans nos formulations est très limité car normalement la nature des corps gras employés évolue avec le lieu de production des cuirs dépendant des productions oléicoles locales de chaque pays, comme exemple, on citera le cas de l'Espagne et l'Italie, on utilisera d'avantage l'huile d'olive, la France et la Belgique l'huile de colza, la Norvège et la Finlande les huiles de poisson, etc.

Notre choix a été fixé sur les huiles suivantes:

- Huile de foie de morue
- Huile de baleine (spermaceti)
- Huile de lin
- Huile de ricin
- Huile de jojoba
- huile de lentisque.

II. CARACTERISATION DES HUILES

Afin de connaître les différentes caractéristiques de chaque corps gras on procède à un certain nombre d'analyses physico-chimiques [20], principalement:

II.1. Détermination des indices:

Indice d'iode (A.F.N.O.R., NF T 60 203);

Indice de saponification (A.F.N.O.R. NF T 60 206);

Indice d'acide (A.F.N.O.R. NF T 60 204);

Détermination de la viscosité (A.F.N.O.R. NF T 60 100);

Densité à 20°C (A.F.N.O.R. NF T 60 214);

II.2. Détermination de la composition des huiles (en acides gras) [21]: l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques a été effectuée sur chromatographe PYE / UNICAM / 4500 PU. COLONE CLASSIQUE DEGS à 10%.

II.1.DÉTERMINATION DES INDICES

L'indice d'iode : Il représente le nombre de grammes d'iode fixé par cent grammes de corps gras dans les conditions opératoires selon la norme A.F.N.O.R NF T 60 303. L'addition de l'iode sur la ou les doubles liaisons ne sera quantitative qu'en présence d'un excès de réactif "liqueur de WIJS" à base de trichlorure d'iode.

L'iode fixé sera dosé par différence à l'aide du thiosulfate de sodium. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.1.

TABLEAU 5.1 : INDICES D'IODE

Corps gras	Indice d'iode
Huile de morue	176
Huile de baleine	106
Huile de lin	192
Huile de ricin	88
Huile de jojoba	98
Huile de lentisque	78

L'indice de saponification : C'est la quantité de potasse exprimée en milligramme, nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras dans les conditions opératoires selon la norme A.F.N.O.R NF T 60 206. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.2.

TABLEAU 5.2 : INDICE DE SAPONIFICATION

Corps gras	Indice de saponification
Huile de morue	186
Huile de baleine	190
Huile de lin	185
huile de ricin	170
Huile de jojoba	164

L'indice d'acide : Il exprime le nombre de milligramme de potasse KOH nécessaire pour neutraliser l'acidité d'un gramme du corps gras selon la norme A.F.N.O.R. NF T60 204. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.3

TABLEAU 5.3 : INDICE D'ACIDE

Corps gras	Indice d'acide
Huile de morue	10.0
Huile de baleine	01.1
Huile de lin	04.5
Huile de ricin	10.2
Huile de jojoba	01.1
Huile de lentisque	04.5

La viscosité : Elle est directement liée à la structure du corps gras et en particulier à la longueur des chaînes et à leurs insaturations. Elle est déterminée pour les différentes huiles à étudier selon la norme A.F.N.O.R NF T 60 100. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.4

TABLEAU 5.4 : VISCOSITE

Corps gras	Viscosité [c.p]
Huile de morue	78
Huile de baleine	69
Huile de lin	48
Huile de ricin	72
Huile de jojoba	62
Huile de lentisque	49

La densité: Elle est désignée communément par La masse volumique qui est la masse de l'unité de volume. Pour déterminer le poids d'un volume connu d'huile, il est indispensable de procéder à la mesure de la densité à l'aide d'un pycnomètre à 20°C, selon la norme A.F.N.O.R. NF T60 214. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.5

TABLEAU 5.5 : DENSITE

Corps gras	Densité
Huile de morue	0.93
Huile de baleine	0.91
Huile de lin	0.94
Huile de ricin	0.96
Huile de jojoba	0.92
Huile de lentisque	0.92

II.2.DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DES HUILES

La détermination de la composition en acides gras a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse des huiles transformées en esters méthyliques. Les résultats ainsi obtenus sont comparés aux données théoriques [21] Les compositions moyennes sont résumées dans le tableau 5.6

TABLEAU 5.6 : COMPOSITION MOYENNES DES HUILES

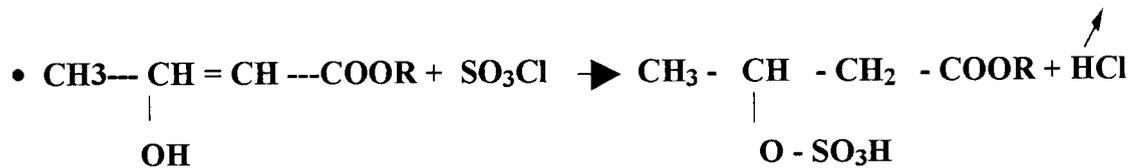
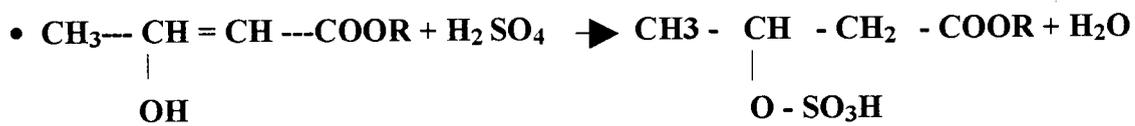
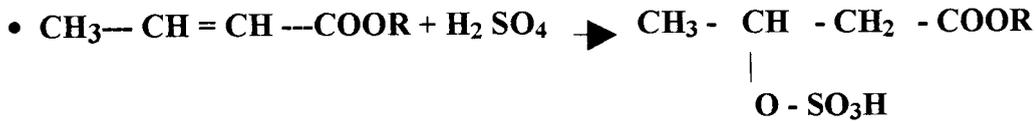
Acides gras	Huile de morue %	Huile de baleine %	Huile de lin %	Huile de ricin %	Huile de jojoba %	Huile de lentisque %
C _{14:0}	4.1	7.3	-	-	4.6	-
C _{14:1}	-	2.1	-	-	-	-
C _{16:0}	7.8	16.2	6.2	2.0	-	31.6
C _{16:1}	6.4	9.1	0.2	-	30.1	1.6
C _{16:2}	8.8	7.3	-	-	4.1	-
C _{18:0}	1.1	2.6	4.1	0.8	-	1.2
C _{18:1}	13.5	20.3	20.0	5.2	19.1	40.6
C _{18:2}	15.1	18.3	14.6	4.1	31.0	14.7
C _{18:3}	-	-	52.9	-	-	0.3
C _{18:1, OH}	-	-	-	86.4	-	-
C _{18:0,2 OH}	-	-	-	1.3	-	-
C _{20:2}	12.5	5.4	-	-	4.3	-
C _{20:4}	16.5	6.2	-	-	6.7	-
C _{22:2}	8.2	4.0	-	-	-	-
C _{22:4}	6.0	2.2	-	-	-	-

III. SYNTHÈSE DE TENSIOACTIFS ANIONIQUES

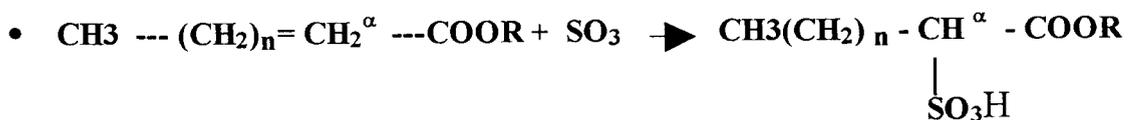
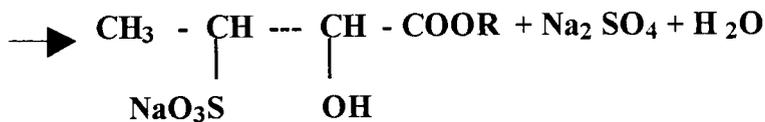
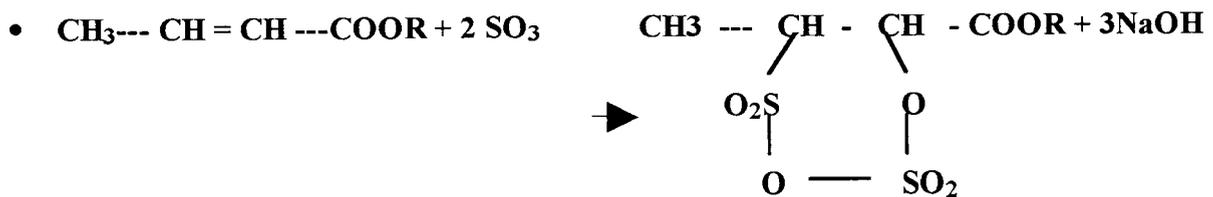
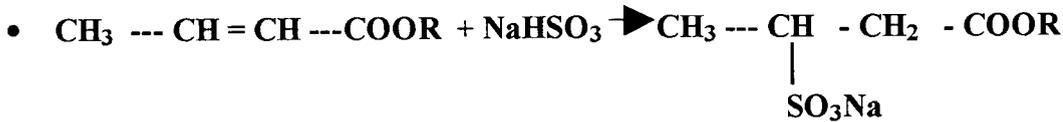
III.1. REACTIONS DE TRANSFORMATION DES HUILES

Les principales réactions d'addition du groupement SO_3 sur les corps gras se présentent comme suit :

- LA SULFATATION



- LA SULFONATION



III.2.ETAPES DE LA MÉTHODE DE TRANSFORMATION

La méthode que nous avons appliquée pour transformer les huiles proposées comprend six (06) étapes successives :

- **PREMIERE ETAPE :**

Cette étape consiste en l'addition simple de l'acide sulfurique concentré aux corps gras insaturés ou/et hydroxylés, d'ailleurs c'est la méthode la plus fréquemment retenue.

- **DEUXIEME ETAPE :**

Elle consiste en un lavage par saumure de chlorure de sodium chauffée à 40°C dont la quantité représente le double du volume de l'huile sulfatée, versée en petites quantités pendant 20 minutes, avec une bonne agitation pour éviter la formation d'une émulsion définitive.

- **TROISIEME ETAPE :**

Cette étape consiste en une décantation primaire du mélange lavé. Après une heure à deux heures de temps de repos le mélange se sépare en deux phases : la phase surnageante est l'huile sulfatée et la deuxième phase décantée est la saumure acide.

- **QUATRIEME ETAPE :**

Consistant en une première neutralisation de l'huile sulfatée, par une solution de soude concentrée avec une bonne agitation, dont la durée varie de 30 à 40 minutes, jusqu'à pH = 4,5 jusqu'à 5 la température de la fin de l'opération varie entre 50 à 55°C.

- **CINQUIEME ETAPE :**

Consiste en une deuxième décantation qui peut durer plusieurs heures. Le produit huileux surnageant se sépare de l'eau décantée le produit final ainsi obtenu contient alors entre 12 à 20% d'eau.

- **SIXIEME ETAPE :**

Dernière étape, qui consiste en une deuxième neutralisation et permet l'ajustage du pH de l'huile sulfatée qui sera homogénéisée et neutralisée à un pH 6,5 ~ 8 (ou plus) avec de l'ammoniaque. La concentration finale est comprise entre 70 à 72 % de matières grasses qui est la concentration commerciale.

