

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Bejaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Présenté par

M<sup>r</sup> : ALLOUACHE Bilal

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

*Thème*

# Etude de la glycérine et suivi de l'évolution des analyses physico-chimiques

Soutenu le : 24 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> . BENKHODJA née GRABA	Zahra	Chimie	Présidente
M <sup>me</sup> . AIT BRAHAM	Leila	Chimie	Examinatrice
M <sup>me</sup> . DJERADA	Farida	Chimie	Examinatrice
M <sup>me</sup> . ISSAADI	Hamida	Chimie	Encadreur

2013-2014

# Table des matières

# Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

## Partie I : Etude bibliographique

### Chapitre I : Généralité sur le savon

I.1. Historique.....	3
I.2. Histoire brève du savon .....	3
I.3. Définition .....	4
I.4. La saponification.....	5
I.4.1. Définition .....	5
I.5. Les matières premières et auxiliaires utilisées dans la fabrication d'un savon à chaud ....	5
I.5.1. Matière première.....	5
I.5.2. Produits auxiliaires.....	5
I.6. Les autres matières auxiliaires .....	6
I.6.1. L'eau .....	6
I.6.2. Les catalyseurs.....	6

I.6.3. Les charges.....	6
I.6.4. Les sels.....	6
I.6.5. Les colorants .....	6
I.6.6. Les parfums.....	7
I.7. Les méthodes de fabrication du savon.....	7
I.8. Les propriétés du savon .....	7
I.9. Les grandes catégories de corps gras pour la savonnerie .....	8
I.9.1. Les huiles de noix .....	8
I.9.2. Les Huile de coco.....	8
I.9.3. Huile de palme .....	8
I.12. Composition de certaines acide gras.....	8

## Chapitre II: La théorie sur la glycérine

II.1. Généralités.....	10
II.2. L'origine de la glycérine.....	10
II.3. Définition.....	10
II.4. La formule structurale du glycérol .....	11
II.5. Glycérine brute .....	11
II.5.1. Définition.....	11

I.6. Glycérine pure.....	12
II.6.1. Définition.....	12
II.11. La différence entre la glycérine brute et la glycérine pure .....	12
II.7. Propriétés .....	13
II.7.1. Propriétés physico-chimique de la glycérine.....	13
II.8. Méthodes de synthèse du glycérol.....	13
II.10. Séparation de la glycérine.....	15
II.9. Marché du glycérol.....	15
II.12. Les applications de la glycérine.....	17
II.12.1. La glycérine et l'industrie chimique.....	17
II.12.2. La glycérine dans l'industrie d'armement.....	17
II.12.3. la glycérine dans la fabrication du cellophane.....	17
II.12.4. La glycérine dans la nourriture.....	18
II.13. Autre application de la glycérine.....	18

## Chapitre III: Le processus de fabrication

Introduction.....	20
III.2. Les traitements des eaux glycéreuses.....	20
III.2.1. Acidification et Flottation .....	20

III.2.2. La neutralisation des eaux glycéreuses .....	21
III.3. Vidange et arrêt de l'épuration des eaux glécérineuses .....	21
III.4. Evaporation des eaux glycéreuses épurées .....	22
III.5. La vidange et l'arrêt de l'évaporation .....	22
III.6. Le démarrage de la distillation .....	23
III.7. Le démarrage de la désodorisation.....	23
III.8. Le blanchiment de la glycérine .....	24
III.9. La filtration.....	24
III.10. La vidange et arrêt de l'installation.....	24
III.11. Le conditionnement de la glycérine pure .....	24

## Partie II: Etude expérimente

### Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1. Présentation de l'organisme d'accueil .....	25
I.2. Situation géographique .....	25
I.3. Historique.....	25
I.3.1. Avant l'indépendance .....	25
I.3.2. Création et développement de l'E.N.C.G .....	25
I.3.3. Fin de monopole de l'état .....	26

I.3.4. Création du groupe E.N.C.G.et ses filiales .....	26
I.4. Objectif de l'unité de production 07 .....	26
I.5. Capacité de production .....	26
I.6. Capacité de stockage.....	27
I.7. Introduction.....	28
I.8. Matériels et réactifs.....	28
I.8.1. Matériels utilisés .....	28
I.8.2. Produits chimiques.....	29
I.9. Analyses chimiques .....	29
I.10. Echantillonnage.....	29
I.11. Les analyses effectuées sur les eaux glycerineu .....	29
I.11.1. Détermination du taux de glycérol.....	29
I.11.2. Détermination du taux d'alcali.....	30
I.11.3. Détermination du taux de sel .....	30
I.12. Les analyses effectuées sur la glycérine brute .....	31
I.12.1. La glycérine brute concentrée à 80%.....	31
I.13. Les analyses effectuées sur la glycérine pure .....	32
I.13.1. Détermination des chlorures .....	32
I.13.2. Détermination du taux d'ester.....	32

