

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister

En Chimie Analytique, Physique et Environnement

Intitulé :

ETUDE ET SYNTHESE DE COMPOSES TENSIOACTIFS A BASE DE SOUCHES
NATURELLES ET OBTENTION DE DETERGENTS INDUSTRIELS
BIODEGRADABLES

OPTION

Chimie des surfaces

PAR

Mr : CHATERBACHE Abdelghani

Devant le Jury :

Président :	Mr. H. ALI-KHODJA	Prof.	Université de Constantine
Rapporteur :	Mr. A. HAOUAM	Prof.	Université de Constantine
Examineurs :	Mr. K. DJEBBAR	M. C.	Université de Constantine
	Mr. A. ZERTAL	M. C.	Université de Constantine

Soutenance prévue le 05/02/2007

DEDICACES

Je remercie Dieu qui m'a donné la foi et la volonté d'étudier et m'a orienté dans le droit sentier.

Je remercie Dieu qui m'a aidé à élaborer ce modeste travail, que je dédie :

A mes chers parents.

A mon frère décédé AMMAR, sa femme et son fils M^{ed} Sadak.

A mes frères et sœurs et leurs enfants.

A toute ma famille.

A tous les amis

A tous ceux qui m'ont donné mains fortes pour réaliser ce travail.

Louange a Dieu

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie des surfaces, sous la direction de Monsieur **A. HAOUAM**, professeur à l'Université Mentouri Constantine.

Je remercie mon encadreur, pour m'avoir encadré pendant la réalisation de ce travail de magister.

Je remercie à Monsieur **H. ALI-KHODJA** professeur à l'Université Mentouri Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Messieurs

K. DJEBBAR et A. ZERTAL maîtres de conférences à l'Université de Mentouri qui ont accepté de juger ce travail.

Mes chaleureuses et cordiales salutations et remerciements à Monsieur **T. SEHILI** qui m'a permis d'effectuer toutes les analyses dans son laboratoire y compris l'utilisation de ses appareils.

Sans oublier mon enseignant Monsieur **A. BELHAMDI** qui m'a offert mains fortes en m'encourageant à continuer mes études supérieures.

Merci aussi à tous les collègues de travail, notamment ceux de ma promotion, qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1.3 : Analyse des métaux alcalins et alcalotérreux_	<u>22</u>
Tableau II.4.2 : Interprétation de spectre IR de Saponine_	<u>35</u>
Tableau II.5 : Variation de la concentration du produit extrait en fonction de l'absorbance_	<u>38</u>
Tableau II.7.1 : Résultats d'étude cinétique de l'influence d'agitation sur la réaction_	<u>42</u>
Tableau II.7.2 : Résultats d'étude cinétique de l'influence de la température sur la réaction_	<u>43</u>
Tableau II.8.3 : Variation de la constante de réaction et temps de demi-vie en fonction de la température_	<u>48</u>
Tableau II.9.2 : Variation de la constante de réaction en fonction de la température_	<u>50</u>

LISTE DES FIGURES

Fig.I.3 : Formule développée du sodium dodecyl sulfate_.....	10
Fig.I.4.1 : Un tensioactif anionique_.....	11
Fig.I.4.2 : Un tensioactif nonionique_.....	11
Fig.I.4.3 : Un tensioactif cationique_.....	12
Fig.I.4.4 : Un tensioactif amphotère_.....	12
Fig. 01 : Montage d'extraction par l'appareil SOXHLET_.....	27
Fig. 02 : Montage de la distillation sous vide_.....	29
Fig. 03 : Montage d'extraction liquide / solide (lyophilisation).....	33
Fig. II.4.3 : Spectre d'absorption de la substance extraite (lyophilisée).....	36
Fig. II.5 : Courbe d'étalonnage du produit extrait (saponine)_.....	39
Fig.II.5.4 : Courbe d'absorption du savon synthétique (OMO).....	40
Fig.II.7.1 : Variation de la concentration de la substance au cours du temps (L'effet d'agitation).....	42
Fig.II.7.2 : Variation de la concentration en fonction de la température_.....	44
Fig.II.7.3 : Courbe de dégradation de la substance extraite par rapport au temps à température 25°C_.....	44
Fig.II.8.1 : Courbes de la Variation de la concentration en fonction de temps_.....	46
Fig.II.8.3.a : Courbe de la variation $K = f(1/T)$	48
Fig.II.8.3.b : Courbe de la variation $t_{1/2} = f(T)$	48
Fig.II.9.3 : Variation de la constante de vitesse d'une cinétique de rétention du deuxième ordre en fonction de la température_.....	50
Fig. II.3.1 : Spectre IR du produit extrait par la distillation sous vide_.....	58
Fig.II.3.2 : Spectre IR du produit extrait par évaporation_.....	59
Fig. II.3.3.a : Spectre IR du produit extrait par lyophilisation_.....	60
Fig. II.3.3.b : Spectre proton (1H) du produit extrait (lyophilisée).....	61

ABREVIATIONS

THF : Tétrahydrofurane.

MeOH : Méthanol.

EtOH : Ethanol.

H₂O : Eau distillée.

D₂O : Eau deutérée.

CCl₄ : Tétrachlorure de carbone.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

NaCl : Chlorure de sodium.

P₂O₅ : Anhydride phosphorique

KBr : Bromure de potassium.

LAS : Sulfonates d'alkylbenzène linéaire.

IR : Infra-rouge.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

H% : Taux d'humidité.

U% : Taux des éléments volatiles.

S% : Taux des sels minéraux.

t : Temps de réaction.

k: Constante cinétique de la réaction.

C : Concentration molaire.

m : Ordre de la réaction.

t_{1/2} : Temps de demi-vie ou bien temps de demi-réaction.

E_a : Energie d'activation.

A : Facteur exponentiel.

R : Constante des gaz parfaits.

SOMMAIRE

AVANT PROPOS.....	01
-------------------	----

Chapitre -I- Etude bibliographique générale

I.1 Introduction.....	02
I.1.1 Généralité.....	02
I.1.2 Principe de la détergence	02
I.1.3 Détergents de synthèse	03
I.1.4 L'origine du savon.....	03
I.1.5 Définition du savon	04
I.1.6 la réaction de saponification	05
I.1.7 Les ingrédients	06
I. 2 Les procédés.....	07
I.2.1 Préparation de la lessive de cendres.....	07
I.2. 2 Recettes familiales modernes	07
I.2.3 Utilisation et efficacité	08
I.2.4 Impact écologique	09
I.2.5 Alternatives au savon.....	09
I.3 Cas des tensioactifs.....	10
I.4 Classification.....	11
I.4.1 Tensioactifs anioniques.....	11
I.4.2 Tensioactifs non ioniques	11
I.4.3 Tensioactifs cationiques.....	12
I.4.4 Tensioactifs amphotères	12
I. 5 Ecotoxicologie des tensioactifs	13
I.6 Effets des tensioactifs sur une station d'épuration	15
I.7 Taxonomie de la saponaire	16

I.8 Nom Scientifique	17
I.8.1 Saponaria officinalis	17
I.8.2 Localisation	17
I.8.3 Récolte	17
I.9 Utilisation et applications	18
I.10 Effets secondaires	18

Chapitre –II- Partie expérimentale

II.1 Analyse physico-chimique	20
<u>II.1.1 Détermination du taux d'humidité de la souche</u>	<u>20</u>
<u>II.1.2 Détermination du taux des éléments volatiles</u>	<u>21</u>
<u>II.1.3 Détermination du taux des sels minéraux</u>	<u>21</u>
II.2 Etude qualitative 24	
<u>II.2.1 Traitement préalable des échantillons</u>	<u>24</u>
<u>II.2. 2 Extraction solide-liquide</u>	<u>25</u>
II.3 Analyse du produit extrait	28
II.3.1 Distillation sous vide	28
II.3. 2 Evaporation	30
II. 3.3 Lyophilisation	31
II.4 Résultats	34
II.4.1 Point de fusion	34
II.4.2 Interprétation des spectres IR	34
II.4.3 Spectre UV (λ_{max} en nm)	35
II.4.4 Spectre RMN	37
II.5 Courbe d'étalonnage du produit extrait	38
II.5.1 Préparation des solutions	38
II.5.2 Traitement des résultats	38
II.5.3 Loi de Beer-Lambart	39
II.5.4 Etude qualitative du tensioactif OMO	40
II.6 Etude des paramètres catalyseurs (Etude cinétique)	41
II.6.1 Etude cinétique	41
II.7 Les paramètres qui influencent la réaction	41
II.7.1 Effet d'agitation (l'effet mécanique)	41

II.7.2 Effet de la température	43
II.7.3 Evaluation de la réaction en fonction du temps	44
II.8 Paramètres Cinétiques	45
II.8.1 Equation de la vitesse et l'ordre de réaction	45
II.8.2 Interprétation	47
II.8.3 Détermination du temps de demi-vie	47
II.9 Détermination de l'énergie d'activation	49
II.9.1 Définition	49
II.9.2 Loi d'Arrhenius	49
II.9.3 Détermination des paramètres d'activation	50
II.9.4 Interprétation	51
Conclusion générale	52
Bibliographie	53
Annexes	57
Résumés	62

CHAPITRE -1-

Etude bibliographique Générale

AVANT PROPOS

Malgré les débuts qui remontent dans le temps des lessives, l'industrie des détergents industriels n'est pas restée dans la mémoire de l'histoire humaine comme débuts de l'industrie du savon, donc il est difficile de dire avec précision la venue de cette industrie.

Le premier problème qui se pose est de décider avec exactitude ce qu'est le sens du terme détergent synthétique, ce terme mène à confusion. En Europe le terme "tensides" ou matériaux tensioactif sont en vogue actuellement. Beaucoup de définitions du détergent synthétique ont été proposées, mais le comité international de la profession à adopté le terme de tensioactif.

Un détergent est une formulation comprenant les constituants essentiels (agent actif de surface) et des constituants subsidiaires (construisant, promoteur, chargements et auxiliaire). L'agent actif de surface est un composé chimique ; lorsqu'il est dissous ou dispersé dans un liquide, il s'adsorbe préférentiellement à l'interface, donnant lieu ainsi à l'apparition d'un nombre de propriétés d'intérêts pratiques, chimiques ou chimico-physiques. La molécule du composé comporte au moins un groupement, ayant une affinité prononcée pour les surfaces polaires, permettant ainsi la solubilisation dans l'eau des groupes de molécules ayant une faible affinité pour l'eau.

Les produits amphiphiles sont des produits qui comportent dans leurs molécules et en même temps un ou plusieurs groupes hydrophiles et hydrophobes; il est à savoir aussi qu'un agent actif de surface est un produit amphiphile. Ces produits ont prouvé qu'ils sont actifs pour la détergence, des agents parfaitement mouillants et ils sont largement utilisés, de part le monde. Seulement, les facteurs limitant : sont la disponibilité des matières premières dans certains pays et les moyens pour juguler leur effets nocifs en matière de pollution. ***C'est le problème majeur qu'on a prit en compte dans ce travail de thèse de magister et il n'est que le début d'un long travail de recherche.***

I.1 Introduction

I.1.1 Généralité [P. Robert et Jean-pierre A, 1997].

La détergence est le processus correspondant à la séparation des salissures de leur substrat, par mise en solution ou en dispersion. De ce fait la détergence a pour effet le nettoyage des surfaces, et pour ceci elle fait intervenir plusieurs phénomènes physico-chimiques.

Le souci de propreté et d'hygiène remonte fort loin puisque les babyloniens utilisaient des extraits de cœur de roseau en guise de savon et que les Egyptiens connaissaient déjà les propriétés nettoyantes de carbonates qu'ils allaient recueillir dans des lacs à demi asséchés.

Cependant, durant le siècle dernier, la propreté est devenue une exigence de toute société civilisée et de ce fait des produits de lavage se sont développés et de haute qualité. Ils doivent présenter diverses propriétés spécifiques telles que le pouvoir mouillant, le pouvoir dispersant, le pouvoir émulsionnant, etc.

Les savons ont été durant des siècles les seuls détergents connus et ce n'est qu'en 1907 que la première poudre à laver contenant un agent de blanchiment minéral est apparue, (le perborate de sodium), elle a été commercialisée sous le nom de Persil. Il faut attendre les années postérieures à 1950 pour voir se développer les détergents de synthèse. Ce phénomène correspond d'ailleurs dans le cas des détergents pour textiles à une évolution simultanée de la nature des produits lavés (car le coton est supplanté par les textiles synthétiques) et des méthodes de lavage (machines à laver).

Aux nouvelles techniques domestiques et aux nouveaux tissus et matériaux, ont répondu de nouveaux produits de propreté qui doivent à la fois jouer leur rôle de détergents mais aussi assurer une parfaite sécurité pour l'utilisateur et pour son environnement.

I.1.2 Principe de la détergence

Les propriétés détergentes des savons résultent des caractéristiques opposées des deux parties de leur molécule. D'une part, la chaîne hydrocarbonée non polaire insoluble dans l'eau dite hydrophobe et lipophile, présentant une bonne affinité pour les corps gras, et en général pour l'ensemble des composés organiques et d'autre part, le groupe carboxylate très polaire qualifié d'extrémité hydrophile et lipophile possède une affinité marquée pour un liquide polaire tel que l'eau.

I.1.3 Détergents de synthèse

Les produits lessiviels ont une composition très complexe en raison du nombre élevé de propriétés qu'ils doivent posséder afin d'assurer leur multiples fonctions qui sont les suivantes :

- mouiller le substrat à nettoyer et les salissures
- émulsionner les huiles et graisses et l'ensemble des salissures émulsionnables
- maintenir les salissures en suspension
- adoucir l'eau, éviter la précipitation de sels de cations de métaux alcalinoterreux ou dissoudre de tels dépôts
- maintenir un pH optimal de l'ordre de 9 à 10
- oxyder les salissures colorées
- détruire les substances protéiques
- donner au linge lavé des propriétés agréables de toucher, d'odorat et de couleur
- éviter la corrosion des machines à laver.

Malgré la complexité, la diversité et la constante et rapide évolution des formulations utilisées, notamment dans le domaine des détergents pour le linge. Il est possible de classer les constituants d'un détergent en quatre catégories : les tensio-actifs ; les adjuvants actifs ou builders ; les agents de blanchiment et additifs divers ; les charges.

I.1.4 L'origine du savon [M. Magai et al, 1981].

Les origines des savons ne sont pas très bien déterminées, toujours est-il qu'à toutes les époques (au moins depuis l'antiquité), on utilisait des produits pour se laver à base d'huile végétale ou de graisse animale et de cendres. Jusqu'à l'air industrielle, ils ont été les principaux constituants du savon. Les recettes se sont la plupart du temps transmises oralement et on n'en connaît pas bien le détail. Elles étaient mises au point par l'expérience et donnaient des résultats très variables. Avec les découvertes de la chimie, la fabrication du savon s'est rationalisée.

Pour la fabrication domestique du savon, c'est bien entendu l'expérience qui prévaut mais quelques connaissances de chimie peuvent permettre d'éviter quelques écueils et de parvenir à un résultat probant plus rapidement (d'autant plus que la transmission orale du savoir de nos aïeux s'est grandement perdue avec l'autoritarisme de la science).

I.1.5 Définition du savon [M. Magai , 1981].

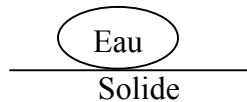
Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates et de cations métalliques (ions sodium ou potassium). L'ion carboxylate est un agent tensio-actif qui abaisse la tension superficielle de l'eau. Il assure le lavage grâce à 4 qualités :

a) le pouvoir mouillant

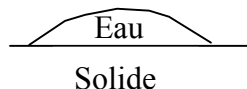
L'eau savonneuse peut pénétrer les petits interstices de la surface en contact (donc les fibres du linge, l'assiette, la table, la peau...) plus efficacement que l'eau.

Remarque

- Eau seule : La tension superficielle élevée, la cohésion du liquide l'emporte sur les interactions avec le solide donc le liquide s'étale peu.



-Eau + Tensioactif : La tension superficielle a baissé, moins de cohésion donc le liquide s'étale mouillage meilleur.



b) le pouvoir émulsifiant

Les ions carboxylates s'agglutinent autour de la saleté et s'immiscent entre celle-ci et la surface en contact jusqu'à isoler la saleté de cette surface. Ils forment des micelles englobant de petites particules de saleté. Les ions carboxylates ont une extrémité lipophile et sont donc particulièrement efficaces sur les corps gras.

c) le pouvoir dispersant

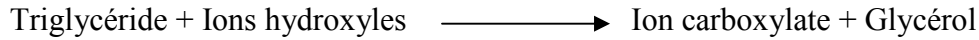
De par les propriétés des ions carboxylates et la structure des micelles, celles-ci se repoussent l'une et l'autre et elles se retrouvent donc dispersées dans l'eau savonneuse.

d) le pouvoir moussant

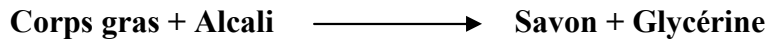
Il se forme un film d'ions carboxylate à la surface de l'eau de tension superficielle faible. Par agitation de l'eau savonneuse, des bulles d'air peuvent alors être emprisonnées. La mousse n'intervient pas en tant que telle dans le lavage mais, c'est un indicateur de la tension superficielle du liquide et donc de son pouvoir détergent.

I.1.6 la réaction de saponification

La saponification est la réaction d'un triglycéride (corps gras) avec des ions hydroxydes (apportés par un alcali tel la potasse ou la soude) pour donner un ion carboxylate (le savon) et du glycérol (appelé aussi glycérine) :



Soit, concrètement :



Cette réaction est lente (voire très lente) mais totale, c'est-à-dire qu'elle ne s'arrête que quand l'un des réactifs (le corps gras ou l'alcali) vient à manquer. Il est possible d'accélérer la réaction en agissant sur divers paramètres :

- **la température.** La chaleur accélère la réaction.