TABLEAU 5.7 : QUELQUES COMPOSES FORMES AU COURS DE LA PREPARATION DES HUILES SULFATEES

Composés présents dans le corps gras avant le traitement				
$R-CH_2-COOH$	$R-CH=CH-$	$R-CH=CH-COOH$	$R-CH-CH_2-$ $ $ OH	$CH_2-O-OCR'$ $ $ $CH-O-OCR''$ $ $ $CH_2-O-OCR'''$
↓ Sulfonation (+ H_2SO_4)				
$R-CH_2-COOSO_3H$ + H_2O ou $R-\overset{\alpha}{C}H-COOH$ $ $ SO_3H + H_2O	$R-CH-CH_2-$ $ $ $O-SO_3H$ ou $R-CH-CH-$ $ $ $ $ HO SO_3H ou $R-CH-CH-$ \diagdown \diagup O + H_2O + H_2O	$R-CH-CH_2-COOH$ $ $ $O-SO_3H$ ou $R-CH-CH-COOH$ $ $ $ $ HO_3S OH	$R-CH-CH_2-$ $ $ $O-SO_3H$ + H_2O	$CH_2-O-OCR'$ $ $ $CH-O-OCR''$ $ $ CH_2-O-SO_3H + $R'''COOH$
↓ Lavage (+ H_2O)				
$R-CH_2-COOH$ + H_2SO_4 $R-\overset{\alpha}{C}H-COOH$ $ $ SO_3H	$R-CH-CH_2-$ $ $ OH + H_2SO_4	$R-CH-CH_2-COOH$ $ $ $O-SO_3H$ $R-CH-CH_2-CO$ \diagdown \diagup O + H_2O + H_2SO_4	$R-CH-CH_2-$ $ $ OH + H_2SO_4 $R-CH-CH_2-$ $ $ $O-SO_3H$	$CH_2-O-OCR'$ $ $ $CH-O-OR''$ $ $ CH_2-OH + H_2SO_4
↓ Neutralisation (+ $NaOH$)				
$R-CH_2-COONa$ + Na_2SO_4 + H_2O $R-\overset{\alpha}{C}H-COONa$ $ $ SO_3Na + H_2O	$R-CH-CH_2-$ $ $ OH + SO_4Na_2 (Ex: acide hydroxy- stéarique)	$R-CH-CH_2-COONa$ $ $ $O-SO_3Na$ $R-CH-CH_2-CO$ \diagdown \diagup O + SO_4Na_2	$R-CH-CH$ $ $ OH + SO_4Na_2 $R-CH-CH_2-$ $ $ $O-SO_3Na$	$CH_2-O-OCR'$ $ $ $CH-O-OR''$ $ $ CH_2-OH + SO_4Na_2 + $R'''COONa$

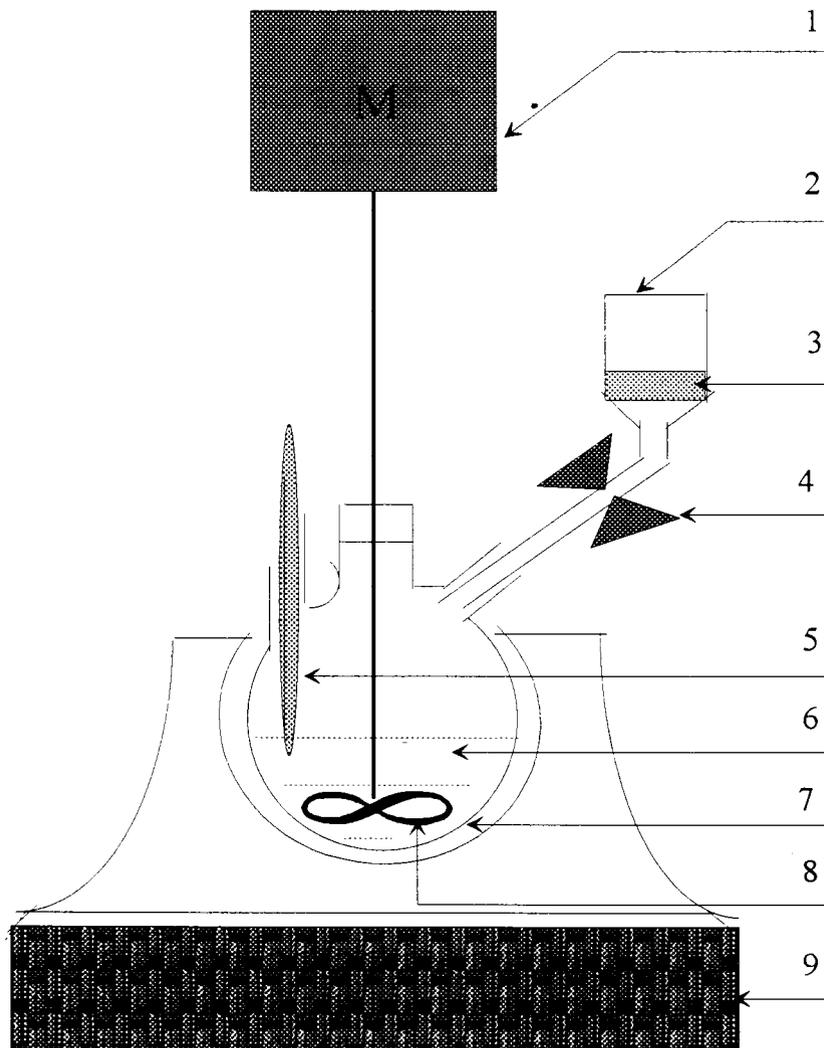


FIGURE 5.1

SCHEMA DE L'INSTALLATION DE LA REACTION DE SULFONATION

1. Moteur électrique(2000 tr/min).
2. Ampoule à décanter.
3. Acide sulfurique.
4. Robinet d'arrêt.
5. Thermomètre.
6. Masse réactionnelle(huile à sulfoner).
7. Ballon tricole.
8. Agitateur.
9. Système de réfrigération.

III.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE LA SYNTHÈSE

Plusieurs facteurs influent sur les rendements finaux des réactions de sulfatation, exprimés dans le taux de SO_3 combiné. La cinétique de fixation des SO_3 est influencée par les paramètres suivants:

- Température;
- Rapport massique acide/huile;
- Temps de contact.

Chaque facteur est étudié indépendamment afin de vérifier son influence sur les réactions de synthèse.

III.3.1. Etude de l'influence de la température

Il faut noter que l'un des facteurs les plus importants à respecter dans l'étape de sulfatation et de neutralisation est la température, d'autant plus que les réactions de sulfatation et de sulfonation sont des réactions exothermiques.

Selon certaines études, pour des huiles de nature donnée, se sont généralement les acides gras les plus insaturés qui sont touchés par la sulfatation et que la fixation du groupe $\text{O-SO}_3\text{H}$ étant sélective dans certaines conditions de température.

La cinétique de fixation du groupement $\text{O-SO}_3\text{H}$ est influencée par la température, car les réactions de décomposition de l'agent sulfonant en SO_3 , limitent les possibilités de travailler à des températures très élevées, cas des corps gras oxydables cas de l'huile de foie de morue.

La fixation du groupement sulfaté pouvant s'effectuer sur une double liaison ou sur un groupement hydroxyle de certaines huiles telles que l'huile de ricin faisant l'objet de plusieurs investigations qui ont permis de mettre en évidence la réactivité préférentielle de l'acide sulfurique sur les groupements hydroxylés par rapport aux doubles liaisons.

Pratiquement, la transformation des huiles choisies (la sulfonation et la sulfatation), a été réalisée dans les conditions de températures résumées dans le tableau 5.8

TABLEAU 5.8 : TEMPERATURES DE SULFATATION

Nature de l'huile	Température pendant l'introduction de l'acide (° C)	Température à la fin de la sulfatation (° C)
HUILE DE MORUE	20	28
HUILE DE BALEINE	25	32
HUILE DE LIN	25	38
HUILE DE RICIN	25	30
HUILE DE JOJOBA	25	30
HUILE DE LENTISQUE	25	38

III.3.2. Etude de l'influence de la quantité de l'agent sulfatant

Pour une température de départ qui est la température du corps gras, et pour un acide sulfurique de concentration connue, le taux de SO₃ combiné varie d'après la nature des huiles.

Car on peut observer un taux de SO₃ combiné qui augmente en fonction de la concentration non de la quantité de l'acide exemple l'huile de foie de morue, et un taux de SO₃ combiné qui augmente en fonction de la quantité pas de sa concentration, cas de l'huile de ricin, comme on peut le voir dans le tableau 5.3

Toutes fois La concentration de l'acide sulfurique utilisé, a une influence sensible sur le taux de SO₃ combiné au produit fini.

TABLEAU 5.9 : INFLUENCE DE LA QUANTITE ET DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SUR LA SULFATATION

Nature de l'huile	Température (C°)	Rapport massique acide / huile (%)	Concentration		
			92%	95%	98%
			SO ₃ Combiné %		
HUILE DE MORUE	18°C	15	-	-	3,2
		18	-	3	-
		20	2	-	-
HUILE DE BALEINE	18°C	15	3,2	-	-
		18	-	3,5	-
		22	-	-	4,2
HUILE DE LIN	18°C	15	-	-	3,6
		20	-	4,0	-
		25	1,8	-	-
HUILE DE RICIN	18°C	15	-	-	3,9
		20	-	3,8	-
		25	4,2	-	-
HUILE DE JOJOBA	18°C	15	-	-	3,6
		20	-	3,4	-
		25	4,2	-	-
HUILE DE LENTISQUE	18°C	15	3,4	-	-
		20	-	3,8	-
		25	-	-	4,5

III.3.3. Etude de l'influence de la durée de contact

La durée de la transformation des corps gras choisis, varie selon la quantité d'acide introduite par rapport au poids du corps gras.

TABLEAU 5.10 : TEMPS DE SULFATATION

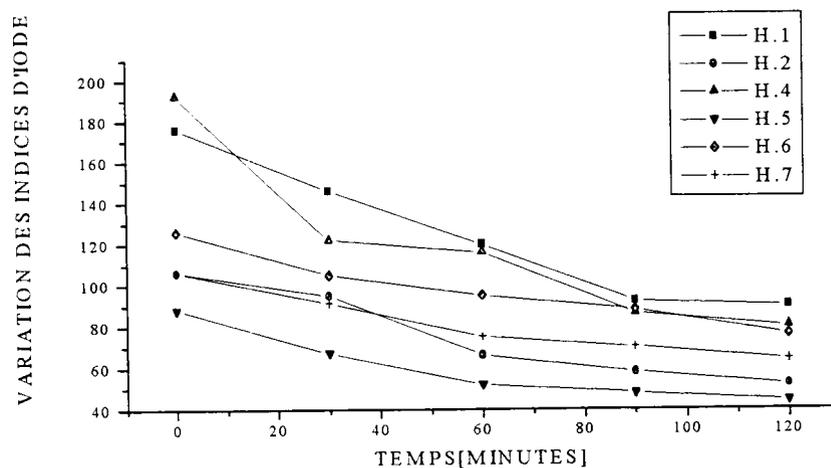
Nature de l'huile	Rapport massique(%) Acide / huile	Temps de sulfatation	
		Addition de l'acide	Total
HUILE DE MORUE	15	10'	1h
	20	12'	1h
	25	15'	1h30
	30	15'	1h30
HUILE DE BALEINE	15	10'	1h
	20	12'	1h
	25	15'	1h30
	30	15'	1h30
HUILE DE LIN	15	10'	1h
	20	12'	1h
	25	15'	1h30
	30	15'	1h30
HUILE DE RICIN	15	10'	1h
	20	12'	1h
	25	15'	1h30
	30	15'	1h30
HUILE DE JOJOBA	15	10'	1h
	20	12'	1h
	25	15'	1h30
	30	15'	1h30
HUILE DE LENTISQUE	15	10'	1h
	20	12'	1h
	25	15'	1h30
	30	15'	1h30

Il faut noter que plus les intervalles de temps sont courts plus la température augmente sensiblement au cours de l'addition de l'acide sulfurique, ceci due à la fixation subséquente du SO_3 combiné. Sachant que l'augmentation du temps de contact de l'acide sulfurique avec la matière grasse à sulfater, ne permet pas d'obtenir une sulfatation plus importante, de ce fait, on a intérêt de réduire au minimum le temps d'action de l'acide sur les corps gras, d'autant plus que la couleur des produits obtenus est nettement améliorée.