I.13.3. Détermination de la densité .....	33
I.13.4. Détermination du taux de cendre sulfatée.....	34
I.13.5. Détermination de l'acidité ou l'alcalinité de la glycérine .....	34
I.13.6. L'aspect de la glycérine .....	35
I.13.7. Détermination du taux de glycérol.....	36
I.13.8. Indice de réfraction de la glycérine.....	36
I.13.9. Détermination des sucres de la glycérine.....	37
I.13.10. Détermination de la couleur de la glycérine .....	38
I.13.11. Détermination d'odeur dans la glycérine.....	38
I.13.12. Détermination du pH de la glycérine .....	39
I.13.13. Solubilité de la glycérine dans l'eau .....	39
I.13.14. Détermination de l'acroléine.....	39
I.14. Caractérisation .....	40
I.14.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	40

## Chapitre II : Résultats et discussion

II.1. Les eaux glycerineuses .....	42
II.1.1. Le taux d'alcali .....	42
II.1.2. Le taux de sel.....	43



II.3.3. Le taux de glycérol .....	44
II.2. Les résultats obtenus sur la glycérine brute.....	47
II.2.1. La teneur en eau.....	47
II.2.2. Le taux de sel.....	48
II.2.2. Le taux de glycérol .....	50
II.3. Les analyses obtenues sur la glycérine pure .....	52
II.3.1. L'indice de réfraction .....	52
II.4. Les autres analyses effectuées sur la glycérine pure .....	54
II.5. Caractérisation physico- chimique .....	54
II.5.1. Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....	54
Conclusion.....	59

Références bibliographiques

Annexes

Résumé

**UP 7** : Unité de Production Numéro 07.

**SPA** : Société Par Action.

**CO.G.B.La Belle** : Corps Gras De Bejaia La Belle.

**m<sup>2</sup>** : Mètre Carré.

**S.I.A.N** : Société Industrielle de l'Afrique de Nord.

**SO.GE.D.IA** : Société de Gestion et de Développement des Industries Alimentaires.

**E.N.C.G** : Entreprise Nationale des Corps Gras.

**Spa** : Société par action.

**%** : Pourcentage.

**T/J** : Tonne par jour.

**°C** : Degré Celsius.

**M** : Masse Molaire.

**m** : Masse.

**N** : Normalité.

**V** : Volume.

**PE** : Prise d'essai.

**g** : Gramme.

**ml** : Millilitre.

**mn** : Minute.

**tr** : Toure.

**mol** : Molle.

**°Bé** : Degré baumé.

**Meq** : Milliéquivalent.

**Kg** : Kilogramme.

**mm Hg** : Millimètre mercure.

**pH** : Potentiel en hydrogène.

**MTD** : Matière totales dissoute.

**AgNO<sub>3</sub>** : Nitrate d'argent.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique.

**(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>** : La phénolphthaléine.

**H<sub>5</sub>NO** : Ammonium hydroxide.

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>** : Ethylène glycol.

**NaIO<sub>4</sub>** : Methaperiodate de sodium.

**Gly %** : Pourcentage de glycérol.

**ISO** : International System Organisation.

**Av.J.C** : Avant jésus cri.

**P.ex** : Par exemple.

**€/t** : Euro par tonne.

# Liste des figures

## Partie I : Etude bibliographique

### Chapitre I : Généralités sur le savon

Figure I.1 : La réaction de saponification. .... 5

### Chapitre II : La théorie sur la glycérine

Figure II.1 : Représentation de la molécule de glycérol (propane 1, 2,3-triol). .... 11

Figure II.2 : Différentes sources de la production de la glycérine. .... 11

Figure II.3 : Réaction de synthèse de l'EMVH. .... 14

Figure II.4 : Fermentation alcoolique des glucides. .... 14

Figure II.5 : Synthèse du glycérol par hydrolyse de l'épichlorhydrine. .... 14

Figure II.6 : Synthèse du glycérol à partir de propène. .... 15

Figure II.7 : Schéma de principe d'un procédé en discontinu. .... 15

Figure II.8 : Utilisation de la glycérine brute dans plusieurs produits. .... 19

## Partie I : Etude expérimentale

### Chapitre I : Matériels et méthodes

Figure I.1 : Schéma représentant l'organigramme de l'entreprise CO.G.B. ....	29
Figure I.2 : Appareillage de la technique infrarouge.....	41