- **l'agitation.** En agitant la solution, le corps gras et l'alcali se rencontrent plus facilement, ce qui accélère la réaction (le mélange est comme une vinaigrette, laissé au repos le corps gras surnage et ne se mélange pas)

- **la pression.** À forte pression, la réaction est plus rapide. La maîtrise de la pression est réservée aux installations industrielles.

- **ajout d'autres produits.** L'alcool, par exemple, est un solvant permettant de faciliter le mélange du corps gras et de l'alcali.

I.1.7 Les ingrédients

a) l'eau

L'eau doit être la plus pure possible. Une eau salée, acide ou trop minérale n'est pas favorable à la saponification. L'eau de pluie ou une eau de source non minérale sont les plus appropriées.

b) le corps gras

Le corps gras est traditionnellement constitué d'huile végétale ou de graisse animale. Il influe sur la consistance finale du savon. Les huiles produisent des savons mous voire liquides, les graisses produisent plutôt des savons durs (la graisse de bœuf donne un savon plus dur que la graisse de mouton). Parfois, le corps gras était extrait des restes de nourriture accumulés pendant l'hiver.

c) l'alcali

L'alcali est une lessive de soude, qui produit un savon dur, ou de potasse, qui produit un savon mou. La soude ne se trouve que très rarement à l'état naturel, celle que l'on trouve dans le commerce est le résultat de processus industriels polluants. On préférera donc utiliser une lessive de potasse obtenue par infusion de cendres dans l'eau. La qualité de la cendre influe sur le résultat. Il faut des cendres très blanches (obtenues par une combustion à haute température). Les cendres de coque de noix, de chêne ou, pour un savon très blanc, de pommier sont les plus appropriées. De la cendre tout venant finement tamisée fait, par ailleurs, très bien l'affaire. La lessive de potasse est très corrosive et doit être manipulée avec grande précaution pour éviter les brûlures.

d) les additifs

Des additifs divers et variés sont utilisés pour modifier les qualités du savon ou pour faciliter la réaction. Ainsi l'ajout de sel en fin de réaction permet d'obtenir un savon dur avec la lessive de cendres, l'alcool permet d'accélérer la réaction et rend le savon transparent (notamment la vodka), l'ajout d'acide lactique produit des « savons acides » moins agressifs pour l'épiderme. On trouve également dans les additifs du lait, du petit-lait, du miel, de la résine de pin, de la cire d'abeille...

I. 2 Les procédés

Quelque soit le procédé utilisé, la fabrication du savon est une activité à risque : tant que le savon n'a pas « pris », la lessive puis le mélange sont hautement corrosifs et peuvent produire de graves brûlures. En cas de contact avec le corps, il faut rincer abondamment à l'eau.

La principale difficulté dans la fabrication du savon est le dosage des différents ingrédients, surtout quand on utilise de la lessive de cendres dont on ne connaît pas la concentration en potasse. Quelques repères peuvent nous guider mais rien ne remplace l'expérience.

Il existe différents procédés, en voici les principes de base :

Méthode traditionnelle au chaudron

I.2.1. Préparation de la lessive de cendres

La lessive de cendres est obtenue par infusion de la cendre dans l'eau. Sa concentration peut être évaluée par densité en plongeant un œuf ou une pomme de terre (qui doit flotter entre deux eaux), ou par corrosion en trempant une plume de poulet (qui doit commencer à se dissoudre).

a) Préparation de la lessive de cendres

La graisse doit être débarrassée de toute impureté. Pour cela, on la fait chauffer jusqu'à ce que toute la graisse ait bien fondu, les impuretés se déposent au fond par décantation. Une fois refroidie, la graisse pure forme une croûte solide sur le dessus.

b) Saponification

Tous les ingrédients sont mélangés dans un chaudron. On porte à ébullition en mélangeant pour éviter que ça ne déborde jusqu'à ce que le savon se soit formé. On laisse alors refroidir dans le chaudron ou dans des moules jusqu'à solidification.

I. 2. 2 Recettes familiales modernes

Les recettes familiales actuelles proposent un dosage précis des différents ingrédients (malheureusement le plus souvent à base de soude). Elles définissent alors une température précise (comprise généralement entre 40 et 70°C) pour le corps gras d'une part et l'alcali d'autre part. Les deux solutions sont alors mélangées soit d'un coup, soit progressivement, en mélangeant jusqu'à l'obtention d'un mélange crémeux qui est ensuite versé dans les moules.

a) L'empattage

On porte à ébullition le mélange de soude et d'huile dans un chaudron.

b) Le largage

On débarrasse la pâte de l'excès d'eau, des impuretés de matières grasses et de la glycérine en arrêtant l'ébullition (séparation en deux phases avec le savon qui surnage).

c) cuisson

Le savon contenant encore des matières grasses qui n'ont pas réagi, on chauffe à nouveau en rajoutant de la soude plusieurs fois et en laissant décanter à chaque fois pour séparer le savon des " lessives ". Le savon est maintenant à être utilisé.

d) La liquidation

Elle consiste à faire bouillir à gros bouillons une dernière fois en arrosant à l'eau pure pour précipiter au fond du chaudron les dernières matières étrangères et colorantes qui vont former le "gras".

L'ensemble de ces opérations dure 10 jours. Dans d'autres procédés le relargage est réalisée en versant le mélange dans de l'eau salée ce qui précipite le savon (il y est peu soluble). Il est également possible de mettre dans le chaudron de petites billes de verre (ou tout autre matière que la soude ne peut dissoudre) afin de réguler l'ébullition et favoriser le brassage. Procédé marseillais discontinu sur un fond de savon provenant d'une cuve précédente et à ébullition, on envoie en même temps et à débit mesuré le corps gras et la soude de telle façon que la réaction de saponification se fasse au fur et à mesure. Quand la cuve est pleine, on la vide en laissant un fond de cuve et on recommence. Ce procédé est essentiellement industriel.

I.2.3 Utilisation et efficacité

L'eau savonneuse est un milieu basique (ou alcalin), le savon est peu efficace dans une eau acide.

Il se dissout mal dans l'eau salée et est donc inutilisable dans l'eau de mer.

Une eau dure est une eau riche en minéraux : calcium et magnésium. Ils se combinent avec les ions carboxylates pour former des savons de calcium et magnésium insolubles dans l'eau. Les polyphosphates fixent les ions calcium ; incorporés aux lessives, ils en améliorent l'efficacité en eau dure mais ils sont corrosifs et hautement polluants pour l'eau. Il est plus efficace dans l'eau chaude qui facilite l'action des ions carboxylates.

I.2.4 Impact écologique

a) Impact écologique à la fabrication

Même si elle est réalisée artisanalement, la fabrication du savon n'est pas sans impact sur l'être humain et la nature : bien qu'elle soit pratiquée depuis des millénaires, c'est déjà de la chimie ! L'emploi d'alcali n'est pas anodin. La lessive de soude est à éviter dans la mesure où elle émane d'un processus industriel polluant. Mais la fabrication artisanale de la lessive de potasse n'est pas sans conséquences : elle consiste à concentrer fortement la potasse, substance hautement corrosive qui produit de graves brûlures. Cette lessive est un produit polluant qu'il faut manier avec précaution. Lors de la saponification, elle est transformée et le savon n'est plus aussi corrosif. Il faut cependant prendre garde que si l'on met trop de lessive par rapport au corps gras, le savon obtenu et le liquide résiduel contiendront encore beaucoup de potasse et seront très corrosifs. En cas de doute, il vaut mieux diluer à grande eau avant de déverser dans la nature ou les tuyauteries.

- La fabrication du savon est gourmande en énergie

Pour accélérer la réaction, le mélange est chauffé et porté à ébullition parfois pendant plusieurs heures (jusqu'à 6 à 8 heures pour les méthodes traditionnelles !). Il est donc indispensable de mettre au point des méthodes avec un chauffage minimal ou même sans chauffage quitte à obtenir une réaction lente.

b) Impact écologique à l'utilisation

- Pour les humains

Il faut toujours veiller à ce que le savon obtenu ne soit pas trop corrosif, il faut donc l'utiliser avec précaution. Si le savon est gras, il n'y a pas de risque mais il lavera moins bien.

- Pour la nature

Le savon n'est pas un produit naturel, il est le résultat d'un processus chimique que l'on provoque. Bien qu'il soit biodégradable et plus satisfaisant que les détergents dits de synthèse, il reste un détergent chimique à utiliser avec retenue.

I.2.5 Alternatives au savon

Il existe des substances naturelles détergentes telles la **saponine** contenue dans la saponaire, le lierre ou le marron d'inde qui se substituent au savon dans certaines utilisations.

Une bonne alternative au savon est également le développement de pratiques qui en limitent l'utilisation (vaisselle préalablement essuyée et rincée à l'eau, trempage du linge...)

I.3 Cas des tensioactifs [J.L. Salager 2002].

Il s'agit du type de substances émergentes le plus rencontré dans les conventions de rejets. On les trouve encore sous le nom de surfactants, agents de surface, détergents, surfactifs... Leur utilisation est basée sur leur caractère amphiphile. Une substance amphiphile possède une double affinité, que l'on définit du point de vue physico-chimique comme une dualité polaire-apolaire. La molécule typique d'un amphiphile comprend deux parties: d'une part un groupe polaire qui contient des hétéro-atomes comme O, S, P, ou N, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide etc. ; d'autre part, un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général un groupe hydrocarboné de type alkyle ou alkylbenzène, et qui peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène.

La partie polaire possède une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie hydrophile. Le groupement apolaire s'appelle la partie hydrophobe. On peut les schématiser de la façon suivante :

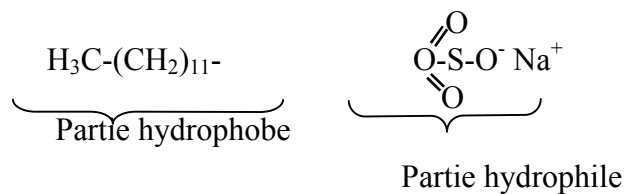


Fig.I.3 : Formule développée du sodium dodecyl sulfate

Du point de vue commercial les surfactants se classifient suivant leur application. Toutefois on constate que beaucoup de surfactants sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions. On est donc amené à classifier les surfactants d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau.

I.4 Classification [P. Robert, 1997].

I.4.1 Tensioactifs anioniques

Les surfactants anioniques se dissocient en un anion amphiphile, et un cation qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinate, les dispersants du type lignosulfonate, etc. La production des surfactants anioniques représente environ 55 % des surfactants produits annuellement dans le monde.

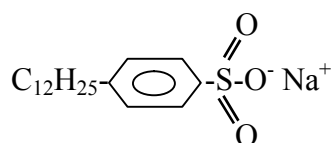


Fig.I.4.1: Tensioactif anionique : Dodécyl benzène sulfonate de sodium

I. 4. 2 Tensioactifs non ioniques

Ils viennent au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total. En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces surfactifs sont rendus relativement hydrophiles grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable.

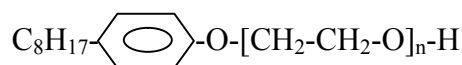


Fig.I.4.2: Tensioactif nonionique : Octyl phénol poly-éthoxylé

I.4.3 Tensioactifs cationiques

Ils se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les antérieurs, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes possédant une charge négative. Cette adsorption en fait d'excellents agents antistatiques, hydrophobants et mêmes inhibiteurs de corrosion, utilisés dans les produits tant industriels que d'usage domestique.

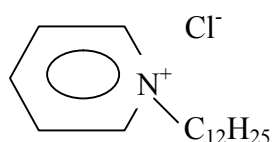


Fig.I.4.3 : Tensioactif cationique Chlorure de n-dodécyl pyridine

I. 4. 4 Tensioactifs amphotères

Les surfactants dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle. Ces surfactants sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres surfactants et dans la plupart des cas, ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutiques ou cosmétiques.

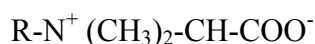


Fig.I.4.4 : Tensioactif amphotère : Alkyl bétaine

I.5 Ecotoxicologie des tensioactifs

De par leurs structures chimiques, les tensioactifs sont des molécules qui se concentrent aux interfaces, elles vont donc naturellement se concentrer aux interfaces biologiques comme les poumons ou les branchies et ainsi limiter les échanges respiratoires des organismes. De plus, leurs propriétés amphiphiles leur confèrent la capacité de se lier aux composants cellulaires comme les phospholipides des membranes mais aussi aux protéines et peptides. Il en résulte des modifications des fonctions notamment vis à vis des échanges cellulaires en augmentant par exemple l'absorption de molécules qui normalement ne traverse pas les membranes. Il ne faut pas négliger également le fait que le caractère amphiphile favorise la bioaccumulation.

On trouve dans la littérature de nombreuses publications portant sur la toxicité in vitro de produits du commerce. Les auteurs mettent en évidence deux actions néfastes sur le chironome :

- A faible concentration, il a une action toxique
- A forte concentration, il diminue la tension de surface de l'eau et les larves meurent.

La majorité des tensioactifs anioniques qu'on retrouve dans les produits du commerce sont des sulfonates d'alkylbenzène linéaire (LAS). On peut donc s'intéresser plus particulièrement à la toxicité de ce type de molécules. C'est ce que les chercheurs K.K. Brandt et al. ont fait en 2004 en s'intéressant aux modifications qui surviennent dans des communautés de microorganismes (issues d'eau de lac et d'eau en sortie de station d'épuration) soumis à des concentrations en LAS. Des changements ont été observés dans les communautés aux plus fortes concentrations (10 et 100 mg/L) mais le nombre total de cellules ainsi que la consommation de l'azote N et du Phosphore P resta inchangée. Les chercheurs ont mis en évidence des changements de communautés dus aux produits de biodégradation du LAS. Les microorganismes se sont adaptés à ce substrat et les espèces capables de croître en utilisant des dérivés du LAS comme source de carbone se sont mieux développées que les espèces présentes originellement. Aucune différence, au delà des 3 premiers jours de traitement, entre les microorganismes issus de lac et ceux issus de stations d'épuration n'a été observée. Selon les auteurs, l'observation des populations de microorganismes peut être un outil permettant la détection d'une pollution .

Il faut rappeler que ces substances sont autorisées sur le marché à condition qu'elles soient biodégradables à 100%. Il est donc intéressant de se pencher sur ces mécanismes de

biodégradation et la toxicité des produits de dégradation. Ainsi la toxicité d'un mélange de LAS avant et après biodégradation [R.A. Kimerle et R.D. Swisher, 1977]. Les concentrations observées avant biodégradation sont de l'ordre de 2mg/L. Après une biodégradation de 80-85% du mélange, la concentration est de 0.3 à 0.4mg/L. Cela montre l'efficacité de la biodégradation vis à vis de la réduction de la toxicité du mélange. Ce phénomène s'explique par le fait que les molécules les plus toxiques (ayant la plus longue chaîne carbonée et ayant le plus de charges ioniques) sont aussi celles qui sont le plus facilement biodégradées par les bactéries.

Malgré cette bonne biodégradation, il se peut que ce type de tensioactifs soit adsorbé sur les boues des stations d'épuration et donc se retrouver épandus sur les sols agricoles. Qu'on pouvait par ce biais retrouver des concentrations dans des sols amendés de l'ordre de 0 à 3mg/kg de sol. Cependant les conditions de biodégradations sont excellentes et ces molécules ne présentent donc pas de risque pour la faune du sol. Ces auteurs ajoutent que seuls les tensioactifs anioniques et non ioniques sont bien étudiés et que les données manquent concernant les tensioactifs cationiques.

On trouve en effet peu de publications traitant des tensioactifs cationiques. On peut citer le travail de [M.T. Garcia et al. En 2001] qui s'intéresse au devenir et aux effets d'un tensioactif possédant un ammonium quaternaire dans le milieu aquatique. Les concentrations de cette molécule varient entre 0,1 et 1mg/L. La vitesse de biodégradation diminue avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif.

Les résultats trouvés dans la littérature montrent une certaine sensibilité des organismes aquatiques vis à vis des tensioactifs. Cependant l'immense majorité de ces études portent sur des tests in vitro sur un seul niveau trophique. On trouve en effet peu d'études portant sur l'écosystème dans son ensemble et celles qu'on peut trouver portent sur des mésocosmes reconstitués en laboratoire.

- Une étude [D.C.L. Wong et al, 2004] réalisée sur un mésocosme soumis à une pollution par un détergent nonionique pendant 56 jours

- Une autre étude, assez similaire à la précédente, porte sur les effets d'une pollution au LAS dans un mésocosme [S.E. Belanger et al. 2002]. Des concentrations de 126 à 2978µg/L ont été testées. Les auteurs ont observé :

- une augmentation de l'abondance d'algues bleues avec la concentration
- une augmentation du drift et une diminution de l'abondance au delà de 293µg/L
- une diminution de l'émergence à partir de 927µg/L

Ce type d'étude, plus chronophage et demandant une logistique plus importante que les tests de toxicité in vitro, permet une approche plus globale du problème, en s'intéressant aux changements dans les communautés et donc aux interactions que les communautés exercent les unes sur les autres. On peut cependant regretter de ne pas trouver d'études portant sur des écosystèmes in situ.

I. 6 Effets des tensioactifs sur une station d'épuration [K.A.Mensah et Forster, 2003]

Les tensioactifs vont également poser des problèmes si on les retrouve en trop forte concentration à leur arrivée dans la station d'épuration. Leur capacité à former des mousses pose problème quant à l'oxygénation des bassins aérés pour des traitements aérobies. En effet, cette mousse agit comme une membrane étanche et limite les échanges d'air à la surface des bassins. Ceci peut nuire à la survie des bactéries et peut ainsi abaisser le rendement épuratoire de la station. D'autre part, les tensioactifs peuvent avoir un pouvoir dispersant sur certaines matières en suspension et limiter ainsi la décantation. Là encore le rendement épuratoire de la station d'épuration en sera affecté. Enfin, les tensioactifs ont la capacité de mettre en émulsion les graisses et hydrocarbures. Ces substances vont ainsi passer au travers des traitements qui sont censés les retirer de l'eau. Là encore, le rendement épuratoire de la station sera affecté. Il faut rajouter que les tensioactifs se retrouvent dans les produits finaux du traitement (rejet final vers le milieu et boues). Ils se retrouvent donc dans l'environnement.