Le temps a été fixé entre une heure et une heure trente suite à l'étude de variation de l'indice d'iode. Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau 5.11

TABLEAU 5.11 : VARIATION DE L'INDICE D'IODE EN FONCTION DU TEMPS

Nature de l'huile	Indice d'iode Initial	Indice d'iode Après 30min	Indice d'iode Après 60min	Indice d'iode Après 90min	Indice d'iode Après 120min
HUILE DE MORUE	176	146	120	92	90
HUILE DE BALEINE	106	95	66	58	52
HUILE DE LIN	192	122	116	86	80
HUILE DE RICIN	88	67	52	48	44
HUILE DE JOJOBA	126	105	95	88	76
HUILE DE LENTISQUE	106	91	75	70	64



GRAPHE 5.1

VARIATION DES INDICES D'IODES EN FONCTION DU TEMPS

D'après graphe 5.1 on remarque qu'à partir de 90 minutes la variation devient de plus en plus faible, c'est pourquoi on s'intéresse spécialement à l'intervalle de 0 à 90 minutes qui représente l'intervalle d'introduction de l'agent sulfatant. Ainsi on fait varier le débit dans les réactions de sulfatation et sulfonation pour apprécier l'influence du temps de contact sur la synthèse voir tableau 5.11

III.4. INFLUENCE DE LA SULFATATION SUR LES CARACTÉRISTIQUES DES HUILES

La sulfatation et la sulfonation, modifient considérablement la structure des corps gras ainsi que leurs propriétés, cette modification de structure explique plusieurs phénomènes au cours de leur interaction avec le cuir. (tableau 5.12)

TABLEAU 5.12 : INFLUENCE DE LA SULFATATION SUR LES CARACTERISTIQUES DES HUILES

Nature de l'huile	% SO ₃ combine Matière grasse	Indice d'iode		Indice d'acide	
		Avant	Après	Avant	Après
HUILE DE MORUE	3,2	176	114	10	48
HUILE DE BALEINE	4,2	106	61	1,1	29
HUILE DE LIN	4,0	192	116	4,5	54
HUILE DE RICIN	6,0	88	44	10,2	56
HUILE DE JOJOBA	3,6	126	98	1,1	29
HUILE DE LENTISQUE	3,8	106	78	4,5	54

Les caractéristiques des huiles transformées varient selon les méthodes de transformation, ce qui les rend incomparables et exprime tout simplement un changement structurel dans les molécules du corps gras.

On remarque que les indices d'iode baissent sensiblement, ceci est due à la sulfatation, par contre, les indices d'acide augmentent sensiblement suite à une combinaison d'une partie de l'acide sulfurique à la matière grasse.

La bonne conduite des étapes de transformation influe sur la teneur en SO₃ combiné final, inférieure à celle juste après sulfatation, ceci expliqué par une perte en SO₃ combiné au cours de la neutralisation.

Le produit final (sulfaté et neutralisé) contient entre 12 à 18 % d'eau, puis l'huile est homogénéisée et neutralisée à pH : 6,7 à 7 (ou plus), on l'ajuste alors à la concentration désirée (entre 70 et 72 % de matières grasses) et c'est cette concentration qui est définie comme concentration commerciale dite de 100%.

L'aspect final des huiles sulfatées est résumé dans le tableau 5.13

TABLEAU 5.13 : ASPECT ET COULEUR DES HUILES SULFATEES

Nature de l'huile sulfatée	pH	Aspect	Couleur
HUILE DE MORRUE	6,5	liquide huileux/visqueux	Jaune Pâle
	7,0	liquide huileux transparent	Miel
HUILE DE BALEINE	6,5	liquide huileux /visqueux	Jaune Pâle
	7,0	liquide huileux	Brune
HUILE DE LIN	7,0	liquide huileux	Jaune Pâle
	8,0	liquide huileux	Brune Foncée
HUILE DE RICIN	7,0	liquide non visqueux	Brune
	8,5	liquide non visqueux	Brune Foncée
HUILE DE JOJOBA	7,5	liquide visqueux / transparent	Jaune Pâle
	8,0	liquide huileux	Brune claire
HUILE DE LENTISQUE	7,0	liquide non visqueux	Jaune Pâle
	8,5	liquide huileux	Brune Foncée

La couleur dépend surtout de l'origine des corps gras et de la neutralisation, selon la méthode que nous avons utilisée.

On a remarqué que plus l'agent neutralisant est concentré plus la couleur de l'huile finale sera foncée, autrement dit, l'acidité favorise une couleur jaunâtre et la basicité favorise une couleur brunâtre.

Le but essentiel de la sulfonation et de la sulfatation est de diminuer la tension superficielle lors de la préparation des émulsions. La teneur en SO_3 combiné influe sur la tension superficielle des émulsions, comme on peut le constater dans le tableau 5.13. Nous avons préparé des émulsions à 10% des produits sulfatés chacun selon sa nature.

TABLEAU 5.14 : TENSION SUPERFICIELLE DES HUILES SULFATEES

Nature de l'huile sulfatée	PH	Taux SO_3 combiné %	Tension superficielle Dyne/cm ²
HUILE DE MORUE	6,5	2,8	46,5
	7,0	3,2	44,6
HUILE DE BALEINE	6,5	3,2	43,0
	7,0	4,2	41,2
HUILE DE LIN	7,0	3,8	36,2
	8,0	4,2	33,8
HUILE DE RICIN	7,0	3,8	35,8
	8,5	4,2	35,2
HUILE DE JOJOBA	7,5	3,5	31,6
	8,0	4,0	40,7
HUILE DE LENTISQUE	7,0	3,8	38,0
	8,5	4,2	41,2

Il faut noter que la tension superficielle est mesurée par un tensiomètre **LECOMTE DE NOUY** dont la théorie est décrite dans le chapitre I de la partie théorique.

Ceci nous permet d'orienter notre choix des huiles sulfatées pour la préparation de nos formulations, citées dans le tableau 5.15

TABLEAU 5.15 : CHOIX DES HUILES SULFATEES

Nature de l'huile sulfatée	pH	% SO ₃ combiné
HUILE DE MORUE	7	3,2
HUILE DE BALEINE	6,5	3,2
HUILE DE LIN	7	3,8
HUILE DE RICIN	8	4,2
HUILE DE JOJOBA	5,5	4,0
HUILE DE LENTISQUE	8	4,2

IV. ETUDE DE REPRODUCTIBILITE DE LA SYNTHESE

Afin de vérifier la reproductibilité de la synthèse, il est judicieux d'étudier les paramètres qui influent sur le procédé de synthèse, en se basant sur les méthodes statistiques. Comme fonction d'optimisation il a été retenu le taux de sulfatation (SO_3 combiné) comme rendement final (Y). Les facteurs qui influent sur ce procédé sont la température (X_1), le rapport massique (H_2SO_4 / huile) (X_2) et le temps (X_3). Les paramètres du procédé sont des variables indépendantes, leurs intervalles de variation sont portés dans le tableau 5.16

TABLEAU 5.16 : INTERVALLES DES PARAMETRES DE VARIATION

Facteurs	Niveau de variation					Intervalle de variation
	-1.6882	-1	0	+1	+1.6882	
X_1 (c°)	10	15	22.5	30	25	7.5
X_2 (%)	24	28	33	38	44	5
X_3 (min)	56	60	65	70	74	5

Préalablement on a établi cette étude selon le plan du premier ordre, en utilisant la méthode de planification des expériences.

Cette méthode nous permet de réduire au maximum le nombre d'essais et mettre en évidence la valeur optimale de la fonction recherchée [22]

Pour cela, nos expériences se sont basées selon le plan 2^k ou (expérience factorielle complète)[23], où l'on conduit les expériences sur deux niveaux. On réalise pour chaque expérience toutes les combinaisons de K facteurs.

Pour évoluer sur le plan à deux niveaux, nous devons varier nos coordonnées et passer à des coordonnées sans dimensions.

Pour une localisation beaucoup plus exacte des extremums on effectue cette étude selon le plan rotatable du deuxième ordre (2°) proposé par Box et Hunter [24]

Pour que le plan de composition soit rotatable, on choisit la valeur de α le bras de l'étoile à partir de la condition suivante $\alpha = 2^{k/4}$.

Le nombre total des expériences dans la matrice du plan de composition est

$$N = 2^k + 2K + n_0 \quad (5.1)$$

Les valeurs codées sont calculées comme suit: $x_1 = (X_1 - 22.5) / 7.5$; $x_2 = (X_2 - 33) / 5$; $x_3 = (X_3 - 65) / 5$; Nous avons un nombre d'essais total (N=20) dont 06 essais répétitifs au centre ($n_0=6$), 08 essais de base ($n_n=8$) et 06 essais aux alentours ($n_\alpha=6$).

La matrice de planification est résumée dans le tableau 5.17

Nous avons un nombre d'essais total ($N=20$) dont 06 essais répétitifs au centre ($n_0=6$), 08 essais de base ($n_n=8$) et 06 essais aux alentours ($n_a=6$).