Une étude menée sur un réacteur anaérobie contaminé par différentes concentrations en tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères issus de produits domestiques et industriels montre une détérioration de la performance du digesteur (après 7 jours) dès une concentration de 1mL/L.

I.7 Taxonomie de la saponaire (Herbe à savon, Herbe à foulon ou Savonnière) [R. Maire, 1963]

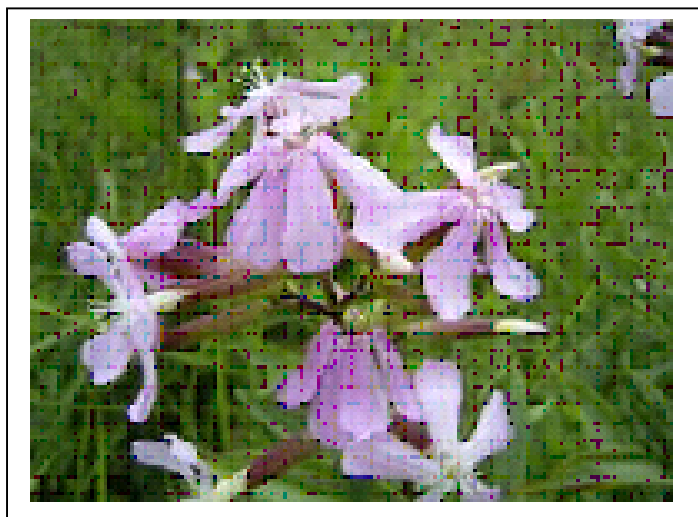
Le genre botanique *Saponaria* (les **saponaires**) regroupe des plantes de la famille des Caryophyllacées qui doivent leur nom au fait que leurs fleurs contiennent des saponines faisant mousser l'eau et leur permettant (au moins pour l'espèce *Saponaria officinalis*) d'être utilisées comme substitut du savon. On en connaît en tout une vingtaine d'espèces, le plus souvent méditerranéennes.

Famille : Caryophyllaceae.

Catégorie : vivace rhizomateuse.

Port : touffe de tiges érigées.

Feuillage : glabre vert franc sur des tiges teintée de rouge et légèrement pubescente. Feuilles opposées, ovales lancéolées, pointues à marge ondulée avec des nervures parallèles.



Floraison : parfumée, fin du printemps,

début de l'été. Inflorescence en touffe terminale à l'aisselle des feuilles. Fleur à 5 pétales découpés, avec deux petites dents vers l'intérieur.

Couleur : rose pâle.

Croissance : rapide.

Hauteur : 0.50 à 0.6 m.

Plantation : au printemps.

Multiplication : semis au printemps ou en automne ou bouture au début du printemps.

Sol : léger, humide, juste fertile, neutre ou alcalin.

Emplacement : soleil.

Origine : Afrique du Nord Europe et Asie.

Entretien : Récupérer les rhizomes de plantes ayant 2 ou 3 ans.

I.8 Nom Scientifique [H. Gaussen et al, 1982, J.L. Guignard 1989 et M. Pinkas et al, 1980]

Saponaire : *Saponaria officinalis* Son nom vient du latin « sapo » qui signifie savon. La saponine (glucoside) qui à la propriété d'adoucir l'eau, de mousser et de diluer les corps gras.

Les saponines ont des propriétés détergentes qui forment des émulsions d'huile dans l'eau (**H-E**), et produisent des écumes copieuses, lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau.

I.8.1 Saponaria officinalis

Est une plante vivace (qui vit plusieurs années), avec une tige souterraine (ce qui est appelée rizoma) dont apparaissent de nombreuses tiges aériennes, droites, cylindrique, vertes, bien que quelque choses rougeâtres, peu d'un plus demi-mètre de hauteur. Les feuilles, de deux dans deux, une face à une autre, apparaissent des grossissements de la tige (noeuds) très proéminents. Ils sont élargis, ovales, ils sont terminés en pointe, avec nervation parallèle. Les fleurs, de couleur rose pâle, avec 5 beaux pétales, sont groupées envers la partie supérieure des tiges.

Le fruit est une capsule élargie dans laquelle on ouvre quatre fentes par lesquelles on détache les semences. Ses racines sont capables de trouver de l'eau pas très profonde ou qu'elle se trouve, c'est pourquoi, si elle est planté dans un jardin, il faut avoir des soins avec les plantes voisines, parce qu'il peut leur voler toute l'eau et, en outre, envahir tout le terrain disponible. Il la lui connaît aussi avec les synonymes d'herbe

I.8.2 Localisation

C'est une plante originaire des pays riverains de la mer Méditerranéenne, bien qu'il y ait une certaine espèce qui vit en état sauvage dans des régions intérieures et au nord de l'Algérie. Il vit dans des zones humides, dans les terrains marécageux ou dans les forêts dont le sol est riche en humus (matière organique résultant de la décomposition des plantes basses et des feuilles qui tombent des arbres).

I.8.3 Récolte

Les sumidades fleuries (c'est-à-dire, les branches ou les tiges qui contiennent des fleurs et des feuilles) doivent être coupées avant la floraison, quand les cocons seront sur le point

d'ouvrir, ce qui arrive en règle générale au début d'été. Le rizoma, par contre, doit être extrait les pleins automnes, immédiatement après avoir séché la plante.

I.9 Utilisation et applications

Comme son nom l'indique, c'est l'herbe du savon. Anciennement, les populations autochtones se servaient de la racine comme savon, parce qu'elle contient des substances appelées des saponines, qui produisent de la mousse au contact de l'eau et elle a été utilisée pour dégraisser la laine. Cette plante a été cultivée depuis d'anciens temps parce que, une fois écrasée, elle sert de substitution au savon. Elle est aussi utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour préparer des sirops expectorants. L'eau de macération du rizoma après avoir ajouté du bicarbonate sodique peut être utilisée comme shampoing, parce qu'elle produit beaucoup de mousse.

a) Partie Utilisée

Le rizoma et les racines.

b) Principes Actifs

Abondants saponines (5%), huile essentielle, résine.

I.10 Effets Secondaires [L. Mulet, 1997 et M. Wicht, 1994].

Ces saponines sont responsables de leur action irritante des muqueuses digestives.

Précaution/Empoisonnements

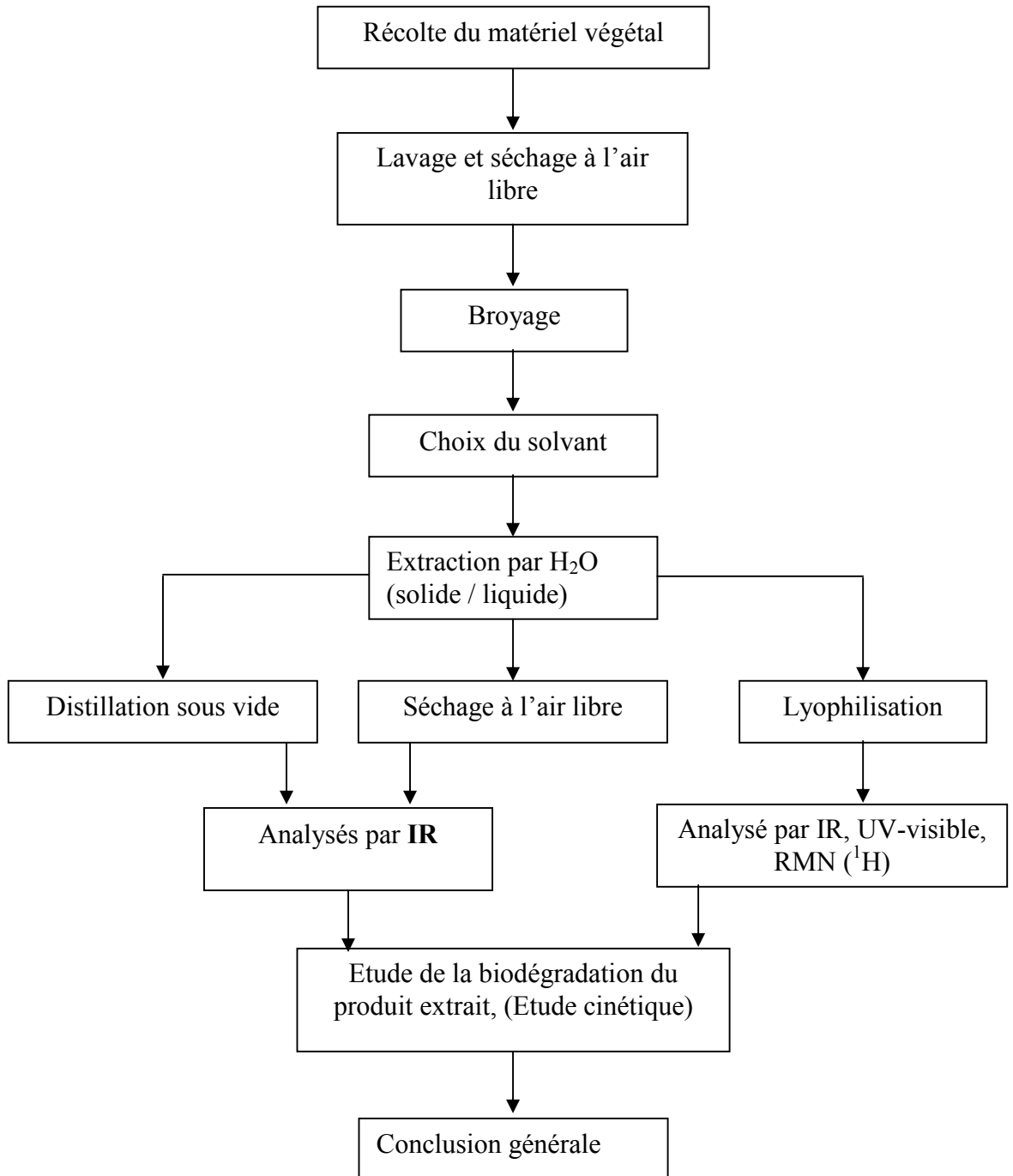
Plante en désuétude, dans une grande partie par sa toxicité potentielle : à des doses plus grandes de celles indiquées, ou par susceptibilité individuelle, il peut produire une irritation des muqueuses digestives et la dépression des centres nerveux respiratoires et cardiaques.

Tenir compte du contenu alcoolique de l'extrait fluide, du colorant et du sirop.

CHAPITRE - I -

Partie Expérimentale

PROTOCOLE DU TRAVAIL



II.1 Analyse physico-chimique

II.1.1 Détermination du taux d'humidité de la souche : [E. Pincovski, 1975]

a) Principe

Le principe est basé sur le séchage de la matière étudiée à 103-105 °C (dessiccation totale). Nous appliquons l'opération du séchage sur une quantité déterminée de la souche et nous procédons à des pesées successives de la matière première (après refroidissement dans un dessiccateur contenant du P₂O₅), jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

b) Mode opératoire

Le poids de la matière sèche été de $m_1 = 1,2932\text{g}$ de la souche naturelle.

1. On met la souche dans un plat pétrie recouvert de papier filtre dans l'étuve préchauffée à une température de 105°C environ, pendant 2 heures.
2. On retire la souche et on la laisse refroidir dans un dessiccateur qui contient du P₂O₅ et on pèse la matière.
3. On répète la première et la deuxième opération sur le résidu obtenu jusqu'à ce que le poids se stabilise. Le poids obtenu, $m_2 = 1,2073\text{g}$.

c) Calcul du taux d'humidités

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\begin{array}{l} m_1 \longrightarrow 100\% \\ (m_2 - m_1) \longrightarrow H\% \\ H\% = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 \end{array}$$

m_1 : la masse en gramme de la souche avant séchage.

m_2 : la masse en gramme de la souche après séchage et après refroidissement.

H% : taux d'humidité.

$H\% = 6.64 \%$

II.1.2 Détermination du taux des éléments volatiles

a) Mode opératoire

On prend un flacon propre et on met une quantité de la matière sèche, $M_1 = 1.0477\text{g}$ ensuite, on chauffe l'échantillon dans un creuset en céramique jusqu'à carbonisation totale (on remarque des gaz volatils). Enfin on pèse les cendres après refroidissement dans un dessiccateur sec, $M_2 = 0.2766\text{g}$

b) Résultats

Donc le taux pour les éléments volatiles est défini par la relation suivante :

$$M_1 \longrightarrow 100\%$$

$$(M_1 - M_2) \longrightarrow U\%$$

$$U\% = [(M_1 - M_2)/M_1] \times 100$$

M_1 : la masse en gramme de la souche avant carbonisation.

M_2 : la masse en gramme du charbon après carbonisation.

$U\%$: taux des éléments volatiles.

$U\% = 73.59\%$

II.1.3 Détermination du taux des sels minéraux

a) Mode opératoire

On lave les cendres obtenues avec l'eau distillée pour solubiliser tous les sels minéraux, on filtre et on sèche ensuite dans l'étuve à une température de 50-60°C pendant une journée. Enfin on pèse les cendres après séchage et on obtient $M_{\text{Cendres}} = 0.2527\text{g}$.

b) Résultats

On calcule le taux des sels minéraux de la manière suivante :

$$M_1 \longrightarrow 100\%$$

$$M_{\text{Cendres}} \longrightarrow S\%$$

$$S\% = [M_{\text{Cendres}} / M_1] \times 100$$

M_i : la masse en gramme de la souche naturelle.

M_{Cendres} : la masse du charbon après lavage puis séchage.

S% : taux des sels minéraux.

$$S\% = 2.28 \%$$

c) Calcule de la concentration de la solution

On met 20 ml de la solution précédente (les sels minéraux qui sont solubles dans l'eau) dans un flacon bien propre séché jusqu'à élimination totale de l'eau, on pèse le solide obtenu $m = 0.0042\text{g}$. Enfin on calcule la concentration de la solution de la manière suivante $C = m/v$, donc $C = 0.0042 / (20 \times 10^{-3}) = 0.21\text{g/l}$

d) Analyse des métaux alcalins et alcalinoterreux

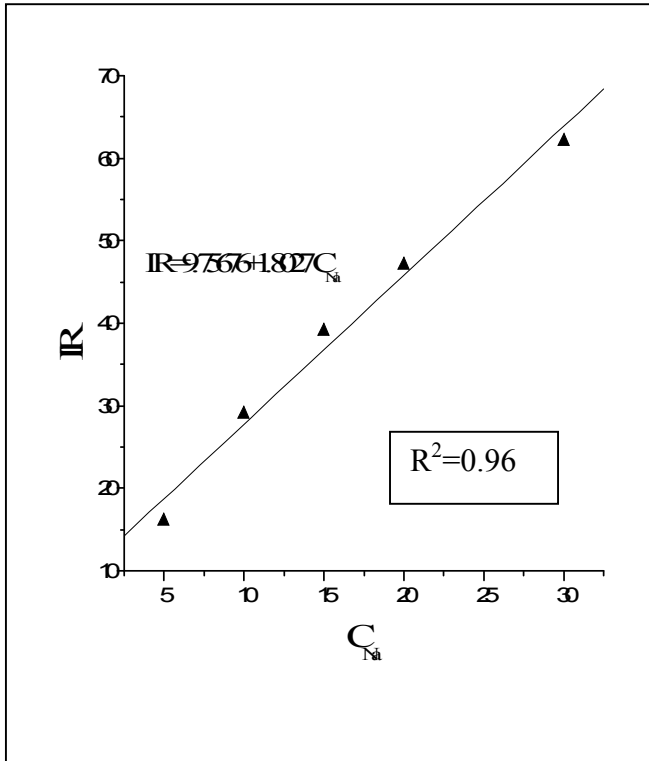
Les analyses pour les métaux alcalins (Na, K, Ca, Ba) ont été réalisées avec un appareil de « FLAME-PHOTOMETER » (Voir l'Annexe) . On obtient les résultats suivants :

Tableau II.1.3 : Analyse des métaux alcalins et alcalinoterreux

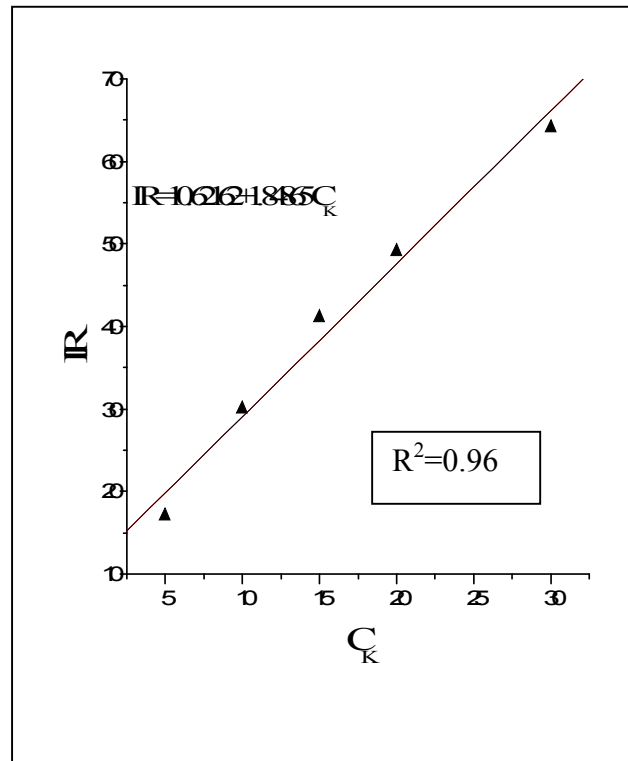
Les métaux alcalins	Intensité rétention	La concentration en ppm
Na	85,1637	41,83
K	87,9506	41.83
Ca	27,8492	8.34
Ba	49,9999	21.53

e) Courbe d'étalonnage pour les métaux alcalins (Na, K, Ca, Ba)

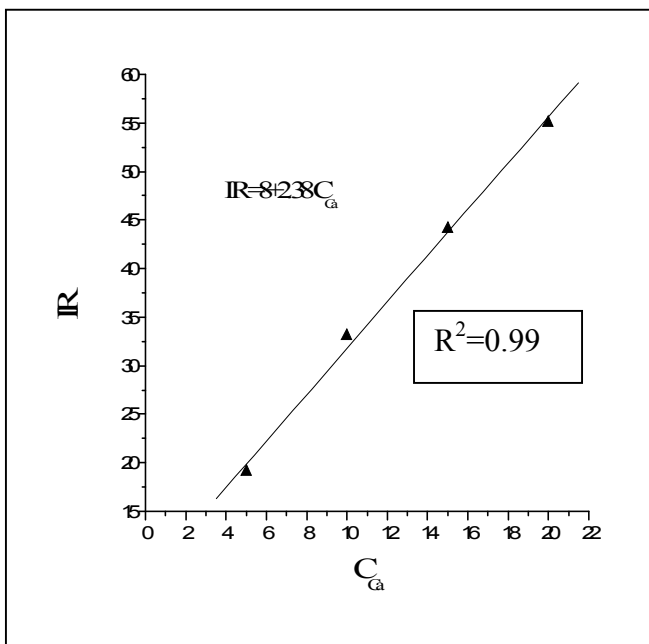
Des solutions étalons pour chaque métal ont été préparées à partir des solutions mères (1 g/l).métaux alcalins et alcalinoterreux .Les solutions des étalons utilisés sont en ppm dans la gamme [0.5-30ppm]



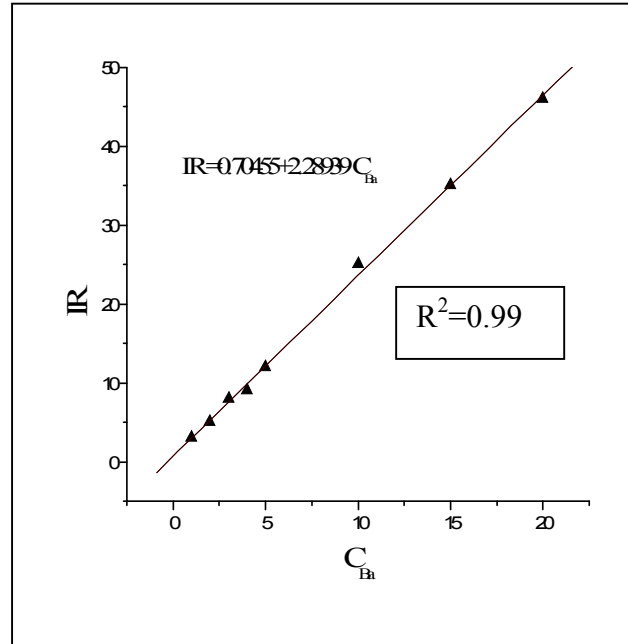
Courbe d'étalonnage de Na



Courbe d'étalonnage de K



Courbe d'étalonnage de Ca



Courbe d'étalonnage de Ba

II.2 Etude qualitative

II.2.1 Traitement préalable des échantillons

a) Lavage

Avant toute opération éliminer toutes les impuretés possibles telles que : sels, sable, coquilles, etc.

Lavage à l'eau puis séchage à l'air.

b) Broyage

L'objectif du broyage est d'optimiser le contact entre les prises d'essais et les solvants lors des diverses opérations ultérieures.

c) Choix du solvant [G. Ordermatt 1986]

Les similitudes physico-chimiques du solvant et du produit à purifier constituent le critère le plus général de sélection du solvant de recristallisation. Le choix s'effectue par des tests de solubilité ou à l'aide des tableaux constantes physique en tenant compte des exigences suivantes :

- Le solvant ne doit pas réagir chimiquement avec le solide à purifier.
- La solubilité du produit doit être élevée dans le solvant chaud et faible dans le solvant froid.
- Les impuretés organiques doivent être solubles dans le solvant froid ; elles restent alors en solution au moment de la cristallisation.
- La température d'ébullition du solvant doit être inférieur au point de fusion du solide ; autrement une phase huileuse risque de se former. Le solvant doit être toxique et peu inflammable.
- Le choix du solvant se fait à l'aide du test suivant :

Mettre environ 0.2g d'échantillon dans un tube à essai et ajouter 3cm³ des solvant de H₂O, T.H.F, EtOH, MeOH et CCl₄.

Le solide se dissout facilement dans l'eau à température ambiante par rapport aux autres solvants organiques donc le produit de saponine est un composé très soluble dans l'eau. Cette propriété est mise à profit pour leur extraction.

II.2.2 Extraction solide-liquide

a) Généralités [Ivanchina 2000, Van der sloot 1997]

Le principe de l'extraction solide-liquide est la mise en contact d'une substance et le solvant, ce qui entraîne la dissolution d'une partie des constituants qui sont de trois types :

- Des facteurs physiques

La taille et la forme des particules, l'homogénéité de la substance, du temps d'exposition, la vitesse d'agitation, la température et le temps d'extraction.

Ce type d'extraction solide-liquide a servi auparavant à caractériser les résidus d'incinération dont la composition peut varier de façon importante, et également à mettre en évidence différents paramètres importants notamment la taille des particules [Buchholz et al.1993, Fällman, 1997].

Ainsi la diminution de la taille des particules va augmenter la concentration de la solution extraite. [Jervis .1995]

Les conditions de conservation de la solution extraite influent beaucoup sur la concentration de la solution [Meima et Comans, 1997].

- Des facteurs chimiques

L'établissement d'un équilibre de solubilité où interviennent le contrôle cinétique de la dissolution, le potentiel de lessivage des constituants et les conditions d'oxydo-réduction.

b) Principe

Le principe est basé sur l'extraction de saponine par l'eau bidistillée sur KMnO_4 pour éliminer toute trace d'impureté et d'oxygène à $\text{pH} = 6,78$ et conductivité = 9,32 Mho

c) Mode opératoire

Dans un cristalliseur de (1L) on met 100g de la souche naturelle (les racines de la plante de saponaria officinal) et on l'agite à température 40°C pendant 5 heures puis on la refroidit et enfin on la filtre.

d) Filtration

On filtre jusqu'à séparation de la phase liquide. On obtient une solution légèrement colorée jaune.

Remarques :

- La phase solide est séchée puis extraite à l'aide d'un l'appareil Soxhlet. (Fig. 01)
- Pour concentrer la solution et éliminer les impuretés organiques, on congèle la solution extraite (S) à basse température puis on la décongèle.

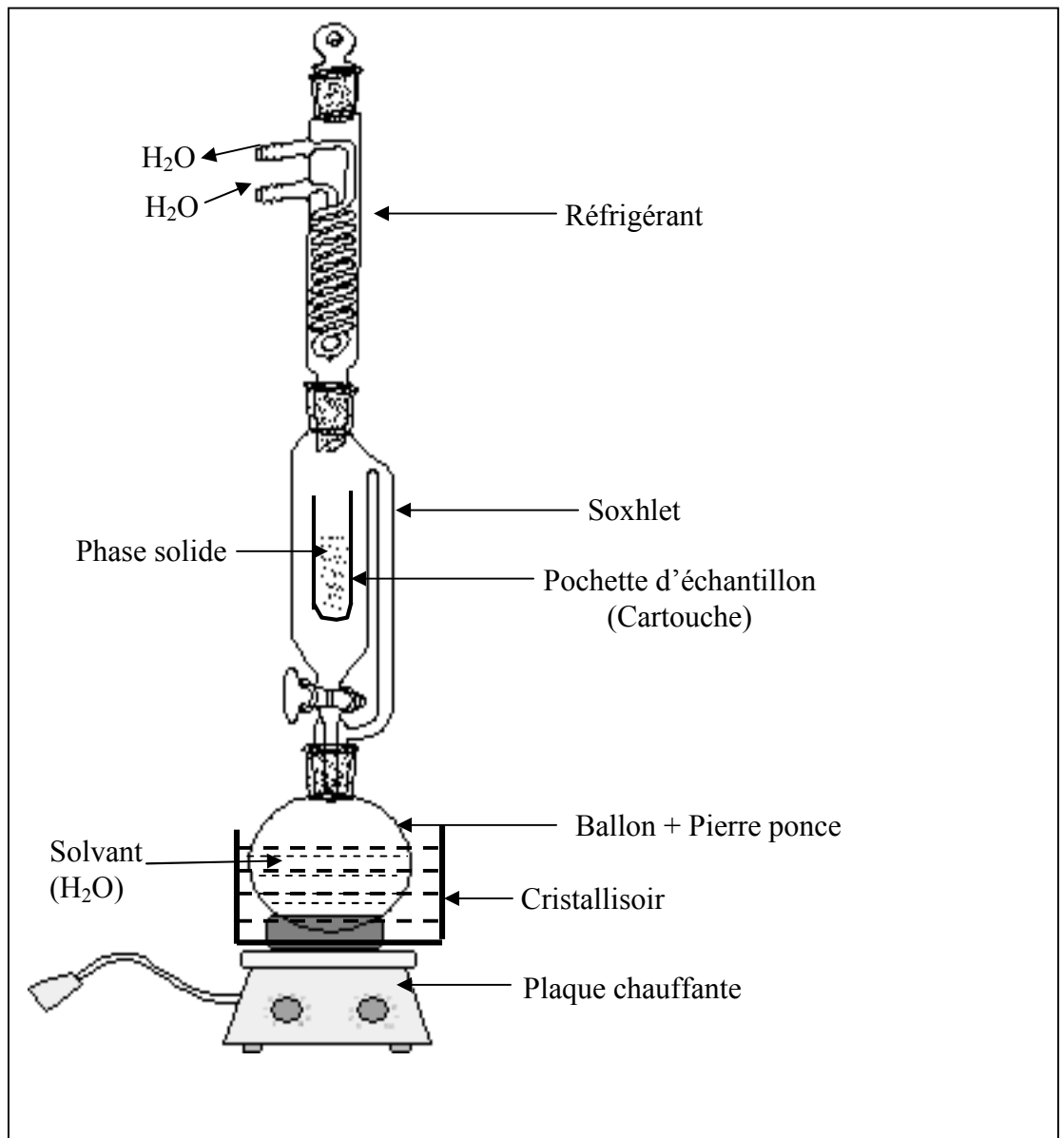


Fig. 01 : Montage d'extraction par l'appareil Soxhlet

II.3 Analyse du produit extrait

La quantité d'eau dans la solution extrait est presque 70%. Pour l'élimination totale de l'eau et obtenir de bons résultats, opérations ont été conduites, à savoir la distillation sous vide a température de 40°C, lyophilisation et évaporation à l'air.

II.3.1 Distillation sous vide

a) Principe

Les changements d'état sont largement utilisés dans toutes les étapes de séparation et de purification. La distillation sous vide est une technique basée sur le changement d'état liquide-vapeur à faible température (40-50°C), sans modifier la structure initiale du produit.

b) Mode opératoire

Dans un ballon mono col de 500 ml on a introduit le mélange extrait (S), le ballon a été installé dans un bain de sable réglé d'une manière à ce qu'il ne dépasse pas 40-50 °C. Le ballon de récupération est relié à deux pièges plongés dans un bain de glace, (glace + NaCl) et ensuite à une pompe à vide de type NEUBERGER.D-79112.Freiburg et $P_{\max} = 4$ bar. Le montage de la distillation est représenté par (Fig.02). On obtient une matière solide (des cristaux marron) qui ont été analysés par spectroscopie infrarouge (Voir l'annexe II, P : 58).

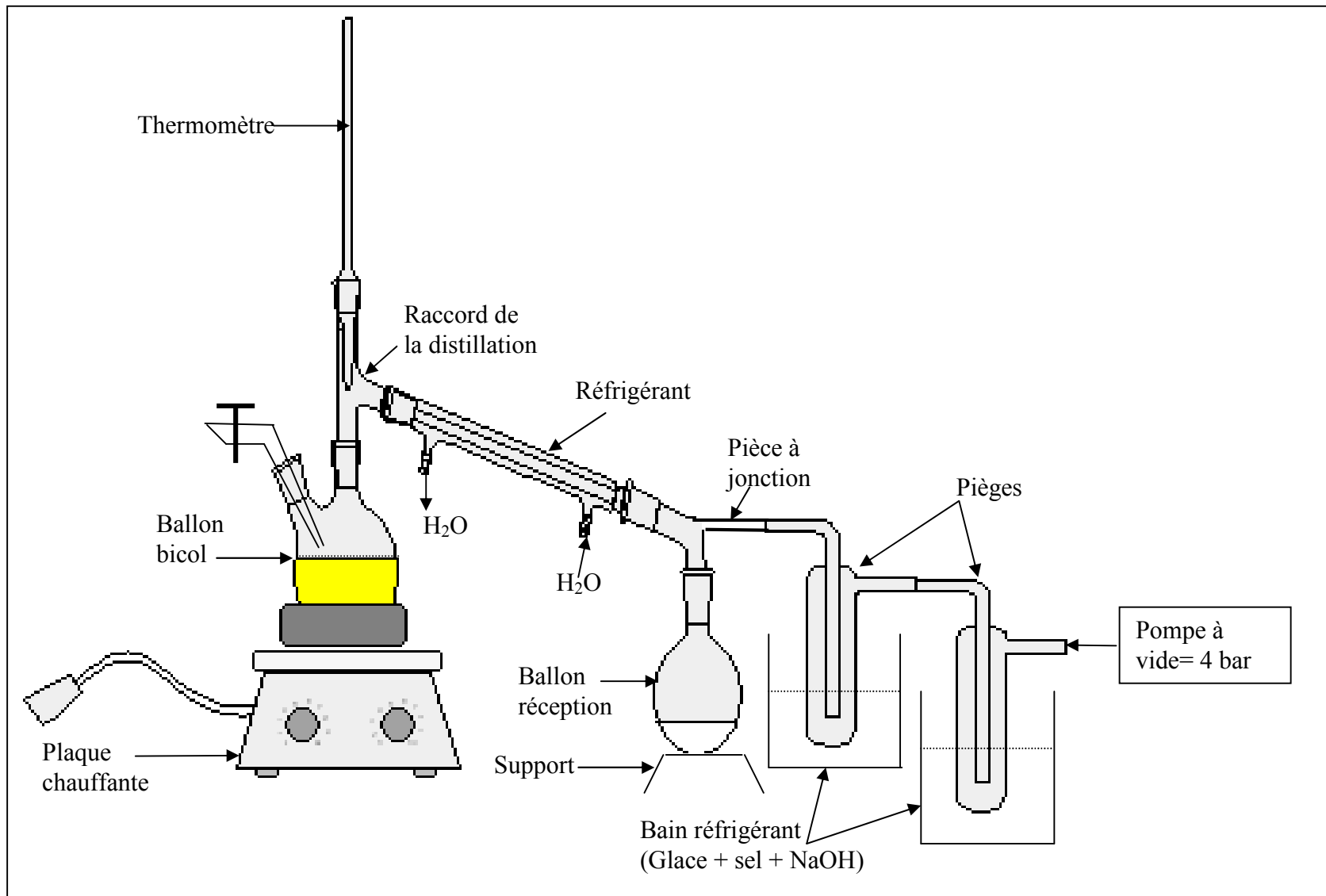


Fig. 02 : Montage de la Distillation sous vide

II.3.2 Evaporation

a) Séchage à l'air libre [G. Ordermatt et al, 1986]

Le séchage à l'air libre est une méthode simple qui écarte les problèmes liés au chauffage des cristaux (Sublimation, Fusion, Décomposition). Par contre, elle est lente (Le séchage pouvant durer de quelques heures à quelques jour et ne peut être employée lorsque les cristaux sont hygroscopiques ou s'oxydent à l'air ambiant contenant de la vapeur d'eau, cette méthode ne permet pas l'élimination complète de l'humidité.

b) Mode opératoire

Dans un flacon en verre de 100ml on met 40 ml de la solution de l'extrait (S), on évapore à température ambiante. Après évaporation de quelques millilitres d'eau on observe un précipité qui se forme. On continue l'évaporation jusqu'à élimination totale de l'eau et on obtient des cristaux jaunes. Le produit obtenu a été analysé par Spectroscopie infrarouge (Voir l'annexe II, P : 59).

II.3.3 Lyophilisation

a) Définition

La lyophilisation est un procédé qui permet d'extraire l'eau interstitielle des sédiments sans modifier leur volume, ni leur structure initiale à température ambiante.

La lyophilisation utilise le principe physique de la sublimation. L'opération se déroule en quatre étapes.

- Congeler à basse température (-20 à -80°C) la solution pour que l'eau qu'elle contient soit transformée sous forme de glace.
- En suite sous l'effet du vide (1×10^{-3} mbare), la glace est sublimée sous forme de vapeur d'eau en 8 à 12 heures.
- La vapeur d'eau est condensée et récupérée dans un piège à froid.
- Une fois que toute la glace est sublimée, les sédiments déshydratés sont consolidés, par imprégnation par des résines polymères sous vide de (700 à 900 mbar).

b) Présentation du matériel

- Dessiccateur avec un couvercle à robinet.
- Congélateur.
- Bain réfrigérant (Glace + NaCl).
- Pièce à jonction.
- Raccord avec robinet.
- Pompe à vide (ELNOR MOTORS B-3150 HAACHT ALCATEL).

c) Mode Opérateur

On prend une quantité connue de la solution dans un flacon pré-pesé, propre et sec, congeler la solution de l'extrait (S) à basse température (-5°C), puis lyophiliser (Fig. 03).