La matrice de planification est résumée dans le tableau 5.17

MATRICE DE PLANIFICATION:

Tableau 5.17

N°	X ₁	X ₂	X ₃	Y _u	X ₁ Y _u	X ₂ Y _u	X ₃ Y _u	X ₁ ² Y _u	X ₂ ² Y _u	X ₃ ² Y _u	X ₁ X ₂ Y _u	X ₁ X ₃ Y _u	X ₂ X ₃ Y _u	Y _{eu}	Y _u -Y _{eu}	(Y _u -Y _{eu}) ²
1	-	-	-	3.2	-3.2	-3.2	-3.2	3.2	3.2	3.2	+3.2	+3.2	+3.2	3.9016	-0.7016	0.4922
2	+	-	-	3.0	+3.0	-3.0	-3.0	3.0	3.0	3.0	-3.0	-3.0	+3.0	3.3629	-0.3629	0.1317
3	-	+	-	3.1	-3.1	+3.1	-3.1	3.1	3.1	3.1	-3.1	+3.1	-3.1	2.8259	0.2741	0.0751
4	+	+	-	2.0	+2.0	+2.0	-2.0	2.0	2.0	2.0	+2.0	-2.0	-2.0	2.2823	-0.2823	0.0797
5	-	-	+	3.2	-3.2	-3.2	+3.2	3.2	3.2	3.2	+3.2	-3.2	-3.2	3.1863	0.0137	0.0019
6	+	-	+	3.2	+3.2	-3.2	+3.2	3.2	3.2	3.2	-3.2	+3.2	-3.2	3.8469	-0.6469	0.4185
7	-	+	+	3.5	-3.5	+3.5	+3.5	3.5	3.5	3.5	-3.5	-3.5	+3.5	3.2057	0.2943	0.0866
8	+	+	+	4.2	+4.2	+4.2	+4.2	4.2	4.2	4.2	+4.2	+4.2	+4.2	3.7663	0.4337	0.1881
9	-1.68	0	0	3.6	-6.048	0	0	10.161	0	0	0	0	0	3.7057	-0.1057	0.0112
10	+1.68	0	0	4.0	+6.720	0	0	11.290	0	0	0	0	0	3.6078	0.3922	0.1538
11	0	-1.68	0	4.1	0	-6.888	0	0	11.572	0	0	0	0	3.1981	0.9019	0.8134
12	0	+1.68	0	1.8	0	+3.024	0	0	5.080	0	0	0	0	2.3067	-0.5067	0.2567
13	0	0	-1.68	3.9	0	0	-6.552	0	0	11.007	0	0	0	3.3260	0.5740	0.3295
14	0	0	+1.68	3.8	0	0	+6.384	0	0	10.725	0	0	0	3.9711	-0.1711	0.0293
15	0	0	0	4.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7146	0.4854	0.2356
16	0	0	0	3.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7146	-0.5146	0.2648
17	0	0	0	3.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7146	-0.1146	0.0131
18	0	0	0	3.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7146	-0.3146	0.0990
19	0	0	0	4.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7146	0.4854	0.2356
20	0	0	0	3.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7146	0.0854	0.0073
Σ	-	-	-	68.8	0.072	-3.624	+2.632	46.851	42.052	47.132	-0.2	2.0	2.4	-	-	4.00037

les sommes des termes du tableau 4.2 sont récapitulées ci-après :

$$\sum_{u=1}^N \bar{Y}_u = 68.80$$

$$\sum_{U=1}^N X_{1u} \times \bar{Y}_u = 0.072$$

$$\sum_{u=1}^N X_{1u}^2 \times \bar{Y}_u = 46.851$$

$$\sum_{u=1}^N X_{1u} X_{2u} \times \bar{Y}_u = -0.2$$

$$\sum_{n=1}^N X_{2u} \times \bar{Y}_u = -3.624$$

$$\sum_{u=1}^N X_{2u}^2 \times \bar{Y}_u = 42.052$$

$$\sum_{u=1}^N X_{2u} X_{3u} \times \bar{Y}_u = 2.4$$

$$\sum_{u=1}^N X_{3u} \times \bar{Y}_u = 2.632$$

$$\sum_{u=1}^N X_{3u}^2 \times \bar{Y}_u = 47.137$$

$$\sum_{u=1}^N X_{1u} X_{3u} \times \bar{Y}_u = 2.0$$

En utilisant les données du tableau .01 les coefficients du modèle mathématique seront :

$$b_0 = a_1 \sum \bar{Y}_u - a_2 \sum \sum X_{iu}^2 \times \bar{Y}_u \quad (5.2)$$

$$b_i = a_3 \sum X_{iu} \times \bar{Y}_u \quad (5.3)$$

$$b_{ij} = a_4 \sum X_{iu} X_{ju} \times \bar{Y}_u \quad (5.4)$$

$$b_{ii} = a_5 \sum X_{iu}^2 \times \bar{Y}_u + a_6 \sum \sum X_{iu}^2 \times \bar{Y}_u - a_2 \sum \bar{Y}_u \quad (5.5)$$

la forme de l'équation du polynôme du second degré à trois facteurs est la suivante :

$$Y_{CU} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{23} X_2 X_3 + b_{13} X_1 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 \quad (5.6)$$

Détermination des coefficients de régression :

$$a_1 = 0.1663, \quad a_2 = 0.0568, \quad a_3 = 0.0732, \quad a_4 = 0.1250, \quad a_5 = 0.0625$$

$$a_6 = 0.0069, \quad a_7 = 0.0568.$$

donc :

$$b_1 = 0.0732 \times (0.0732) = 0.0053$$

$$b_2 = 0.0732 \times (-3.6240) = -0.2653$$

$$b_3 = 0.0732 \times (2.6320) = 0.1927$$

$$b_{12} = 0.125 \times (-0.2) = -0.025$$

$$b_{13} = 0.125 \times (2.4) = 0.30$$

$$b_{23} = 0.125 \times (2.0) = 0.25$$

$$b_{11} = 0.0625 \times 46.851 + 0.0069 \times 136.035 - 0.0568 \times 68.8 = -0.0410$$

$$b_{22} = 0.0625 \times 42.052 + 0.0069 \times 136.035 - 0.0568 \times 68.8 = -0.3409$$

$$b_{33} = 0.0625 \times 47.132 + 0.0069 \times 136.035 - 0.0568 \times 68.8 = -0.0234$$

$$b_0 = 0.1663 \times 68.8 - 0.0568 (46.851 + 42.052 + 47.132) = 3.7146$$

Le modèle sera :

$$Y_{uc} = 3.7146 + 0.05053 x_1 - 0.2653x_2 + 0.1927x_3 - 0.025x_1x_2 + 0.30 x_1x_3 \\ + 0.25 x_2x_3 - 0.0410 x_1^2 - 0.3409x_2^2 - 0.0234 x_3^2$$

Vérification de l'adéquation de l'équation par le critère de Fischer:

Si $F_c < F_T$, l'équation de la régression est adéquate .

F_T est donné en fonction des deux degrés de liberté $\ll f_1 \gg$ et $\ll f_2 \gg$:

$$f_1 = N - \lambda - (n_0 - 1) ; \quad \lambda = (K + 2) (K + 1) / 2 ; \quad f_2 = n_0 - 1.$$

$$\Rightarrow f_1 = 20 - 10 - 5 = 5 ;$$

$$\Rightarrow f_2 = 6 - 1 = 5 ;$$

$$\Rightarrow \lambda = (3 + 2) (3 + 1) / 2 = 10$$

$$F_{T[5, 5, p=0.95]} = 5.05$$

$$F_c = S^2_{ad} / S^2 \{ \bar{Y} \} ; \quad (5.7)$$

Les essais se répètent uniquement au centre de l'expérience , les formules utilisées sont :

$$S^2_{ad} = \frac{\sum_1^N (\bar{y}_u - y_{uc})^2 - \sum_1^{n_0} (\bar{y}_u - y_0)^2}{N - \lambda - (n_0 - 1)} \quad (5.8)$$

$$S^2 \{ y \} = \frac{\sum_1^N \sum_1^n (\bar{y}_u - \bar{y}_c)^2}{N - (n_0 - 1)} \quad (5.9)$$

$$\sum_1^N \sum_1^n (\bar{Y}_u - Y_{uc}) = 0.8554$$

$$S^2 \{ \bar{Y} \} = \sum_1^N \sum_1^n (\bar{Y}_u - Y_{uc})^2 / (N_0 - 1) \quad (5.10)$$

$$S^2 \{ \bar{Y} \} = S^2 \{ Y \} / 2 = 0.8554 / 5 = 0.17108 = 0.1711$$

$$S^2_{ad} = \frac{\sum_1^N (\bar{y}_u - y_{uc})^2 - \sum_1^{n_0} (\bar{y}_u - y_0)^2}{N - \lambda - (n_0 - 1)} = \frac{4.00037 - 0.8554}{5} = 0.628994 = 0.629$$

$$F_c = S^2_{ad} / S^2 \{ \bar{Y} \} = 0.628994 / 0.17108 = 3.6766 = 3.677 ;$$

$$F_c = 3.677$$

$F_c = 3.677 < F_T = 5.05 \Rightarrow$ L'équation de régression est adéquate et reproductible à une probabilité de 95 %

Vérification de l'importance des coefficients de régression:

on utilise les formules suivantes :

$$S^2 \{ b_0 \} = a_8 S^2 \{ \bar{Y} \} \quad (5.11)$$

$$S^2 \{ b_i \} = a_9 S^2 \{ \bar{Y} \} \quad (5.12)$$

$$S^2 \{ b_{ii} \} = a_{10} S^2 \{ \bar{Y} \} \quad (5.13)$$

$$S^2 \{ b_{ij} \} = a_{11} S^2 \{ \bar{Y} \} \quad (5.14)$$

$$S^2 \{ b_0 \} = 0.1663 \times 0.1711 = 0.02845 \Rightarrow S \{ b_0 \} = 0.1687$$

$$S^2 \{ b_i \} = 0.0732 \times 0.1711 = 0.01252 \Rightarrow S \{ b_i \} = 0.1119$$

$$S^2 \{ b_{ii} \} = 0.0694 \times 0.1711 = 0.01187 \Rightarrow S \{ b_{ii} \} = 0.1089$$

$$S^2 \{ b_{ij} \} = 0.1250 \times 0.1711 = 0.02138 \Rightarrow S \{ b_{ij} \} = 0.1462$$

A l'aide des formules des erreurs on détermine l'importance des coefficients

$$\Delta b_0 = \pm 2.S \{ b_0 \}$$

$$\Delta b_i = \pm 2.S \{ b_i \}$$

$$\Delta b_{ii} = \pm 2.S \{ b_{ii} \}$$

$$\Delta b_{ij} = \pm 2.S \{ b_{ij} \}$$

Et si $|\Delta| < |b| \rightarrow$ Le coefficient est Significatif.

$$2.S \{ b_0 \} = 0.1687 \times 2 = 0.3374$$

$$2.S \{ b_i \} = 0.1119 \times 2 = 0.2238$$

$$2.S \{ b_{ii} \} = 0.1089 \times 2 = 0.2178$$

$$2.S \{ b_{ij} \} = 0.1462 \times 2 = 0.2924$$

$b_0 >$	$2.S \{ b_0 \}$:	$3.7146 >$	0.3374	\implies	Coefficient significatif.
$b_1 <$	$2.S \{ b_i \}$:	$0.0053 <$	0.2238	\implies	Coefficient non significatif.
$b_2 >$	$2.S \{ b_i \}$:	$0.2653 >$	0.2238	\implies	Coefficient significatif.
$b_3 <$	$2.S \{ b_i \}$:	$0.1927 <$	0.2238	\implies	Coefficient non significatif.
$b_{11} <$	$2.S \{ b_{ii} \}$:	$0.0410 <$	0.2178	\implies	Coefficient non significatif.
$b_{22} >$	$2.S \{ b_{ii} \}$:	$0.3409 >$	0.2178	\implies	Coefficient significatif.
$b_{33} <$	$2.S \{ b_{ii} \}$:	$0.0234 <$	0.2178	\implies	Coefficient non significatif.

$b_{12} < 2 \cdot S\{b_{ij}\}$:	$0.0250 < 0.2924$	\implies	Coefficient non significatif.
$b_{13} > 2 \cdot S\{b_{ij}\}$:	$0.3000 > 0.2924$	\implies	Coefficient significatif.
$b_{23} < 2 \cdot S\{b_{ij}\}$:	$0.2500 < 0.2924$	\implies	Coefficient non significatif.

Donc notre equation de régression aura la forme finale suivante :

$$Y_{cu} = 3.7146 - 0.2653 x_2 + 0.3000 x_1 x_3 - 0.3409 x_2^2$$

cette étude statistique nous a permis de déterminer la corrélation entre les différents paramètres qui influent sur la synthèse, leur degré de liberté et leur importance, tout cela sous forme mathématique. A partir de laquelle on a pu déduire que:

-Les trois paramètres étudiés au cours de la synthèse (température, rapport massique, temps) sont importants mais ayant un degré de signification (importance) différent.