On obtient des cristaux jaune qui on été analysées par IR, RMN (^1H), UV [Voir l'annexe II, P : 60 pour IR et l'annexe II, P : 61 pour RMN (^1H)] et Fig.II.4.3 pour UV-Visible

Remarque :

La sublimation est le passage de l'état solide à l'état gazeux directement, sans passer par l'état liquide.

Le séchage de la solution à l'air libre et à température ambiante n'élimine pas la totalité de l'eau interstitielle, mais la lyophilisation est une bonne méthode pour éliminées les traces d'eau et donne de bon résultats par rapport aux deux techniques précédentes.

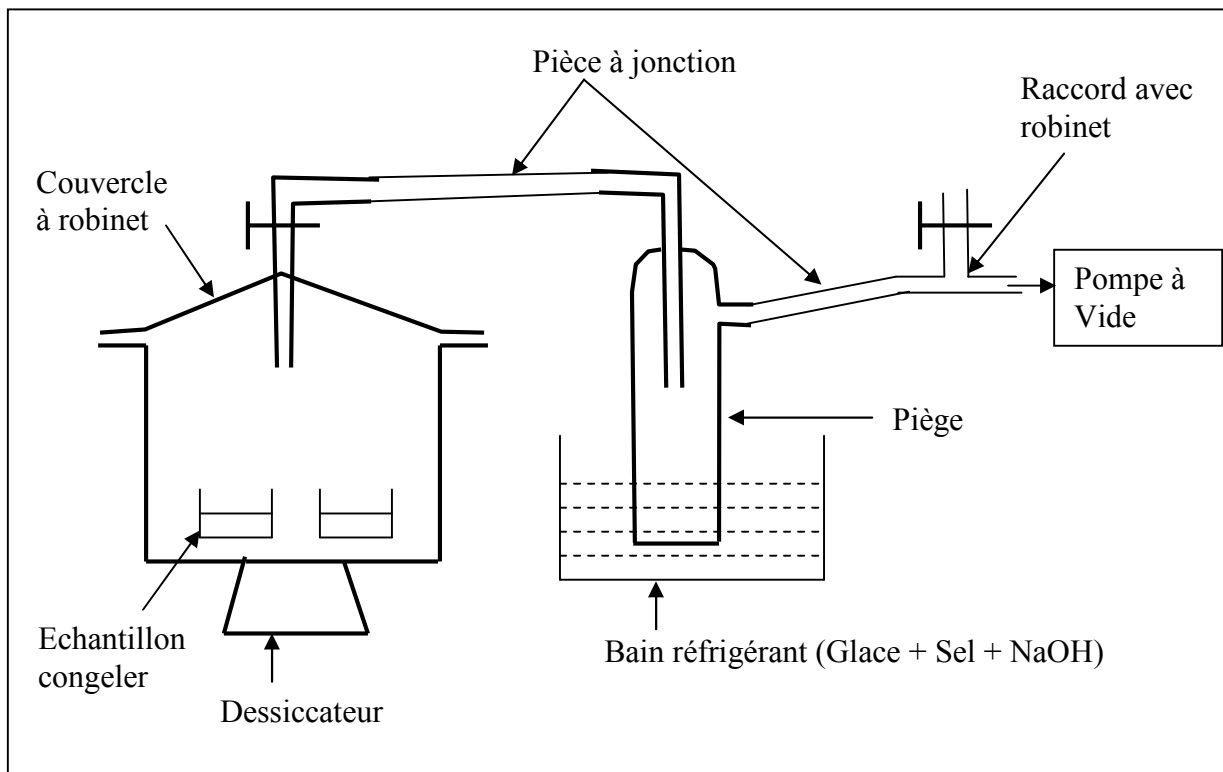


Fig. 03 : Montage d'extraction liquide / solide (lyophilisation)

II.4 Résultats

L'interprétation des résultats se fait à partir du produit obtenu de la lyophilisation.

II.4.1 Point de fusion [Voir annexe I, P : 57]

Le point de fusion de ce produit est de 236°C.

II.4.2 Interprétation des spectres IR

a) La section de droite ($< 1500\text{cm}^{-1}$)

Est appelée « empreinte digitale » par ce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres IR différents, (aux même positions et intensités relatives) on a pu conclure avec confiance qu'il s'agit de spectres du même composé. Le nombre important de bandes rend ardue l'analyse de cette section. De plus, la nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre révèlent peu d'informations structurelles, vous pouvez donc, initialement ignorer le partie droite du spectre et concentrer votre analyse sur la partie gauche.

b) La section de gauche ($> 1500\text{ cm}^{-1}$)

Comporte la majorité des bandes, caractéristiques de groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liaisons, C=O, O-H, N-H, C≡C, C=C, C≡N et NO₂, est généralement évidente et procure de l'information structurelle vers 3000cm^{-1} puisque presque tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.4.2 : Interprétation du spectre IR du produit extrait Saponine (Silvestein. 1998 et Zerarka. 1994)

Fréquences	Vibrations
3392.6cm ⁻¹	Vibration d'allongement de l'hydrogène porté par l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle (Alcool lié).
2929.7 et 2858.3 cm ⁻¹	Vibration d'allongement de l'hydrogène porté par l'atome du carbone ou position α par rapport à la fonction hydroxyle (-CH2-)
1841.9 cm ⁻¹	Vibration d'allongement de liaison C=O du cycle
1649.0 cm ⁻¹	Vibration d'allongement de liaison C=C du cycle
1647.1 cm ⁻¹	Vibration de valence qui correspond aux carbonyles dans un système conjugué
1342.4 et 1417.6 cm ⁻¹	Vibration de formation dans le plan de liaison O-H du groupe Hydroxyle
1001.0 et 1153.4 cm ⁻¹	Vibration d'allongement de liaison C-O-C du cycle

II.4.3 Spectre UV (λ_{\max} en nm)

La solution a été préparées dans l'eau distillée à pH = 6.76 et la conductivité = 8.33 μ s.

Les mesures d'absorbance ont été enregistrées sur un appareil de spectrophotomètre dans des cellules en quartz, [Voir annexe I. P : 57].

A concentration C =7.49.10⁻³ mol/l. On obtient le spectre suivant :

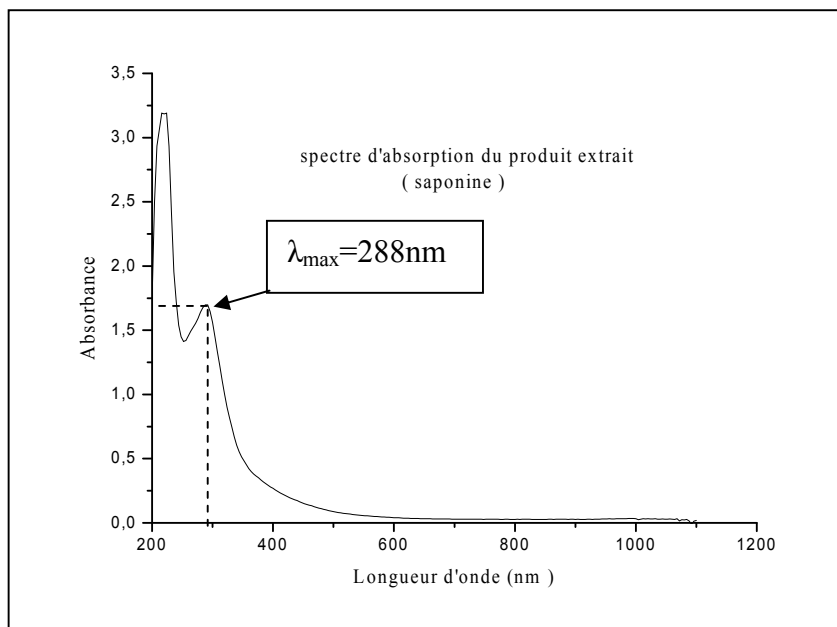


Fig.II.4.3 : Spectre d'absorption de la substance extraite (lyophilisée).

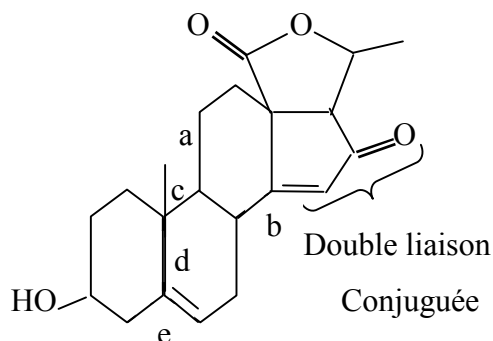
Longueur d'onde maximum d'absorbtion

$\lambda_{\max} = 288 \text{ nm}$ (observée).

- **Calcul de la longueur d'onde de la structure**

La structure que nous proposons est :

[β -Hydroxy-20-methylpren-5, 14-dien-16-one-(18-20-lactone)] [Lyger et al. 1996]



Valeur de base	+215
Deux double liaison exocycliques	+10
Cinq substituants : a, b, c, d, e	+25
Une conjugaison supplémentaire	+30
λ_{\max} Calculée	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black; margin-bottom: 5px;"/> +280nm

M = 342.429 g/mol

II.4.4 Spectre de RMN

Pour l'étude RMN ^1H nous avons utilisé des concentrations de l'ordre de 1mg dans 5cm^3 du solvant et des tubes de 5mm de diamètre, [Voir annexe I. P : 57].

Spectre de RMN (^1H , ppm, D_2O) :

On obtient une bande déformée dans la région de [3.25 - 4.00 ppm] et $J = 0.7733$ (Voir annexe V, P : 61).

Conclusion

Les substances (tensioactifs) sont dangereux tant pour l'homme que pour l'environnement s'est pourquoi on propose un nouveau détergent composite et tensioactif biodégradable une fois rejeté après usage dans les eaux résiduaires.

Les techniques de spectrophotométrie sont largement utilisées en chimie des eaux pour qualifier et quantifier des substances d'une part; la spectrophotométrie UV-Visible est essentiellement utilisée pour la détection et la quantification de substances, d'autre part la spectrophotométrie IR s'oriente exclusivement vers les substances de nature organique. En ce qui concerne les substances prioritaires (et émergentes type tensioactifs) aucune étude comportant UV-Visible et IR pour leur détection n'a encore été réalisée. Un tel outil permettrait d'éviter ou de limiter l'utilisation de méthodes plus lourdes, coûteuses et longues comme sont les techniques chromatographiques.

II.5 Courbe d'étalonnage du produit extrait

II.5.1 Préparation des solutions

La concentration de la solution extraite (Lyophilisée) a été déterminée par pesée. Donc on prend 0.41g de la substance lyophilisée diluée dans un 100mL d'eau.

$C = n/v$ et $n = m/M$ donc : $C = m / M.v$ sachant que :

m : la masse de la substance extrait (saponine).

M : la masse molaire (342,429g/mol).

V : volume du solvant.

$$C = 1.197.10^{-2} \text{ mol / l}$$

Les solutions de la substance avec des concentrations différentes sont préparées à partir de la solution initiale $C_i V_i = C_t V_t$ sachant que :

C_i : la concentration initiale de la substance (1,197.10⁻²mol/l).

V_i : volume de la substance initiale (1ml).

C_t : la concentration de la solution préparée (étalon).

V_t : volume total de la solution préparée.

On lit l'absorbance « A » de chacune de ces solutions à la valeur de la longueur d'onde égale à 288 nm. Les résultats obtenus sont résumé dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : Variation de la concentration du produit extrait en fonction de l'absorbance.

Concentration (mol / l) 10⁺³	0.000	2.990	2.390	1.710	1.090	0.748	0.570	0.460	0.234	0.118
Absorbance (A)	0.000	0.588	0.451	0.374	0.249	0.167	0.143	0.123	0.080	0.075

II.5.2 Traitement des résultats

La courbe $A = f(C)$ à été tracé avec les valeurs obtenues dans la dernière section (le logiciel utilisé pour les graphes est Origine 6.0)

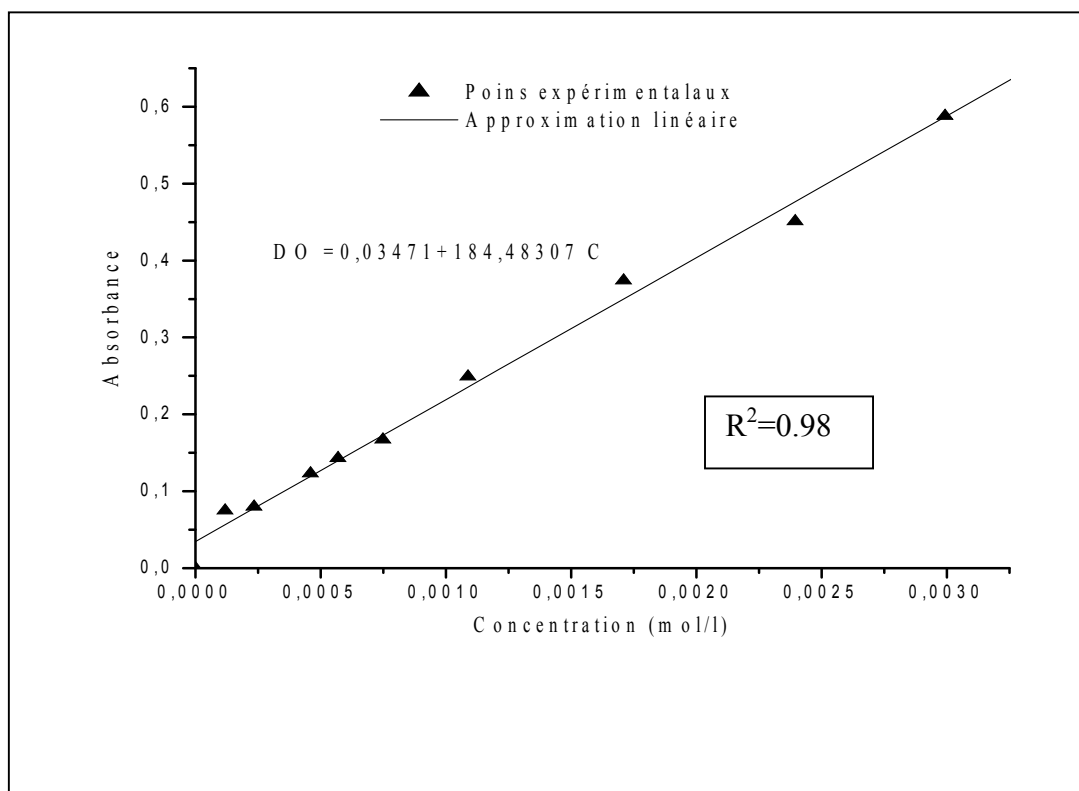


Fig.II.5 : Courbe d'étalonnage du produit extrait (saponine) $C_{21}H_{26}O_4$

II.5.3 Loi de Beer-Lambart [Rouessac et al 2000]

$A = \epsilon \cdot L \cdot C$; avec

$A \equiv DO$: Absorbance (Densité optique).

ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire d'extinction molaire ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ou $mol^{-1} cm^2$).

L : Trajet optique (1cm).

C : concentration de la substance dans la solution (mol/l).

A partir de la courbe d'étalonnage on peut déterminer le coefficient d'extinction molaire du réactif.

$$\epsilon = (184.48307 \pm 6.34577) l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Puis on peut calculer la concentration de la substance dans la solution à partir de l'équation :

$$C = (A - 0.03471) / 184.48307$$

Et on suit la biodégradation du produit extrait (saponine).

II.5.4 Etude qualitative du tensioactif (OMO)

On met une quantité de la substance du tensioactif (Catalyseur) dans un solvant de l'eau bidistillé à concentration de 3.5g/l et on l'analyse par l'appareil UV-Visible. On obtient le spectre suivant :

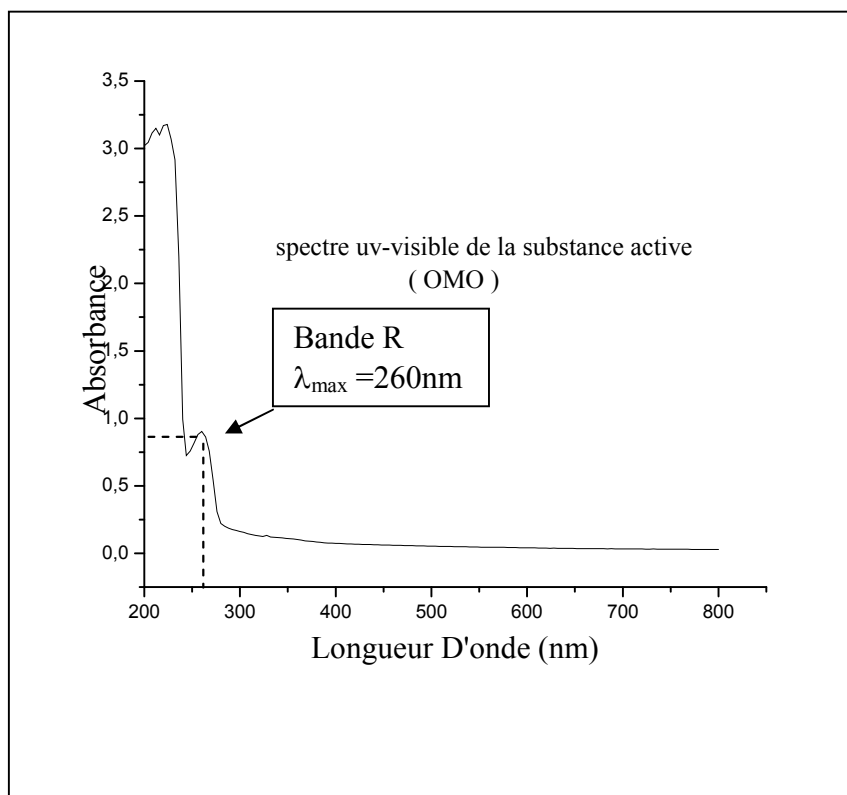


Fig.II.5.4 : Courbe d'absorption de savon synthétique (OMO).

Remarque

On lit la longueur d'onde du OMO et du produit extrait pour confirmer que l'absorbance étudiée dans l'étude cinétique (à $\lambda_{\max} = 288 \text{ nm}$) est seulement celle du produit extrait.

II.6 Etude des paramètres catalyseurs (Etude cinétique)

II.6.1 Etude cinétique

a) Principe

La chimie cinétique est le domaine de la chimie qui étudie la vitesse spécifique maximale de dégradation du substrat et les facteurs qui les influencent. Les facteurs cinétiques capables de modifier la vitesse d'une réaction sont :

- La nature des réactifs (la matière première).
- La concentration des réactifs.
- La température.
- La présence d'un catalyseur.
- La nature du solvant.
- L'agitation.
- La lumière pour les réactions photochimiques.

b) Les conditions du travail

Dans un Erleyn Meir de (1L) on met 300 ml de la solution extraite à concentration initiale fixe, on mesure cette concentration par un UV-Visible pour chaque opération avec une quantité de tensioactif (OMO) 0,5g et on suit les changements de la concentration qui subissent l'influence des facteurs cinétiques : d'agitation, de température et de temps. On obtient les résultats suivants :

II.7 Les paramètres qui influencent la réaction

II.7.1 Effet d'agitation (l'effet mécanique)

Les conductions fixées [Vitesse d'agitation = 500 tours/min].
 $C_0 = 4.79 \cdot 10^{-3}$ mol/l ; T= ambiante [25-30°C] température du laboratoire. Et chaque 15 minutes on lit la DO ensuite on tire la concentration de la substance étudiée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.7.1 : Résultats de l'étude cinétique de l'influence d'agitation sur la réaction.

Temps (min)	Absorbance	Concentration (mol / l) 10 ⁺³
0	0.918	4.79
15	0.907	4.73
30	0.898	4.68
45	0.892	4.65
60	0.887	4.62
120	0.850	4.42
180	0.759	3.93
240	0.750	3.88
300	0.680	3.50
360	0.657	3.37
420	0.625	3.20

La courbe de la variation de la concentration de la substance au cours du temps a l'allure suivante :

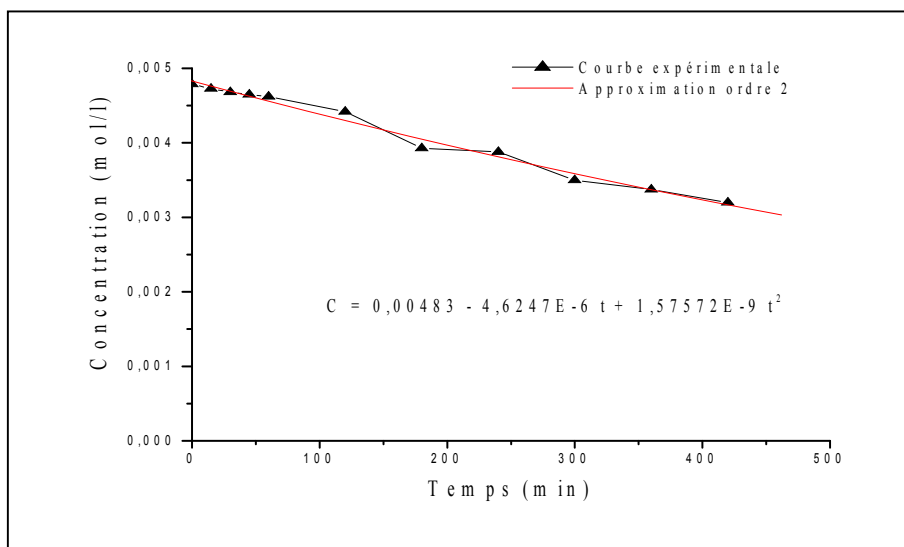


Fig.II.7.1 : Variation de la concentration de la substance au cours du temps (l'effet d'agitation).

II.7.2 Effet de la température

Dans les mêmes conditions de l'expérience précédente et pour chaque opération (la concentration de la solution extraite et la quantité du tensioactif), on change la température.

On met 300 ml de la solution extraite avec 0,5g d'OMO. On suit ensuite la variation de la concentration de la substance au cours du temps. Le tableau suivant résume les résultats.

Tableau II.7.2 : Résultats de l'étude cinétique de l'influence de la température sur la réaction.

Température Temps (min)	(°C)							
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
	10 ⁺³	10 ⁺³	10 ⁺³	10 ⁺³	10 ⁺³	10 ⁺³	10 ⁺³	10 ⁺³
0	4.70	4.79	4.85	4.78	4.78	4.75	4.74	4.68
15	4.67	4.64	4.74	4.64	4.32	4.01	3.50	3.11
30	4.60	4.55	4.52	4.51	3.79	3.85	2.92	2.64
45	4.53	4.42	4.21	4.10	3.16	3.25	2.47	2.32
60	4.48	4.22	4.05	3.95	3.09	2.59	2.12	1.45
120	4.22	3.99	3.52	3.17	2.96	2.02	1.99	1.48
180	4.1	3.88	3.11	2.91	2.60	2.06	1.78	1.12
240	3.97	3.62	2.98	2.47	2.38	1.68	1.52	1.14
300	3.78	3.34	2.42	2.21	2.03	1.43	1.41	0.863
360	3.62	3.18	2.28	2.00	2.08	1.12	1.05	0.782
420	3.54	3.05	2.01	1.84	1.77	0.906	1.03	0.798

Remarque

Pour étudier l'effet de la température on trace la variation de la concentration de la substance extraite par rapport au changement de la température pendant 1 heure pour chaque opération, on obtient la courbe suivant :

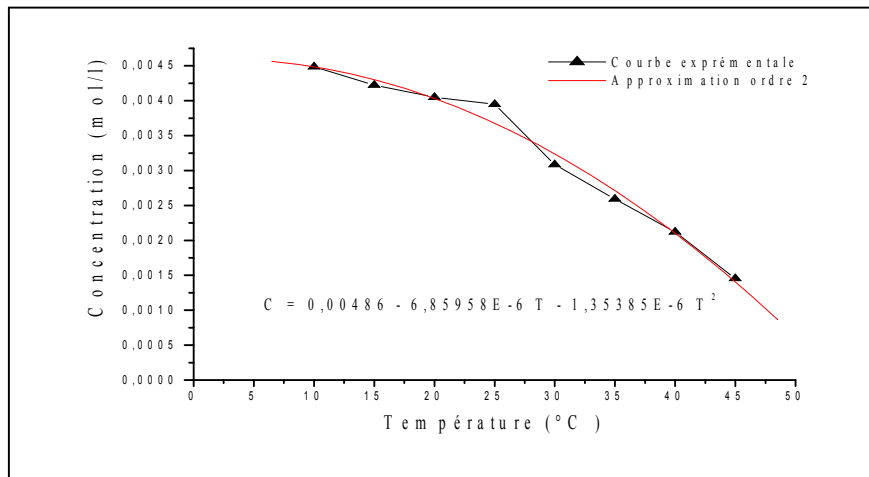


Fig.II.7.2 : Variation de la concentration en fonction de la température.

On remarque que la dégradation de la substance s'élève au fur et à mesure que la température des réactifs est grande. Donc la vitesse de dégradation a une grande énergie dans le milieu réactionnel.

II.7.3 Evaluation de la réaction en fonction du temps

Pour étudier l'effet du temps on choisie une température fixe (25°C) et on trace la variation de la concentration de la substance au cours du temps. On obtient la courbe suivante :

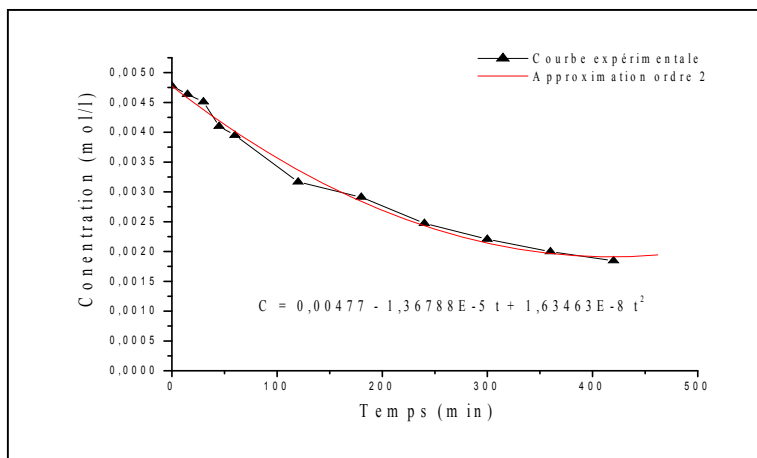


Fig.II.7.3: Courbe de dégradation de la substance extraite par rapport au temps à température 25°C.

Conclusion

En chimie cinétique on peut déterminé l'influence des facteurs physiques : l'effet mécanique (l'Agitation), la température et le temps. On remarque que la concentration du réactif étudiés décroît avec au : temps, la température et les mouvements entre les molécules (collisions).

II.8 Paramètres Cinétiques

II.8.1 Equation de la vitesse et l'ordre de réaction

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la concentration des réactifs à température fixe et de la présence d'un catalyseur.

L'équation de la vitesse exprime la relation entre la vitesse et les concentrations des réactifs pour une équation chimique et l'ordre de la réaction est déterminé expérimentalement.



En générale la vitesse de la réaction est :

$$dC / dt = -kC^m \quad (1) \text{ [labuza et Riboh.(1982) , Ramaswani et al. (1989) et Van Boe Kel . (1996)]}$$

C : la concentration molaires exprimées en (mol / l).

k : la constante cinétique de la réaction.

m : ordre de la réaction.

t : temps de la réaction.

On suppose que la vitesse de la réaction est d'ordre 2. On obtient l'équation suivante :

$$dC / dt = -kC^2 \quad (2)$$

Après intégration de l'équation (2) on obtient l'équation cinétique suivante :

$$1/C_t = 1/C_0 + k t \text{ ou bien } (C_0 - C_t) / C_0 C_t = k t.$$

Equation cinétique de la réaction d'ordre 2 sachant que :

C₀ : la concentration initiale.

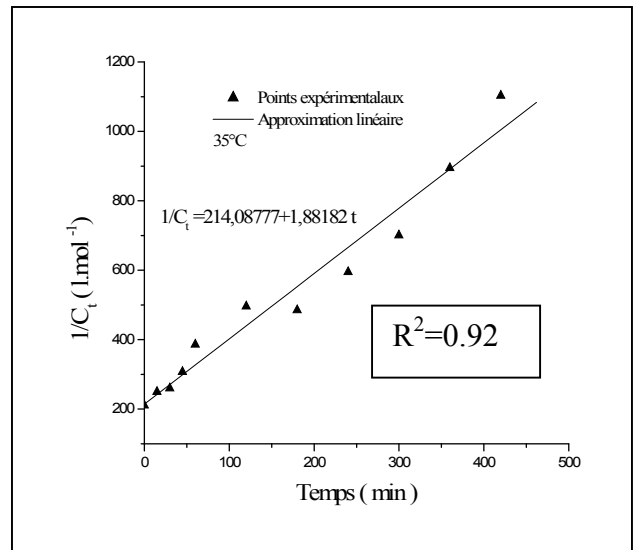
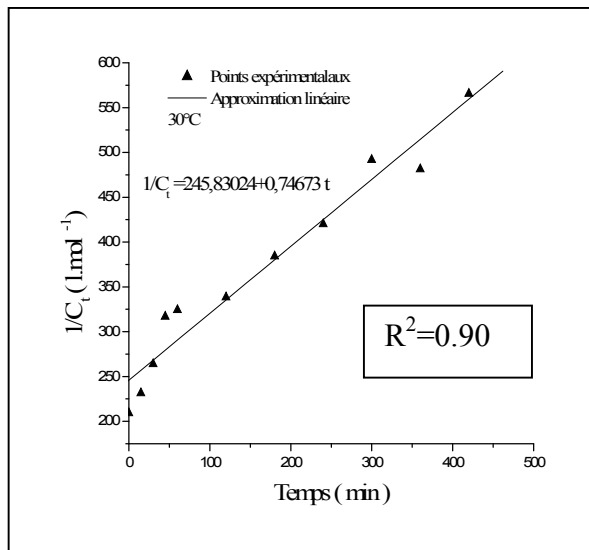
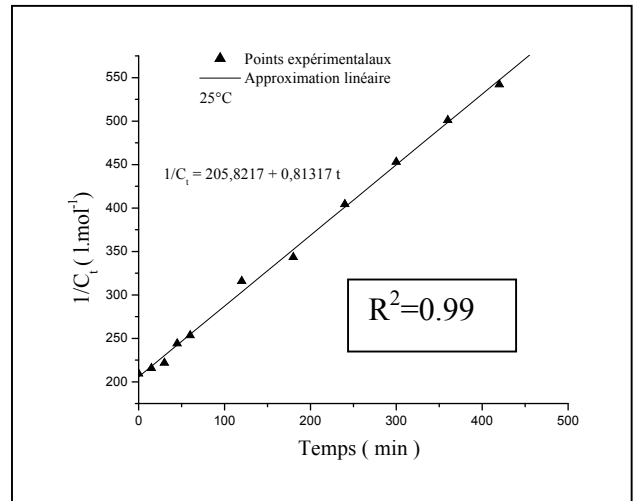
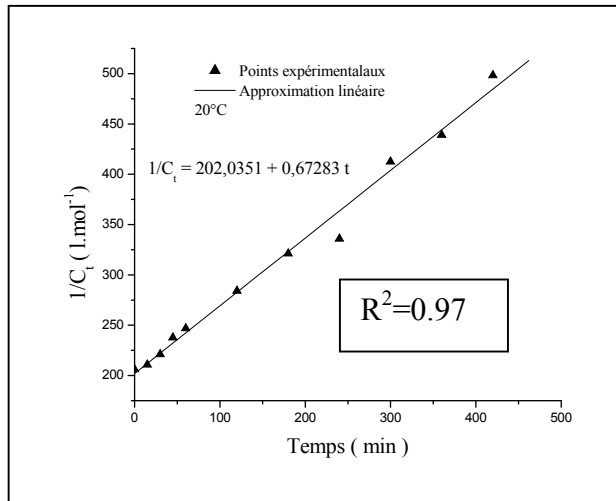
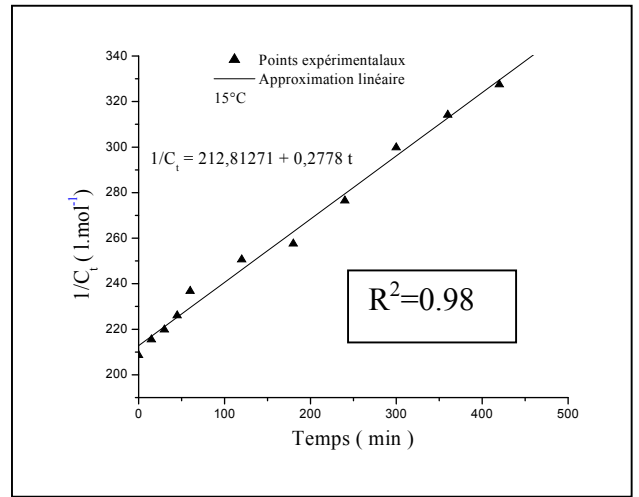
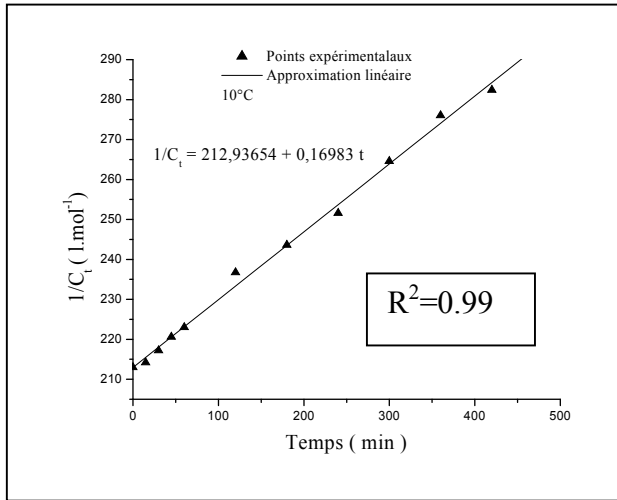
C_t : la concentration de la substance.

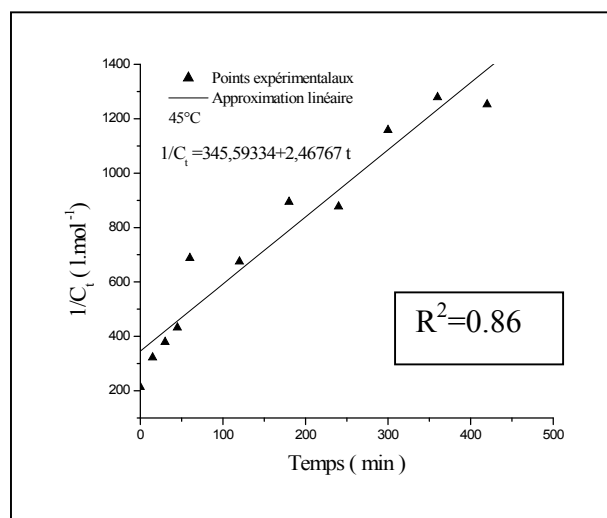
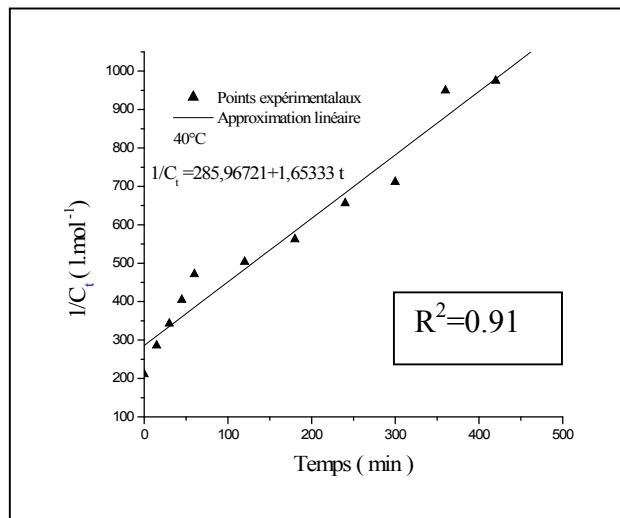
k : La constante cinétique de la réaction mais cette constante peut prendre différentes valeurs.

k = f(T).