-La synthèse est reproductible à une probabilité de 95%.

V. PREPARATION DES FORMULATIONS DE NOURRITURES

Dans la mise au point des formulations de nourriture les plus courantes, les proportions des matières sulfatées et d'huiles vierges sont variables. Les pourcentages de produits sulfatés sont souvent dictés par le degré de sulfatation du produit sulfaté employé ce degré de sulfatation étant le critère le plus important du pouvoir émulsifiant du produit considéré. La stabilité de leur émulsion est donc le facteur orientant le choix des formulations à appliquer.

TABLEAU 5.18 : STABILITE DES EMULTIONS DE MELANGES D'HUILES SULFATEES ET D'HUILES VIERGES

Huile sulfatée %		Huile vierge %	Stabilité des émulsions [min]	
80	%SO ₂	20	pH=7	pH=4
HUILE DE MORUE	2,8	huile de lin	120'	15'
		huile de baleine	165'	50'
		huile de lentisque	190'	10'
		huile de jojoba	60'	08'
		huile de ricin	60'	12'
HUILE DE BALEINE	3,2	huile de morue	40'	10'
		huile de lin	85'	12'
		huile de lentisque	40'	15'
		huile de jojoba	35'	12'
		huile de ricin	38'	10'
HUILE DE LIN	4,2	huile de morue	180'	10'
		huile de baleine	125'	08'
		huile de lentisque	90'	15'
		huile de jojoba	80'	12"
		huile de ricin	35'	10'
HUILE DE RICIN	3,8	huile de morue	220'	05'
		huile de lin	110'	12'
		huile de lentisque	90'	18'
		huile de jojoba	85'	12'
		huile de baleine	120'	15'
HUILE DE LENTISQUE	4,0	huile de morue	180'	06'
		huile de lin	145'	12'
		huile de baleine	120'	10'
		huile de jojoba	60'	10'
		huile de ricin	30'	08
HUILE DE JOJOBA	4,2	huile de morue	180'	12'
		huile de lin	65'	18'
		huile de lentisque	75'	10'
		huile de baleine	220'	08'
		huile de ricin	45'	10'

TABLEAU 5.19 : FORMULATIONS DE NOURRITURE PROPOSEES

Formulation	Huile sulfatée [%]	Huile vierge [%]
1	huile de morue :80	huile de morue : 20
2	huile de morue :80	huile de lentisque: 20
3	huile de morue :80	huile de baleine : 20
4	huile de baleine:80	huile de morue : 20
5	huile de ricin :80	huile de morue : 10 huile de lin : 10
6	huile de lin :80	huile de morue : 10 huile de jojoba : 10

TABLEAU 5.20 : TENUE ET ASPECT DES FORMULATIONS PROPOSEES MISES EN EMULSION

Formulations	Mise en émulsion	Aspect	Tenue
1	eau dans huile	Laiteux	Stable
	huile dans eau	Laiteux	Stable
2	eau dans huile	Laiteux	remontée crémeuse
	huile dans eau	Laiteux	Stable
3	eau dans huile	Opaque	légère remontée crémeuse
	huile dans eau	Laiteux	Stable
4	eau dans huile	Laiteux	Instable
	huile dans eau	Laiteux blanc	Instable
5	eau dans huile	Opaque	remontée huileuse
	huile dans eau	Laiteux jaune	remontée crémeuse
6	eau dans huile	Laiteux	Stable
	huile dans eau	Laiteux	Stable

D'après les résultats obtenus dans le tableau (5.19), les formulations les plus stables sont récapitulées dans le tableau(5.20)

TABLEAU 5.21 : FORMULATIONS SELECTIONNEES POUR LES TESTS PRATIQUES

N° formulation	huile sulfonée	Huile vierge
1	morue	Lin
2	morue	Lentisque
3	lin	Baleine
4	jojoba	Baleine
5	lentisque	Morue
6	ricin	Morue

VI. APPLICATION PRATIQUE DES PRODUITS SYNTHETISES

VI.1. PRÉPARATION DES PEAUX

L'un de nos objectifs fixés au départ est de pouvoir synthétiser des produits auxiliaires aptes à substituer ceux importés spécifiques à l'opération de nourriture c'est pourquoi il nous est impératif d'appliquer nos formulations proposées à un niveau semi-industriel .

A partir de nos tests pilotes on peut juger l'efficacité de ces derniers et surtout de pouvoir apprécier leurs effets et leur conformité. Pour ce, nous nous proposons de respecter la chaîne de production et de la transformation des peaux brutes en cuir, en substituant seulement la nourriture utilisée au niveau de la tannerie avec nos produits synthétisés.

Il faut noter qu'au niveau de la tannerie de Rouiba "TMEG" 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 suivantes énumérées dans leur ordre chronologique avec l'indication de leurs buts respectifs:

- **REVERDISSAGE (TREMPE)**

But: Rendre à la peau son gonflement naturel et la débarrasser des souillures, des protéines solubles et des agents de conservation.

- **EPILAGE PELANAGE**

But: Élimination du poil ou de la laine et de l'épiderme. Permet également un relâchement de la texture fibreuse collagénique et saponification partielle des graisses naturelles (ouverture de la peau), libération des groupes actifs pour le tannage.

- **DECHAULAGE**

But: Élimination des quantités de chaux incorporées mécaniquement, absorbées par capillarité et fixées chimiquement au cours du pelanage par transformation en sels facilement solubles .

- **CONFITAGE**

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

- **DEGRAISSAGE**

But: Élimination des graisses naturelles des peaux brutes à l'aide de solvants et détergents spécifiques. Peut s'effectuer soit sur peaux en tripe, soit sur cuirs humides de tannage végétal - synthétique soit sur les cuirs humides de tannage au chrome.

- **PICKLAGE**

But: Acidifier les peaux en tripe 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**

But: Obtenir une stabilisation irréversible de la substance peau qui est portée à se putréfier.

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

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

- **NEUTRALISATION**

But: Élimination des acides libres présents dans le cuir de tannage minéral ou qui se font former en cours du stockage.

- **NOURRITURE**

But: Les éléments fibreux déshydratés par le tannage vont être recouverts d'une couche de graisse pour donner au cuir par une sorte d'effet lubrifiant sa souplesse 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**

But: Permet de donner une coloration en utilisant des teintures et des colorants spécifiques.

- **SECHAGE**

But: Permet d'éliminer l'eau afin de préparer le cuir aux opérations de finissage.

- **FINISSAGE**

But: Mettre en 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 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.)

VI.2. APPLICATION DES FORMULATIONS SELECTIONNEES

On applique nos formulations à des peaux sur bleu (tannées) triées au niveau de la chaîne de fabrication du deuxième choix local.

Les conditions opératoires sont:

- Bain court,
- Concentration de 08%,
- Température de 60°C,
- Durée une heure de foulonnage.

On prépare des préémulsions huile dans eau à 40°C après 10 minutes de foulonnage. On les fait introduire par entonnoir et on laisse tourner le foulon pendant 50 minutes.

Une fois les peaux nourries on leur fait subir l'ensemble des opérations suivantes:

- Dégraissage, teinture puis les opérations de finissage.

Les échantillons ainsi obtenus seront analysés afin de faire une sélection finale des formulations aptes de substituer les produits auxiliaires importés.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 5.22

TABLEAU 5.22 : PROPRIETES PHYSICO-MECANQUES DES ECHANTILLONS TRAITES

Formulations	Essai Traction (daN/cm ²)	Essai Déchirure (da N/cm)	Toucher
1	2.4	2.5	soyeux et agréable
2	2.6	2.0	plein et flexible
3	1.5	1.6	creux et doux
4	0.9	1.3	cartonné
5	2.5	2.6	agréable
6	1.3	1.4	très souple et léger

Ainsi les formulations à tester à différentes concentrations sont récapitulées dans le tableau 5.23

TABLEAU 5.23 : FORMULATIONS RETENUES POUR LES TESTS FINAUX

Formulations	Nature des Formulations
1	80% huile de morue sulfatée, 20% huile de morue vierge.
2	80% huile de morue sulfatée, 20% huile de lentisque vierge.
5	80% huile de ricin sulfatée, 10% huile de morue vierge, 10% huile de lin vierge

Remarque

L'échantillon 1: traité par la formulation 1 (formule 01);

L'échantillon 2: traité par la formulation 2 (formule 01);

L'échantillon 3: traité par la formulation 5 (formule 01).

VII. CONTROLE DE LA QUALITE DES PRODUITS FINIS

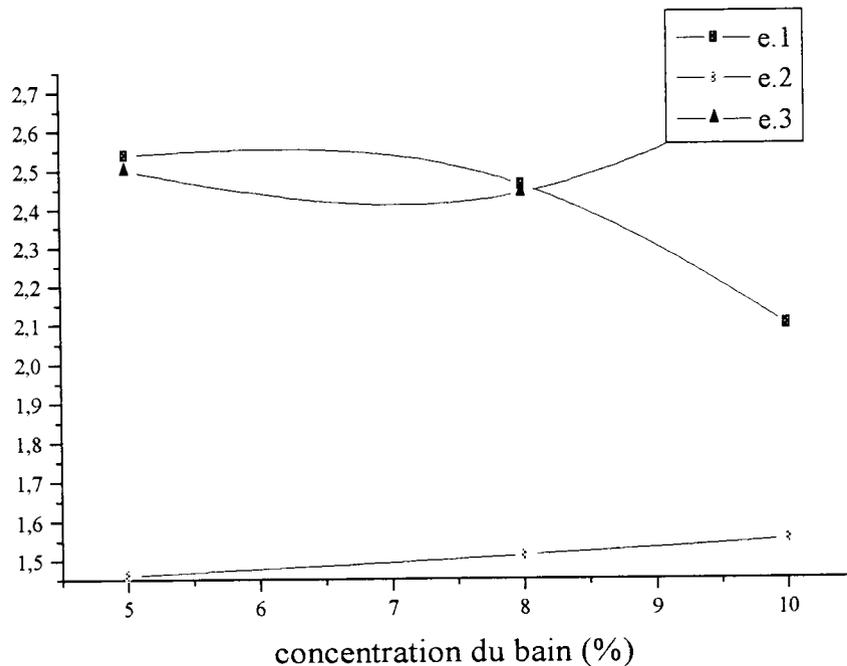
Afin d'apprécier la qualité des produits réalisés (essais pilotes), on les contrôle par d'une série d'essais physico-mecaniques et chimiques.

VII.1. TESTS PHYSICO-MÉCANIQUES

VII.1.1. Essai de traction

TABLEAU 5.24 : ESSAI DE TRACTION

N° echantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme daN/cm ²
1	5	2.54	2
	8	2.46	2
	10	2.10	2
2	5	1.46	2
	8	1.51	2
	10	1.55	2
3	5	2.50	2
	8	2.44	2
	10	2.70	2



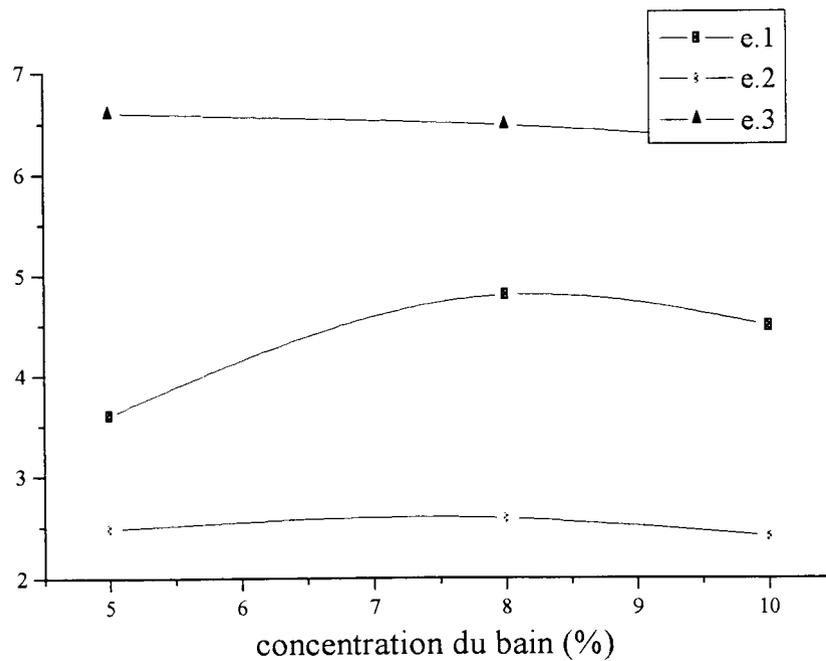
GRAPHE 5.2

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE A LA TRACTION

VII.1.2. Essai de point de couture

TABLEAU 5.25 : ESSAI DE POINT DE COUTURE

N° échantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme da N/cm
1	5	3.60	6
	8	4.80	6
	10	4.48	6
2	5	2.48	6
	8	2.58	6
	10	2.40	6
3	5	6.60	6
	8	6.47	6
	10	6.31	6



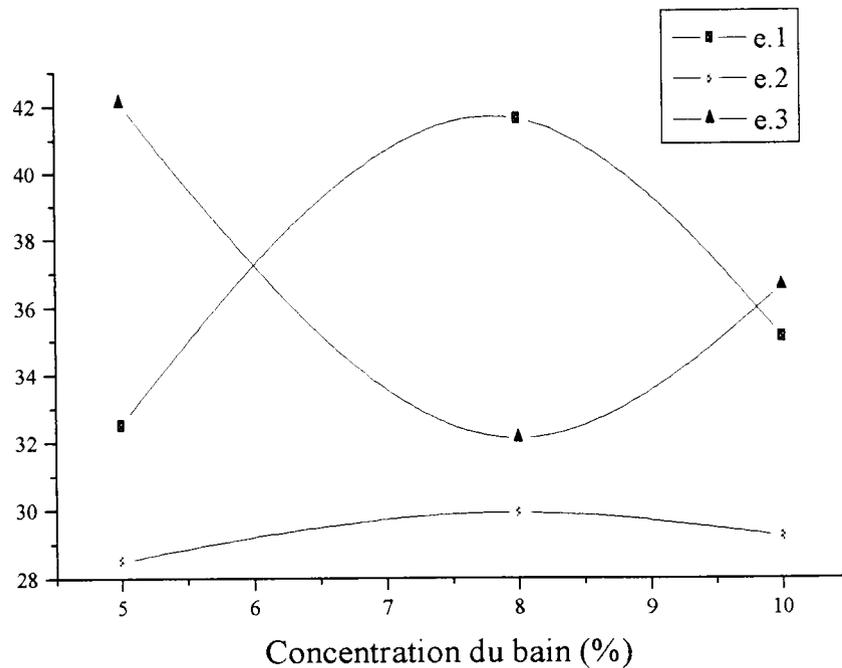
GRAPHE 5.3

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE
AUX POINTS DE COUTURE

VII.1.3. Essai de la résistance à l'allongement

TABLEAU 5.26 : ESSAI DE LA RESISTANCE A L'ALLONGEMENT

N° échantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme %
1	5	32.5	30-60
	8	41.6	30-60
	10	35.1	30-60
2	5	28.5	30-60
	8	29.9	30-60
	10	29.2	30-60
3	5	42.1	30-60
	8	32.1	30-60
	10	36.6	30-60



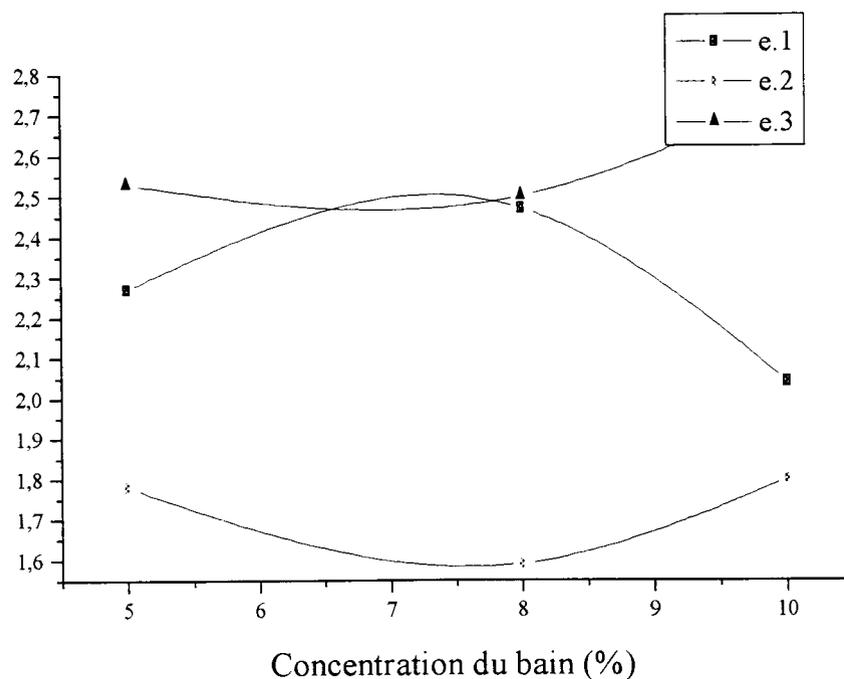
GRAPHE 5.4

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE AUX ALLONGEMENTS

VII.1.4. Essai de la résistance à la déchirure

TABLEAU 2.27 : ESSAI DE LA RESISTANCE A LA DECHIRURE

N° échantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme da N/cm
1	5	2.27	2
	8	2.47	2
	10	2.04	2
2	5	1.78	2
	8	1.59	2
	10	1.80	2
3	5	2.53	2
	8	2.50	2
	10	2.74	2



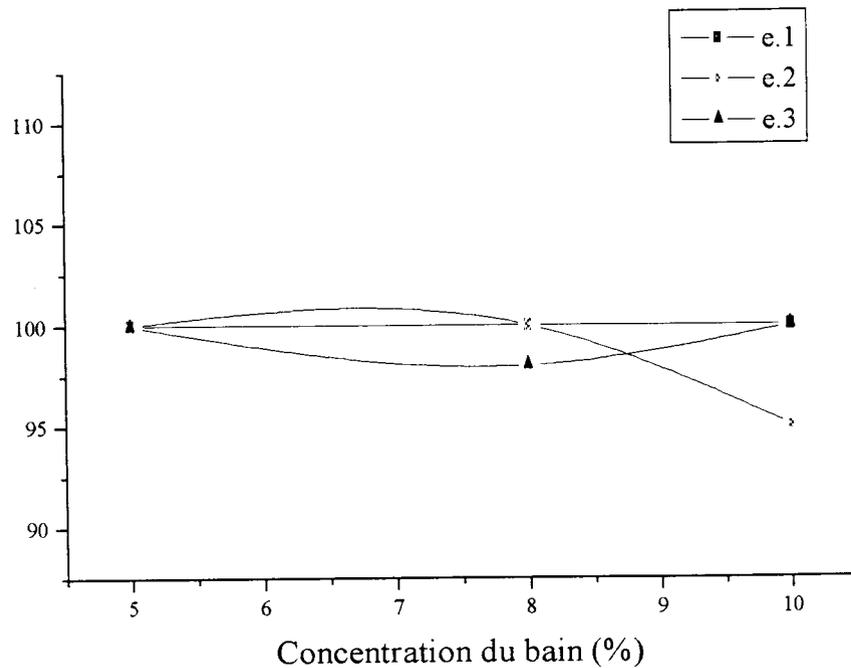
GRAPHE 5.5

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE A LA DECHIRURE

VII.1.5. Essai de la résistance aux frottements à sec

TABLEAU 5.28 : ESSAI DE LA RESISTANCE AUX FROTEMENTS A SEC

N° échantillon	concentration (%) du bain	resultats	norme cycles
1	5	100	100
	8	100	100
	10	100	100
2	5	100	100
	8	100	100
	10	95	100
3	5	100	100
	8	98	100
	10	100	100



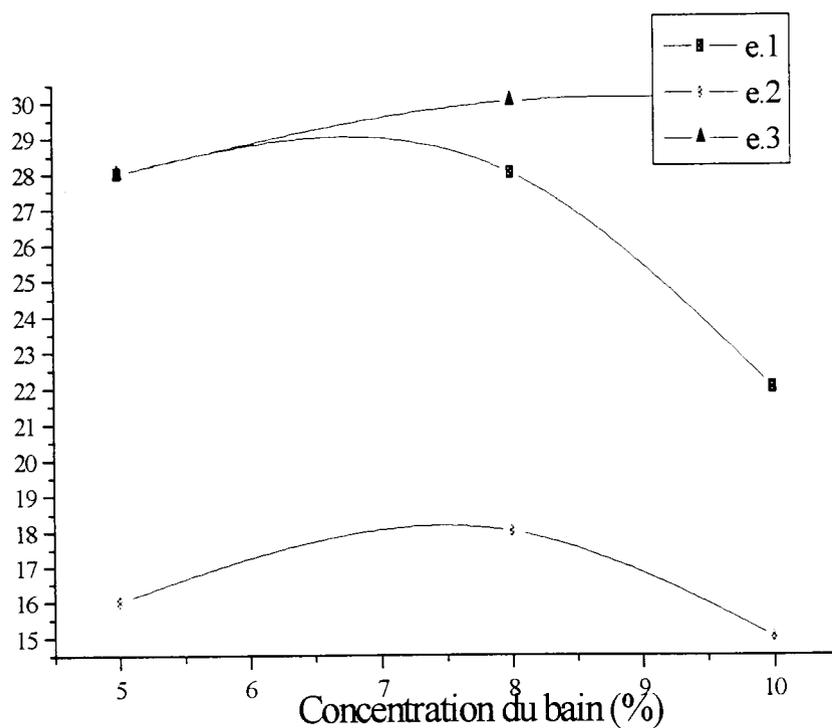
GRAPHE 5.6

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE AUX FROTEMENTS A SEC

VII.1.6. Essai de la résistance aux frottements humides

TABLEAU 5.29 : ESSAI DE LA RESISTANCE AUX FROTTEMENTS HUMIDES

N° échantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme cycles
1	5	28	30
	8	28	30
	10	22	30
2	5	16	30
	8	18	30
	10	15	30
3	5	28	30
	8	30	30
	10	30	30