On trace les courbes 1/C en fonction de t.

Fig.II.8.1 : Courbes de la variation de la concentration en fonction du temps à des températures différentes





II.8.2 Interprétation

A partir de la courbe linéaire des tests précédents, on peut conclure que la dégradation du produit extrait est très bien représentée par une cinétique du 2^{ème} ordre.

Grâce à cette courbe (à température 25°C) on peut conclure les informations suivantes :

- La courbe $1/C = f(t)$ est une droite, la réaction est obligatoirement d'ordre 2.
 - L'ordonnée à l'origine est $1/C_0$.
 - La pente de la droite vaut k .
- $k = \text{tg}\theta$ pour chaque température.

II.8.3 Détermination du temps de demi-vie

Le temps de la demi-réaction ou demi-vie de la réaction est le temps nécessaire pour que la moitié d'un réactif soit transformé en produit.

Donc à $t_{1/2} \longrightarrow C_t = C_0 / 2$ et à partir de l'équation d'ordre 2 on peut déduire que

$t_{1/2} = 1/kC_0$ est une caractéristique pour les équation d'ordre 2.

Après les calculs on obtient le tableau suivant :

Tableau II.8.3 : variation de la constante de la réaction et temps demi-vie en fonction de la température.

Température (K)	Concentration initiale (mol / l) 10^{+3}	Constant de la réaction k (l/min. mol)	Temps demi-vie (min)
283	4.7	0.16983	1252.82
288	4.7	0.27780	765.90
293	4.95	0.67283	300.25
298	4.86	0.81317	253.03
303	4.07	0.74673	329.20
308	4.67	1.88182	113.76
313	3.5	1.65333	172.96
318	2.89	2.47014	140.08

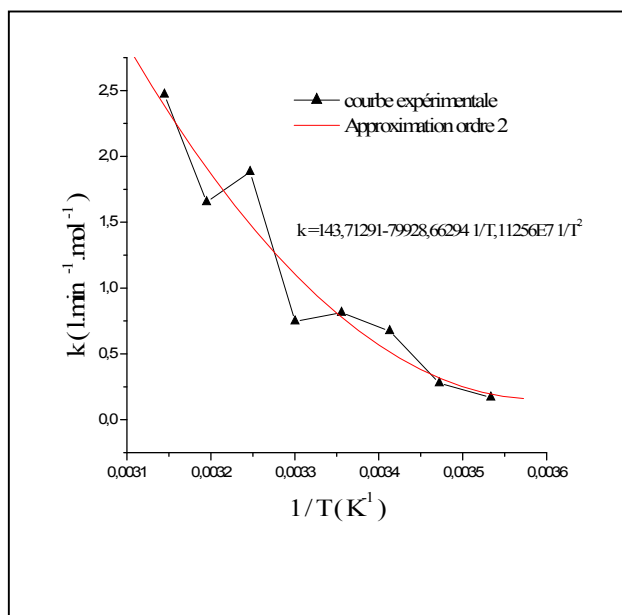


Fig.II.8.3.a : Courbe de la variation $k = f(1/T)$.

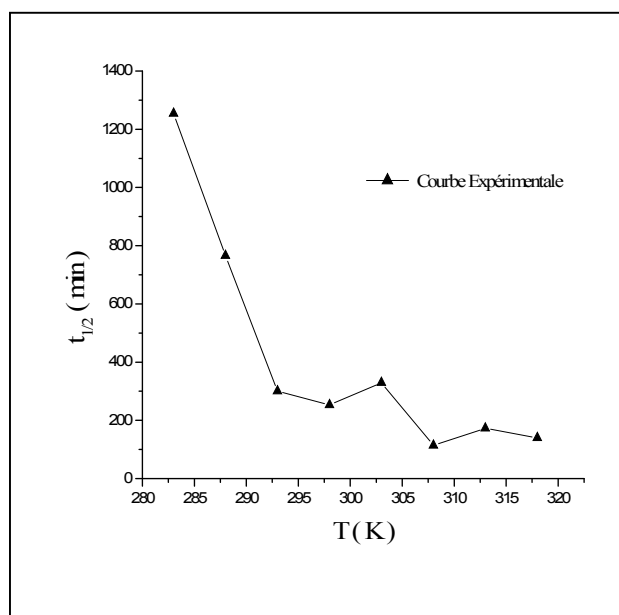


Fig.II.8.3.b : Courbe de la variation $t_{1/2} = f(T)$.

II.9 Détermination de l'énergie d'activation

II.9.1 Définition

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique le plus souvent une réaction. En effet pour démarrer un processus on doit souvent faire face à une barrière énergétique (c'est-à-dire apporter un minimum d'énergie pour le démarrage) cette quantité est exprimée selon le système international d'unités, KJ/mol de réactif. Cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation. Elle peut être diminuée en utilisant un catalyseur.

II.9.2 Loi d'Arrhenius

A partir l'équation Arrhenius

$$k = Ae^{-E_a/RT} \text{ [labuza et Riboh. (1982), Ramaswani et al. (1989) et Van Boe Kel . (1996)]}$$

Avec :

E_a : énergie d'activation de la réaction exprimée en (KJ/mol).

R : constante de gaz ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

A : facteur exponentiel.

k : constante de la vitesse de la réaction déterminée pour chaque température a partir de l'équation de la réaction d'ordre 2. On obtient le tableau :

Tableau II.9.2: Variation de la constante de la réaction en fonction de la température (Equation d'Arrhenius)

Température (K)	$1/T \text{ (K}^{-1}) 10^{+3}$	Constant de la réaction k ($\text{l. min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\text{Ln } k$
283	3.53	0.16983	-1.77296
288	3.47	0.27780	-1.28085
293	3.41	0.67283	-0.39626
298	3.36	0.81317	-0.20682
303	3.30	0.74673	-0.29205
308	3.25	1.88182	0.63224
313	3.19	1.65333	0.50279
318	3.14	2.47014	0.90427

II.9.3 Détermination des paramètres d'activation

Le principe est simple, il suffit de déterminer expérimentalement la constante de la vitesse en fonction de la température et de rapporter les données sous la forme d'un graphe $\text{Ln } k = f(1/T)$.

On obtient la courbe suivante :

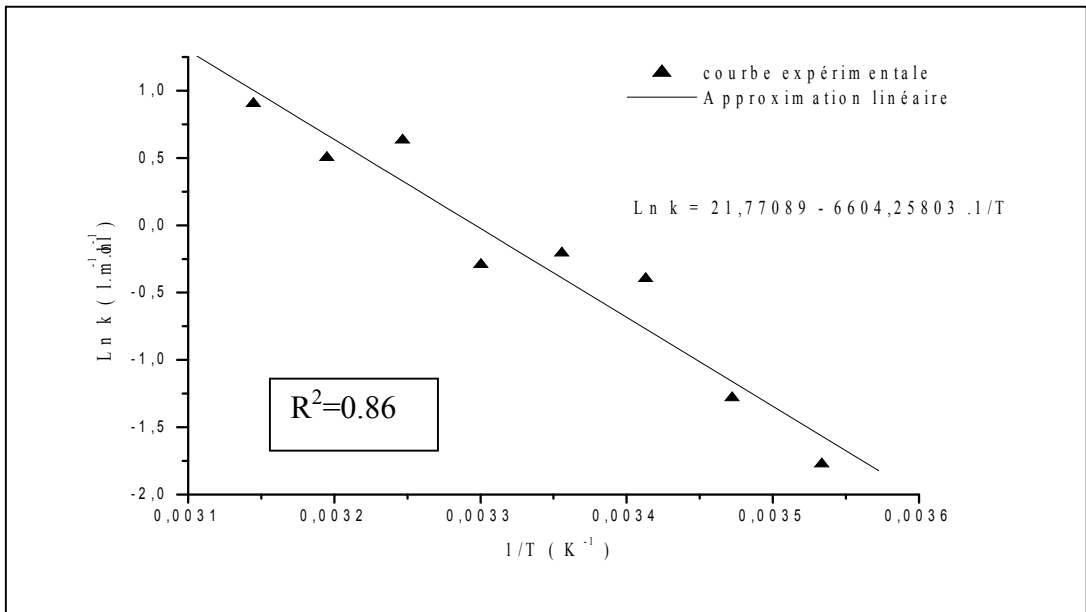


Fig.II.9.3 : Variation de la constante de vitesse d'une cinétique de rétention du deuxième ordre en fonction de la température.

II.9.4 Interprétation

$$\ln k = 21.77089 - 6604.25803 \cdot 1/T$$

$$\ln k = \ln A - E_a/R \cdot 1/T$$

$$\text{Donc } E_a/R = 6604.25803 \text{ K et } \ln A = 21,77089$$

$$E_a = 54.90 \text{ KJ/mol et } A = 2,85 \cdot 10^9$$

Pour que deux molécules puissent réagir, il faut que leurs nuages électroniques puissent entrer en contact, pour cela, il leur faut vaincre leur répulsion électrique, ceci nécessite qu'elles se heurtent avec un élan suffisant. Cette énergie cinétique constitue l'énergie d'activation.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

De ce travail de recherche on a pu tirer les conclusions suivantes :

- 1- Une étude bibliographique riche en informations sur les détergents.
- 2- La mise en exergue des méfaits polluants des détergents industriels.
- 3- Par ce travail, notre équipe de recherche s'est impliquée dans la bataille de l'amélioration de l'environnement par le biais de l'effet de surface, vue que la détergence est un outil de traitement de surface.
- 4- L'originalité de ce travail qui consiste à inclure une souche naturelle dans une molécule de détergent artificiel.
- 5- La mise en valeur d'une plante domestique, en l'occurrence la saponaire.
- 6- Extraction par des méthodes différentes des molécules actives à caractère tensio-actif.
- 7- Proposition d'une structure de la molécule naturelles actives.
- 8- L'étude cinétique a prouvée que le détergent composite est biodégradable grâce à la souche naturelle.
- 9- Les effets de la température, l'agitation et le facteur temps jouent un rôle déterminant sur la vitesse de dégradation du détergent.
- 10- Enfin, l'énergie nécessaire pour activer la biodégradation a été calculée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Belanger S.E., Bowling J.W., Lee D.M., Leblanc E.M., Kerr K.M., Mcavoy D.C., Christman S.C et Davidson D.H. 2002, Integration of Aquatic Fate and Ecological Responses to Linear Alkyl Benzene Sulfonate (LAS) in Model Stream Ecosystems, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52, 2. P: 150-171.
- 2) Brandt K.K., Jorgensen N.O.G., Nielsen T.H et Winding A. 2004, Microbial community-level toxicity testing of linear alkylbenzene sulfonates in aquatic microcosms. P: 229-241.
- 3) Salager J.L. 2002, Surfactifs – types et usages, Module D'Enseignement en phenomenes interfacial cahier FIRP N° 300.
- 4) Van hemden H.M., Kroon C.C.M., Schoeman E.N et Van seventer H.A. 1974, the toxicity of some detergents tested on *Aedes aegypti* L., *Lebistes reticulatus* peters, and *Biomphalaria glabrata* (Say). P : 297-308.
- 5) Wong D.C.L., Toy R.J et Dorn P.B. 2004, A stream mesocosm study on the ecological effects of a C12–15 linear alcohol ethoxylate surfactant. P : 173-186.
- 6) Kimerle R.A et Swisher R.D. 1977, Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation. P: 31-37.
- 7) Garcia M.T., Ribosa I., Guindulain T., Sanchez-leal J et Vives-rego J. 2001, Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. P : 169-175.
- 8) Mensah K.A et Forster C.F. 2003, An examination of the effect of detergents on anaerobic digestion. P: 133-138.

- 9) Van der sloot H.A., Heasman L et Quevauviller Ph. 1997, Harmonisation of leaching / Extraction tests. Amsterdam, Elsevier. P: 281.
- 10) Mosleh y.y., Paris-palacios S., Couderchet M et Vernet G. 2003, Effects of the herbicide isoproturon on survival, growth rate and protein content of mature earthworms (*Lumbricus terrestris* L.). P : 69.
- 11) Buchholz B.A et Landsberger S. 1993, Trace metal analysis of size- fractioned municipal solid waste incinerator fly ash and its leachates. Journal of Environmental Science and Health, part. A, Environmental Science and Engineering 28. P: 423-441.
- 12) Jervis R.E., Krishnans S.S., Ko. M.M., Vela L.D., Glenn pringle T., Chan A.C et Xing L. 1995, Biological incinerator emissions of toxic inorganics, their residues and their availability. Analyst, 120. P: 651-657.
- 13) Fällman A.M. 1997, performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts from waste materials. Environmental science &Technology 31, 3^{ème} édition. P: 735-744.
- 14) Meima et Commans R.N.J. 1997, Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. Environmental science &Technology 31, 5^{ème} édition. P: 1269-1276.
- 15) Ordermatt G., Tanielian C., Chavanne M., Jullien A., Beaudoin G.J et Flamand.E. 1986, Chimie organique expérimentale technique supérieur, 2^{ème} édition. P : 232-233.
- 16) Silvestein R.M et Webster F. 1998, Spectroscopic identification of organo compounds, 6^{ème} édition. P : 87-104.
- 17) Zerarka T.C. 1994, Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques. Ed. office des publications universitaires Algérie. P : 22-23.

- 18) Labuza T.P et Riboh D. 1982, theory and application of Arrhenius Kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. *Journal of food science*, 36. P: 66-74.
- 19) Ranaswami H.S., Van de voort F.R et Ghasal S. 1989, An analysis of TDT and Arrhenius methods for handling process and Kinetic data. *Journal of Food science*, 54. P: 1322-1326.
- 20) Van Boe kel M.A.J.S. 1996, Statistical aspects of Kinetic modeling for food science problems. *Journal of Food Science*, 61. P: 477-485.
- 21) Ivanchina N.V., Kicha A.A., Kalinovsky A.I., Dmitrenok P.S., Stonik V.A., Rigura R et Jimenez C. 2000, Hemolytic polar steroidal constituents of the starfish (*Aphelasterias Japonica*). P: 1178-1181.
- 22) Lyger P., Weber M., Dung M.X., Ky P.T et The C.L. 1996, *Actacryst*. C52. P : 1574-1576.
- 23) Pincovschi E. 1975, *Guide de laboratoire en chimie*. P : 328-329.
- 24) Singh B.K et Rawat N.S. 1994, Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenols on fly ash and impregnated fly ash. *J. Chem. Technol Biotechnol*, 61. P: 307-317.
- 25) Viraraghavan T et Kapoor A. 1994, Adsorption of mercury form. *Wasterwater bentonite App. Clay Sci*, 9. P: 31-49.
- 26) Robert P et Jean-pierre S. 1997, *Chimie industrielle*, 2^{eme} édition. P : 679-685.
- 27) Magai M., Okahata Y., Tammamachi S et Kunitake T. 1981, *Colloid interface*, *Sci* 82. P: 401-405.
- 28) John J.A., Hayes W.C., Hanley T.R., Johnson K.A., Gushow T.S et Rao K.S. 1984, Inhalation teratology study on monochlorobenzene in rats and rabbits, *toxicology and applied pharmacology*, 76, 2. P: 365-367.

- 29) McKEE R.H et coll. 1990, The reproductive and developmental toxicity of high flash aromatic naphta. P: 441-460.
- 30) René Maire. 1963, Flore de l'Afrique du Nord. Volume X. P : 328-329.
- 31) Gaussen H., Leroy J.F et Ozenda P. 1982, Précis de botanique. 2- Végétaux Supérieurs, 2^{ème} édition. P : 273-274.
- 32) Guignard J.L. 1989, Botanique, 9^{ème} édition. P : 105.
- 33) Pinkas M., Torck M., Trotin F et Bezanger-Beauquesne L. 1980, Plantes médicinaux dans les régions tempérées. P : 96.
- 34) Mulet L. 1997, Flore toxique de la communauté de valence castillon. Députation provinciale. P : 388-389.
- 35) Wicht M. 1994, Herbal drugs and phytopharmaceutical a hand book for practice. On a Scientific basis stuttgart. P: 453-454.
- 36) Roussac F et Roussac A. 2000, Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes, 2^{ème} édition P : 430.

Annexes

1. Température de fusion

La température de fusion T_f du produit extrait (lyophilisée) est mesurée en tube capillaire sur un appareil «BARNSTEAD-ELECTROTHERMAL».

2. Mesure de pH

Les mesures du pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre «HANA» muni d'une électrode de verre. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH = 4 et 10)

3. Analyse des métaux alcalins et alcalinoterreux

Les Analyses pour les métaux alcalins et alcalinoterreux ont été réalisés sur un appareil «FLAME-PHOTOMETER». Ce qui permet la détermination de la concentration de chaque métale dans la solution en ppm.

4. Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil «SHIMADZU-E FTIR-8201PC» sur des échantillons en pastilles de KBr. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1}

5. Spectroscopie ultra violet visible

L'appareil que nous avons utilisé pour cette étude est un appareil UV-Vis de laboratoire de photochimie (Pr : T.SEHILI)

Les spectres sont réalisés sur un spectrophotomètre UV-Visible. A double faisceau. «Helios α -unican spectronic» piloté par le logiciel vision32 qui donne directement les densités optiques (DO), les mesures se font dans des cuves en quartz de 1cm de trajet optique. Les longueurs d'onde correspondant à l'absorbances maximales λ_{max} sont exprimées en nanomètre entre 200 et 800 nm et le coefficient d'extinction molaire en $\text{mol}^{-1}.\text{l}.\text{cm}^{-1}$

6. Spectroscopie RMN

Les spectres sont réalisés sur un appareil «BRUKER DPX-250», fonctionnant à une fréquence de 400,13 MHz pour le proton. Les déplacements δ sont exprimés en ppm par rapport au tetraméthylsilane (TMS) et la constante de couplage J est mesurée en hertz

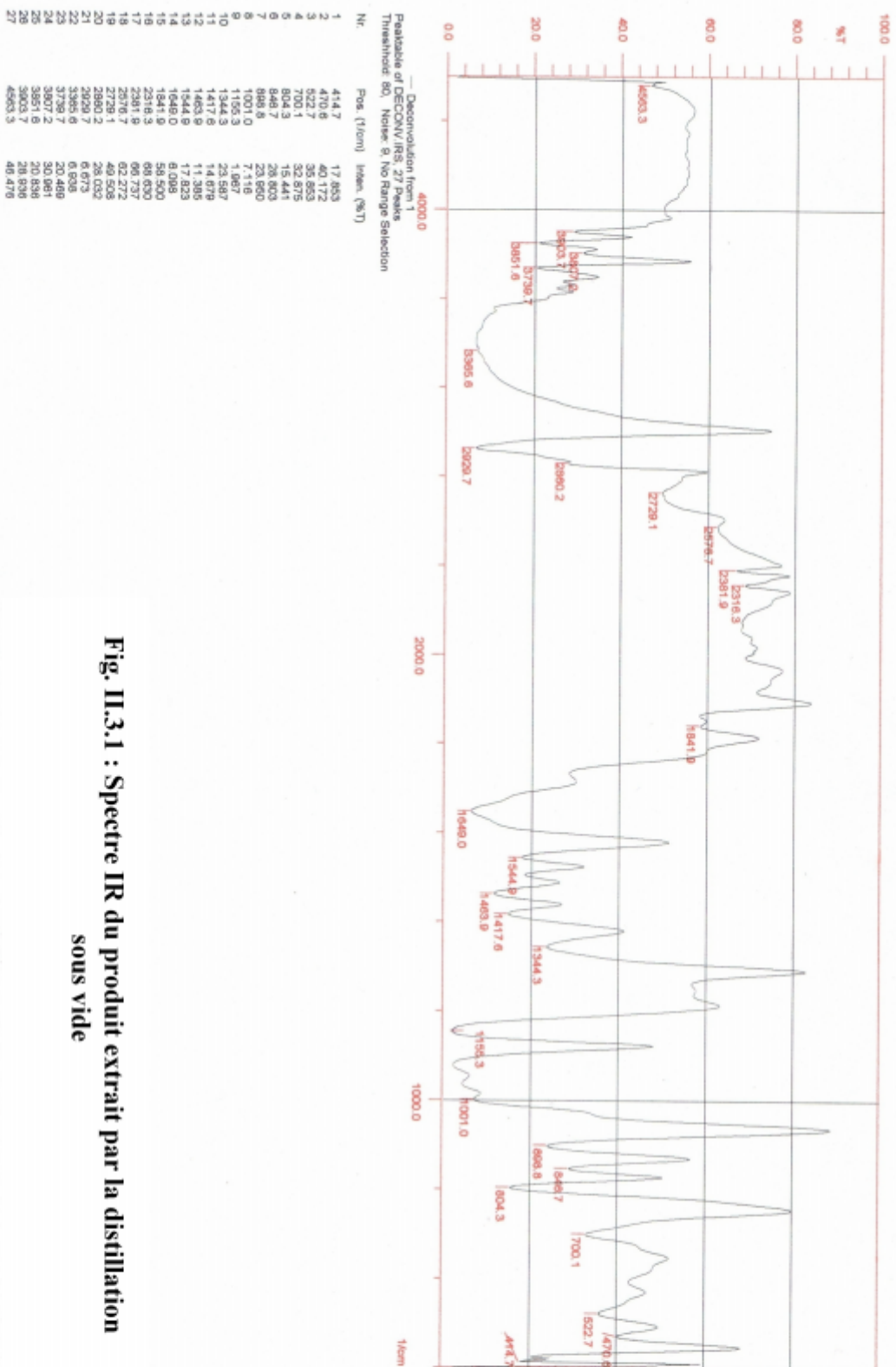


Fig. II.3.1 : Spectre IR du produit extrait par la distillation sous vide

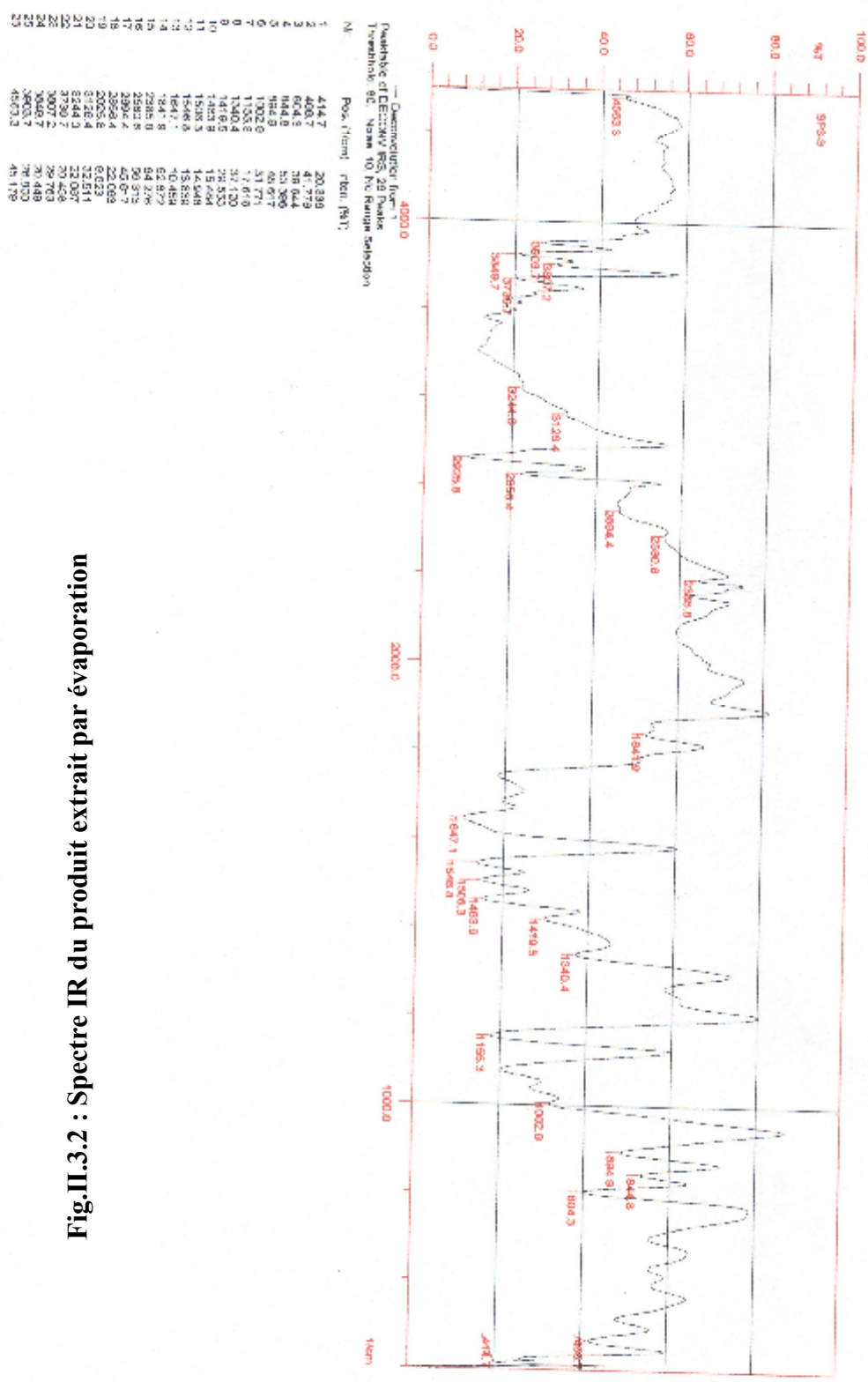


Fig.II.3.2 : Spectre IR du produit extrait par évaporation

Peaklist of EIC:2407_005_28 Peaks
 Transmittance: 50.0 Name: 10 No. Range: Selection

No.	Wavenumber (cm⁻¹)	Height (%)
1	414.7	20.339
2	408.7	41.779
3	624.8	28.044
4	624.8	23.286
5	624.8	46.877
6	1002.8	31.771
7	1105.8	17.610
8	1240.4	37.120
9	1416.8	28.952
10	1421.8	15.654
11	1421.8	12.848
12	1421.8	12.848
13	1421.8	12.848
14	1421.8	12.848
15	1421.8	12.848
16	1421.8	12.848
17	1421.8	12.848
18	1421.8	12.848
19	1421.8	12.848
20	1421.8	12.848
21	1421.8	12.848
22	1421.8	12.848
23	1421.8	12.848
24	1421.8	12.848
25	1421.8	12.848
26	1421.8	12.848
27	1421.8	12.848
28	1421.8	12.848
29	1421.8	12.848
30	1421.8	12.848
31	1421.8	12.848
32	1421.8	12.848
33	1421.8	12.848
34	1421.8	12.848
35	1421.8	12.848
36	1421.8	12.848
37	1421.8	12.848
38	1421.8	12.848
39	1421.8	12.848
40	1421.8	12.848
41	1421.8	12.848
42	1421.8	12.848
43	1421.8	12.848
44	1421.8	12.848
45	1421.8	12.848
46	1421.8	12.848
47	1421.8	12.848
48	1421.8	12.848
49	1421.8	12.848
50	1421.8	12.848

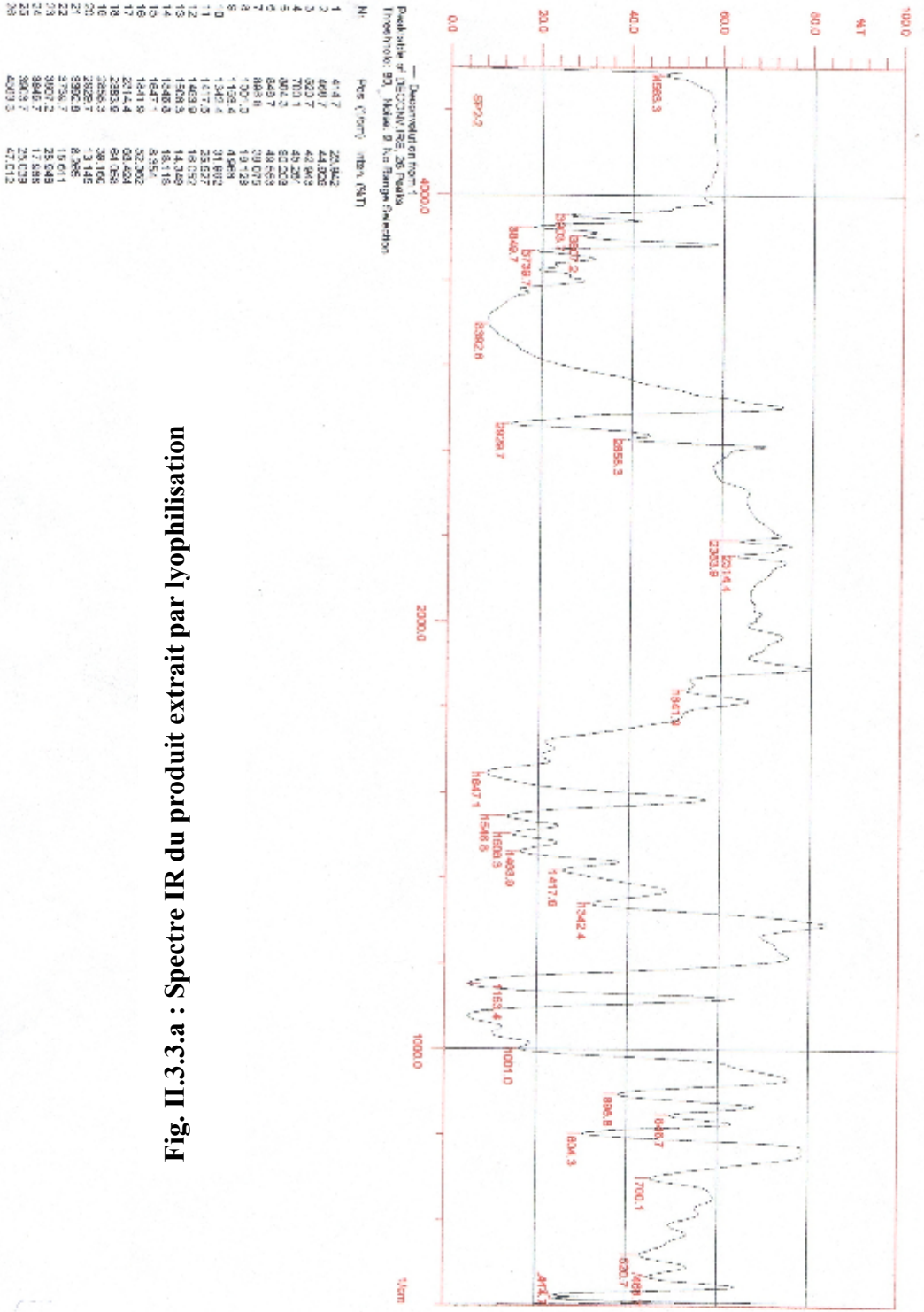


Fig. II.3.3.a : Spectre IR du produit extrait par lyophilisation

RESUME

L'origine du savon date depuis la nuit des temps mais son impact écologique à la fabrication industrielle et ses effets nocives du point de vue de la pollution, a conduit à entreprendre ce travail de recherche.

Même si elle est réalisée artisanalement, la fabrication du savon n'est pas sans impact sur l'être humain et la nature : bien qu'elle soit pratiquée depuis des millénaires, c'est déjà de la chimie! Et l'emploi d'alcali n'est pas anodin. Du moment que se produit est utilisé à grande échelle, dans les ménages et l'industrie de part le monde, il est devenu la préoccupation majeur du monde de la recherche scientifique. A partir de là, nous sommes intéressés à ce problème dans le but d'apporter une contribution, sûrement modeste par rapport à ce qui se fait dans les grands laboratoires de recherche, dans le but de résoudre ce problème dont nous sommes tous concernés.

Le point de départ est une plante méditerranéenne, utilisée par nos ancêtres de part le passé, pour le lavage de la laine. Cette plante domestique, est la saponaire. Le genre botanique *Saponaria* (Les Saponaires) regroupe des plantes de la famille des Caryophyllacées qui doivent leur nom, au fait que leurs fleurs contiennent des saponines faisant mousser l'eau et leur permettant (au moins pour l'espèce *Saponaria officinalis*) d'être utilisées comme substitut du savon. En associant la poudre de cette plante avec, les molécules des détergents chimiques industriels, on a pu produire un savon qui a conservé ses qualités détergentes et il est biodégradable.

Mots Clés :

Savon, Détergent, Chimie du Savon, Estérification, Biodégradation.

ABSTRACT

The origins of soaps were not known, because it was used from the antiquity. Nowadays, after its production industrially the detergent became a great environmental pollutant. His pollution is due to its difficulty to be biodegradable. his large use in many domains over the world and intensive manner. Because of that, all the scientists holded this problem of pollution by detergents and geeven it great imortance. To participate to that effort to resolve this problem we started a project of search by the production of composite tensioactive obtained from the association of a natural stump nammed saponaire (**Saponaira officinalis**) with molecules of detergent by mixing and by grafting, in an organic solvent, the powder of the saponine and the industrial powders of detergents. So we obtained a composite tensioactive wich can be decomposed in a few time and without any intervention. This composite will be used as a substitut to the actual industrial detergent powder.

Keys Words :

Domestic soaps, detergents, tensioactif, composite material, biodegradability.

ملخص

اصل المنظفات يمتد إلى اعماق التاريخ البشري. حيث لا يعرف زمن بداياته في ايامنا
ذه و بعد إنتاجه صناعياً و إستهلاكه في المنازل و المحيط الإقتصادي بطريقة مفرطة
صار هذا المنظف مصدر تلوث كبير و خطير و لهذا إهتم العلماء بهذا الموضوع و
الوه اهمية كبرى في مجال ابحاثهم. للسبب نفسه قمنا ببحث يتمحور حول هذا الإنشغال و
ذلك للمشاركة في الجهود العلمي و الخاص بحل هذه المشكلة البيئية. يهتم هذا المشروع بالبحث في
إنتاج منظف متراكب تحصلنا عليه من توليفة مادة طبيعية مستخلصة من نبتة كانت تستخدم
في الماضي في الارياف لتنظيف الصوف.

الإسم العلمي لهذه النبتة (السابونير او السابوناريا افيستاليس) اما الإسم الشعبي الجهوي هو
الزيزوة. تحضير هذا المتراكب يتم عن طريق مزج مسحوق مستخلص هذه النبتة مع مسحوق
المنظفات الصناعية بنسبة معينة. و يحضرايضاً عن طريق تفاعل كيميائي يسمى بالتلقيح بين المادة
المستخلصة و المادة المنظفة المتحصل عليها إصطناعياً. بعد الأبحاث التي اجريت اكدت على تحليل
المنظف المتراكب.

الكلمات الدالة :

الصابون، المنظفات، الشدة الفعالة، تحليل، المادة المركبة.