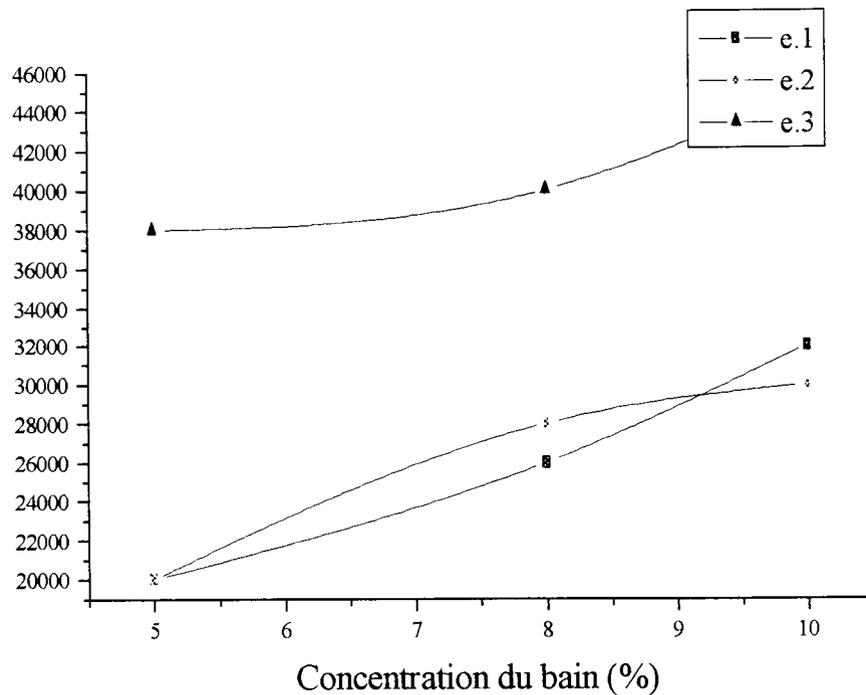
GRAPHE 5.7

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE AUX FROTTEMENTS HUMIDES

VII.1.7. Essai de la résistance à la flexion (humide)

TABLEAU 5.30 : ESSAI DE LA RESISTANCE A LA FLEXION (HUMIDE)

N° echantillon	concentration (%) du bain	resultats	norme cycles
1	5	>20000	>20000
	8	>20000	>20000
	10	>20000	>20000
2	5	>20000	>20000
	8	>20000	>20000
	10	>20000	>20000
3	5	>20000	>20000
	8	>20000	>20000
	10	>20000	>20000



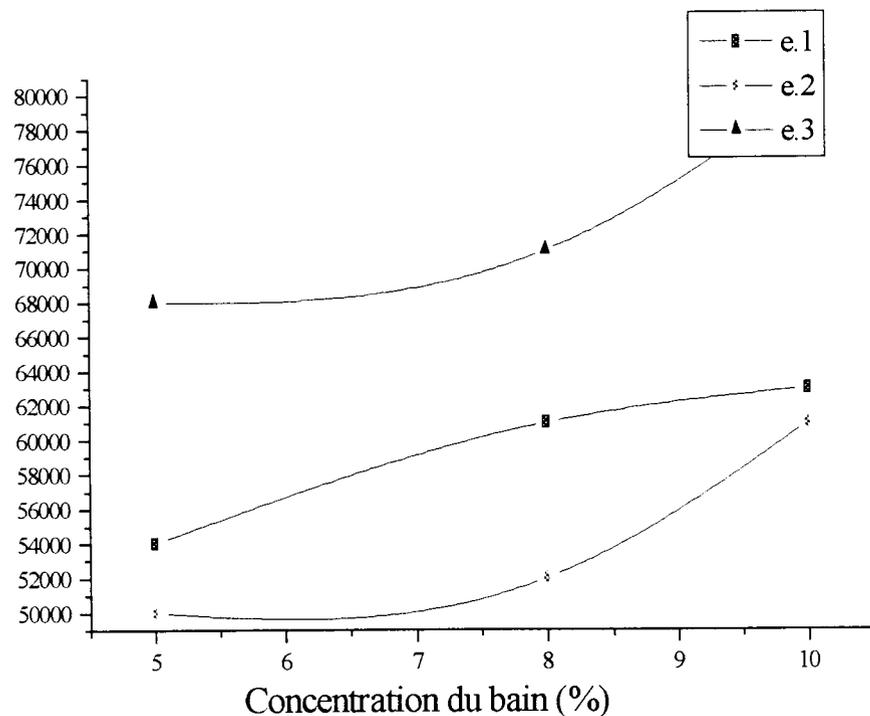
GRAPHE 5.8

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE AUX FLEXIONS HUMIDES

VII.1.8. Essai de la résistance à la flexion (à sec)

TABLEAU 5.31 : ESSAI DE LA RESISTANCE A LA FLEXION (A SEC)

N° échantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme cycles
1	05	>50000	>50000
	08	>50000	>50000
	10	>50000	>50000
2	05	>50000	>50000
	08	>50000	>50000
	10	>50000	>50000
3	05	>50000	>50000
	08	>50000	>50000
	10	>50000	>50000



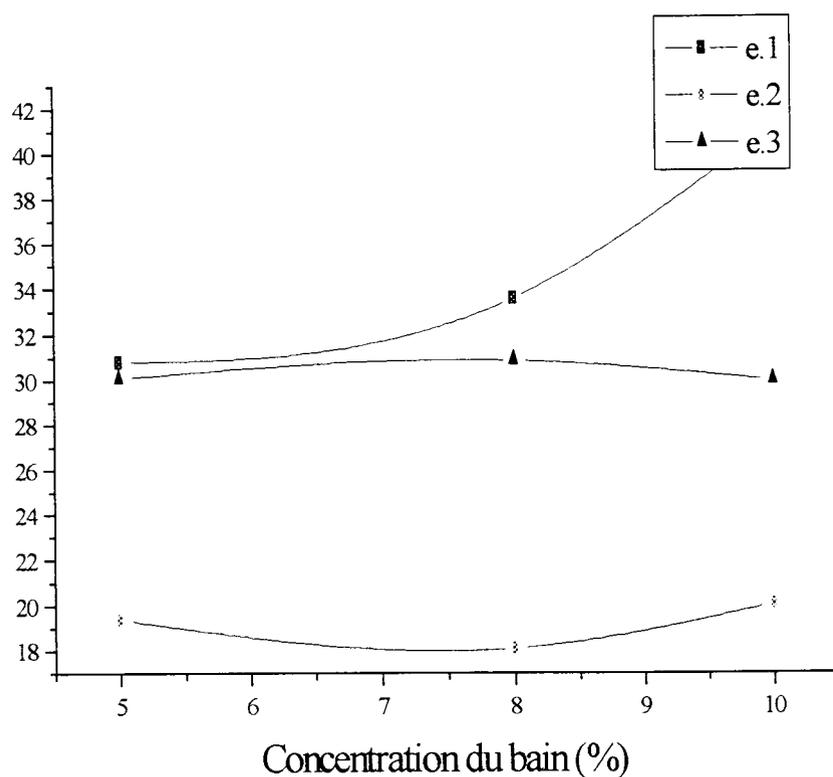
GRAPHE 5.9

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE AUX FLEXIONS A SEC

VII.1.9.Essai d'absorption

TABLEAU 5.32 : ESSAI D'ABSORPTION

N° échantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme %
1	05	30.8	30
	08	33.6	30
	10	41.2	30
2	05	19.4	30
	08	18.1	30
	10	20.2	30
3	05	30.1	30
	08	30.9	30
	10	30.0	30



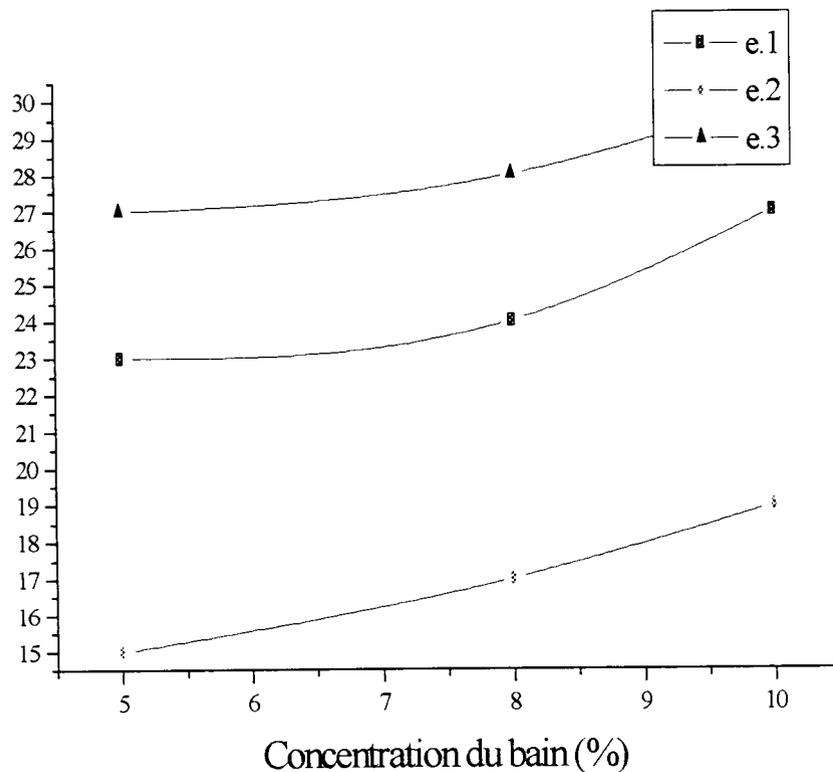
GRAPHE 5.10

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE
A L'ABSORPTION D'EAU

VII.1.10.Essai de perméabilité

TABLEAU 5.33 : ESSAI DE PERMEABILITE

N° échantillon	concentration (%) du bain	resultats	norme min
1	05	>20	20
	08	>20	20
	10	>20	20
2	05	<20	20
	08	<20	20
	10	<20	20
3	05	>20	20
	08	>20	20
	10	>20	20



GRAPHE 5.11

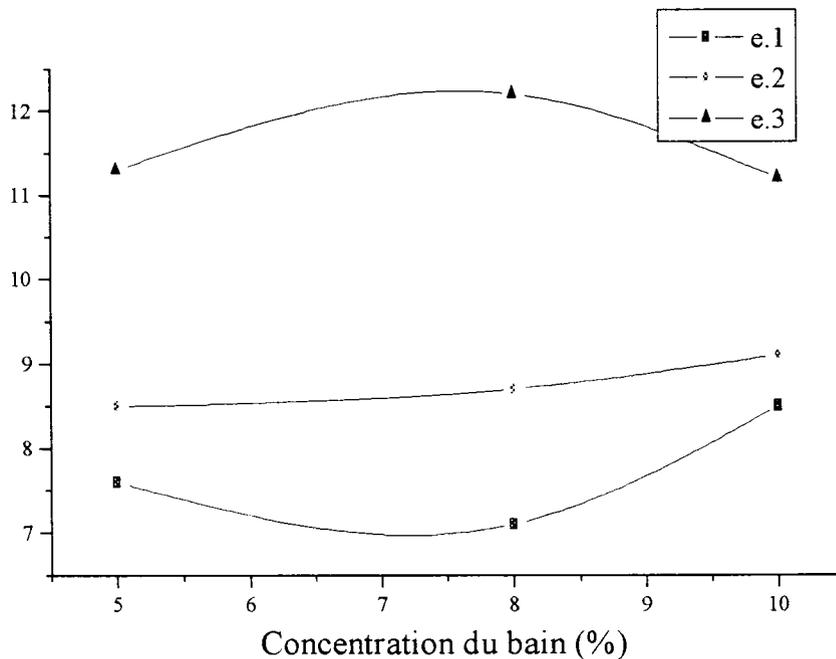
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA RESISTANCE
A LA PERMEABILITE

VII.2. TESTS CHIMIQUES

le principal test consiste à déterminer la quantité des matières grasses contenue dans chaque échantillon.

TABLEAU 5.34 : QUANTITE MATIERES GRASSES

N° échantillon	concentration (%) du bain	résultats	norme %
1	05	7.6	4-10
	08	7.1	4-10
	10	8.5	4-10
2	05	8.5	4-10
	08	8.7	4-10
	10	9.1	4-10
3	05	11.3	4-10
	08	12.2	4-10
	10	11.2	4-10



GRAPHE 5.12

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU BAIN SUR LA QUANTITE DES MATIERES GRASSES

VIII. TRAITEMENT DES RESULTATS

Les formulations sélectionnées ont été appliquées à des peaux sur bleu (tannées) triées (deuxième choix local) au niveau de la chaîne de fabrication de la mégisserie de Rouiba. Les échantillons traités par ces dernières ont été testés au niveau du centre national des textiles et cuirs (CNTC). Les tests des différents contrôles physico-mécaniques et chimiques révèlent de très bons résultats conformément aux normes exigées en la matière.

D'après les tableaux récapitulatifs 5.35, 5.36, 5.37; on constate que la formulation (01) présente de meilleures performances que la formulation (03), par contre l'efficacité de la formulation (02) est directement liée aux concentrations opératoires.

• La formulation 01:

Les échantillons traités par la formulation 01 sont bien nourris et présentent:

- Une très bonne résistance à l'allongement, à la déchirure, aux frottements à sec, aux flexions humides et aux flexions à sec et une bonne résistance à la traction.
- Une résistance acceptable à la perméabilité, à l'absorption et aux points de couture à une concentration de 8 %.

• La formulation 02:

Les échantillons traités par la formulation 02 sont bien nourris et possèdent:

- Une très bonne résistance aux frottements à sec, aux flexions humides et aux flexions à sec, à l'absorption et à la perméabilité à 8% et 10%.
- Une résistance acceptable à l'allongement et à la déchirure.

• La formulation 03:

Les échantillons traités par la formulation 03 sont trop nourris et présentent:

- Une très bonne résistance à la traction, à l'allongement, aux points de couture, à la déchirure, aux frottements à sec (5% et 10%), aux frottements humides (8% et 10%), aux flexions humides et aux flexions à sec (5% et 8%) et une bonne résistance à l'absorption.
- Une résistance acceptable à la perméabilité.

En général, tous les tanneurs cherchent à incorporer au cuir le minimum de matières grasses, tout en désirant dans certains cas de faire pénétrer au centre du cuir des quantités relativement importantes des corps gras pour améliorer sa souplesse.

Il est à signaler que les formulations préparées n'ont présenté aucune complication technologique lors de leurs applications, vu leur grande stabilité à différentes températures et que ces dernières sont restées de même après 12 mois de stockage.

Après 10 mois de stockage, il n'y a eu aucune apparition de défauts tels que les repousses grasses, le plaquage, etc. sur les échantillons réalisés.

CONCLUSION GENERALE

Au vu, des résultats obtenus lors de la présente étude on peut conclure que:

- L'élaboration de tensioactifs anioniques par le biais de la méthode de synthèse proposée nous a permis d'obtenir des rendements très satisfaisants. De plus celle ci présente un grand avantage car elle ne nécessite aucune technique sophistiquée cependant reste l'exothermicité comme seul inconvénient nécessitant l'utilisation d'un système de réfrigération efficace, afin de maîtriser les différentes étapes de transformation (sulfatation, lavage, neutralisation, etc.).
- Il a été réalisé par les méthodes de la statistique mathématique, l'étude de la reproductibilité de la synthèse en déterminant l'importance des différents paramètres de la synthèse et leur corrélation. En effet, il a été démontré que la synthèse est reproductible dans les mêmes conditions opératoires à une probabilité de 95%.
- Des émulsions préparées avec les tensioactifs synthétisés à partir des huiles sulfatées mises au point sont de bons agents émulsifiants, celles ci présentent de très bonnes propriétés physico-chimiques (stabilité, tension superficielle, etc.), répondant parfaitement aux normes requises en la matière.
- Dans une perspective d'application industrielle les huiles sulfatées ont été utilisées pour préparer des formulations de nourriture. Ces formulations ont été appliquées sur des cuirs au niveau de la Tannerie Mégisserie de Rouiba (TAMEG) pour des essais préliminaires. Les articles ainsi obtenus ont été testés dans le but de sélectionner les formulations (03) pour les essais pilotes. Il est à signaler que leur manipulation n'a présenté aucun inconvénient technologique.

La qualité des articles traités par ces dernières a été contrôlée au niveau du Centre National des Textiles et Cuirs (C.N.T.C). Les échantillons soumis aux différents tests ont révélé des résultats très probants. Ces derniers répondant aux normes de la qualité exigée.

- La biodégradabilité des composés mis au point dont une certaine partie peut se trouver dans les eaux résiduaires est très bonne, vu la facilité avec laquelle ils se dégradent. Les huiles sulfatées appartiennent à la classe des composés des agents de surface très doux, par conséquent, les produits synthétisés ne présentent aucun impact néfaste sur l'environnement
- Il serait plus judicieux d'élaborer une étude économique pour montrer d'une manière très rigoureuse l'impact de cette investigation et les éventualités de substituer les produits auxiliaires importés par ceux produits localement, car il faut noter que leur production ne nécessite pas de technologie avancée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Schwartz, J. Perry **Chimie et Technologie des tensioactifs**, Ed. Dunod, Paris, 1985
- [2] N. Adan **The Physical and Chemistry of Surfaces**, Londres, 1981.
- [3] P. Lalanne **Tensioactifs en solution, Interfaces et micelles**, Bordeaux, 1983.
- [4] H. Summer **The Theories of Emulsions and their Technical Treatment**, Claytons, 1968.
- [5] J. Poré **Emulsions - Micro-émulsions - Emulsions multiples**, Ed. ETIG, Neuilly, 1992.
- [6] L. Prince **Micro-émulsion, The mixed Film Theory and practice**, Academic press New York, 1977.
- [7] P. Becher **Emulsions: Theory and Practice**, Ed. Reinhold, New York, 1957.
- [8] C. Clayton **Theory of Emulsions and their Treatment**, 5th Ed. Churchill, Londres, 1956.
- [9] J. Poré **Les Dispersions Aqueuses: Suspensions Emulsions mousses**, Ed. Le Cuir, Paris, 1976.
- [10] P. Winsor **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds** Butterworths, Londres, 1953.
- [11] M. Rosen , H. Goldsmith **Systematic Analysis of Surface active Agents**, Inter Sc. Londres, 1960.
- [12] J.P. Sisley **Index des Huiles Sulfonées et des Détergents Modernes**, Ed. Teintex, Paris, 1987.
- [13] M. Holland **The Fiber Structure of Leather**, Ed. SACM, Zurich, 1998.
- [14] J. Poré **La Nourriture des Cuirs : Méthodes et Principes**, Ed. Le cuir, Paris, 1972.
- [15] R.Koppenhoefer **Am. Leather Chemists'Assoc.**,47 40 New York, 1978
- [16] W.Rody **Am. Leather Chemists'Assoc.**,45 72 New York, 1975.
- [17] F.O'laherty **Am. Leather Chemists'Assoc.**,47 40 New York, 1978
- [18] A.Karleskind **Manuel des Corps Gras**, Vol.1 et Vol.2 ,Ed TEC.DOC, Paris,1992
- [19] K. Bienkiewicz **Physical Chemistry of Leather Making**, Ed. Krieger, Floride, 1983.
- [20] J.P. Wolf **Manuel d' Analyse des Corps Gras**, Ed. AZOULAY, Paris,1968.
- [21] T. P. Hilditch, **The chemical Constitution of Natural Fats**, Ed. Chapman Hall, 1949.
- [22] V. Kafarov **Méthodes Cybernétiques en Technologie Chimique**, Ed. Mir, Moscou,1974
- [23] S. Akhnazarova, V.kafarov **Optimisation des Experiences en Chimie et en Technologie Chimique**. Ed. Chkola, Kiev, 1978
- [24] J.Hunter **Annals of Mathematical Statistics**, 28,N.4,1957.
- [25] A. Bondar **Modélisation Mathématique en Technologie Chimique** Ed. Chkola, Kiev, 1973
- [26] V. Nalimov, N.Tchernova **Méthodes Statiques et Planification des Experiences**, Ed Naouka, Moscou,1965.
- [27] V. Kafarov A.Bayarinov **Méthodes d'Optimisation en Technologie Chimique**, Ed. Chim. Moscou, 1975.

- [28] S.B. Furnis, A.J. Hannaford, **Textbook of Practical Organic Chemistry**, Ed. Longman, New York, 1984.
- [29] M.Chavane, A. Julien **Chimie Organique Expérimentale**, Ed. Bellin, France , 1987.
- [30] A.P. Terentiev, A.I. Guerchenovitch, **Recueil d'Articles Chimie Générale**, vol. 1, Ed. Mir, 1953
- [31] V. Alexéev **Analyse Quantitative**, Ed. Mir, Moscou, 1985
- [32] V. Alexéev **Analyse Qualitative**, Ed. Mir, Moscou, 1985.
- [33] P. Cor **Emulsions, Mousses et Détergence**, Ed. Dunod, 1965.
- [34] F. Lachampt, R. Ferron **Traité de chimie organique**, Ed. Masson, Paris, 1953.
- [35] S. Friberg § Al. **Mecellization**, Ed. Mittal, Plenum Press, New York, 1977.
- [36] P. Sherman **Emulsion Science**, Academic press, Londres 1986.
- [37] L. Faur **Additifs et auxiliaires de fabrication dans la margarinerie**, Ed. Lavoisier, 1984.
- [38] B. Persoz **Introduction à l'étude de la rhéologie**, Ed. Dunod, Paris, 1980.
- [39] G. Couarraz et J. Grossiord **Initiation à la rhéologie**, Ed. Lavoisier, Paris 1983.
- [40] A. Parisot **Constantes et Données numériques des Corps gras**, Ed. Dunod, 1986.
- [41] K.Gustavson **The Chemistry of Tanning Process**, Academic Press, New York, 1956.
- [42] J. Kovacs **Les Textiles Non- tissés**, Ed. Eyrolles § Masson, 1972.
- [43] J.H.Sharphouse **Leather Technician's Handbook** , Ed. Buckland, Londres, 1989.
- [44] J.Gobilliard **Tannage et Corroyage des Cuirs et Peaux**, Ed. Eyrolles, Paris 1955.
- [45] F.Getman **Outlines of Theoretical Chemistry**, Ed.Wiley & Sons, New York,1963
- [46] G.Schultz, A.schubert, **An Investigation of the Leather Industry**, European Theater Office of the Chief Quatermaster. Geneve, 1992.
- [47] W.Zacharias **Am. Leather Chemists'Assoc.**,48,460 New York, 1958.
- [48] W.Steiner **Am. Leather Chemists'Assoc.**,50 102 New York, 1975.
- [49] F.Stather, F.O'laherty **Am. Leather Chemists'Assoc.**,37,2 New York, 1972
- [50] V.Mattei **Am. Leather Chemists'Assoc.**,54, 605 New York, 1974.
- [51] M.Roux **Assoc.Franc.Chimistes Inds. Cuir .Conf. N° 7,1** 1949.
- [52] D.Burton, L.Byrne **Soc. Leather Trades' Chemistes**, New York, 30,306 (1946); 31,100 (1947); 36,309(1953); 39,243(1957); 38,10(1976).