### Chapitre II : Résultats et discussion

Figure II.1 : Variation du taux d'alcalinité des eaux glycerineuses de différents échantillons. .....	43
Figure II.2 : Variation du taux de glycérol des eaux glycerineuses de différents échantillons. .....	46
Figure II.3 : Variation de la teneur en eau de différents échantillons. ....	48
Figure II.4 : Variation du taux de sel de différents échantillons. ....	50
Figure II.5 : Variation du taux de glycérol de différents échantillons. ....	52
Figure II.6 : Variation de l'indice de réfraction de différents lots. ....	53
Figure II.7 : Spectre d'absorption IR de la glycérine brute à 80%.....	55
Figure II.8 : Spectre d'absorption IR de la glycérine pure à 98% (lot n°2). ....	56
Figure II.9 : Spectre d'absorption IR de la glycérine pure à 98% (lot n°1 et 3). ....	56

# Liste des tableaux

## Partie bibliographique

### Chapitre I : Généralités sur le savon

<b>Tableau I.1</b> : Composition des corps gras .....	9
---	---

### Chapitre II : La théorie sur la glycérine

<b>Tableau II.1</b> : La composition de la glycérine brute .....	12
--	----

<b>Tableau II.2</b> : Comparaison entre la glycérine brute et la glycérine pure .....	12
---	----

<b>Tableau II.3</b> : Propriétés physiques et chimique de la glycérine .....	13
--	----

<b>Tableau II.4</b> : Comparaison des prix du glycérol distillé et du glycérol brut 80% .....	16
---	----

<b>Tableau II.5</b> : Estimation et tendance des prix 2008-2009 .....	17
---	----

## Partie II : Etude expérimentale

### Chapitre II : Résultats et discussion

<b>Tableau II.1</b> : Les résultats obtenus sur le taux d'alcali .....	42
--	----

<b>Tableau II.2</b> : Les résultats du taux de sel .....	44
--	----

<b>Tableau II.3</b> : Les résultats du taux de glycérol .....	45
---	----

<b>Tableau II.4</b> : Les résultats sur la teneur en eau .....	47
--	----

<b>Tableau II.5 :</b> Les résultats du taux de sel .....	49
<b>Tableau II.6 :</b> Les résultats du taux de glycérol.....	51
<b>Tableau II.7 :</b> Les résultats sur l'indice de réfraction .....	52
<b>Tableau II.8 :</b> Les différentes analyses effectuées sur la glycérine pure .....	54

# Introduction générale



### Introduction

Il y a un peu plus de deux cent ans, en 1779, Carl W. Scheele, un chimiste suédois, découvrait un nouveau liquide sirupeux en chauffant de l'huile d'olive et un oxyde de plomb. Quelques années plus tard, en 1823, Eugène Chevreul publie **Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale**. Dans cet ouvrage, il explique la réaction de saponification et démontre que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras. En 1867, Alfred Nobel fait de la dynamite à partir du glycérol, une découverte qui a provoqué un tournant important dans le développement d'applications pour le glycérol.

Aujourd'hui, le glycérol, trivialement appelé **glycérine**, est à l'origine d'une grande variété d'utilisations domestiques et industrielles. Il existe deux types de glycérol.

Le glycérol naturel qui est issu d'huiles végétales comme le soja, des grains de maïs, des graines de colza, des noix de coco et de graisses animales, la glycérine synthétique qui est obtenu à partir du pétrole. Les sources de glycérol brut naturel sont diverses. La première est la fabrication du savon. Le glycérol est un sous produit de la réaction de saponification dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales. La seconde est représentée par les produits oléo chimiques.

Le glycérol joue un rôle important dans de nombreuses applications industrielles [1]. Il est surtout utilisé pour ses propriétés émoullientes et apaisantes dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques.

Le glycérol est un agent sucrant intéressant à incorporer dans les préparations. Ses qualités de conservation font de lui un bon stabilisateur et un auxiliaire de solvant de choix dans des préparations faisant intervenir également de l'eau ou des alcools. Il est aussi utilisé comme plastifiant pour étendre la diffusion de l'enrobage des comprimés et des granules.

Le glycérol sert, par ailleurs, de lubrifiant, d'antigel, entre dans la confection de dynamite (nitroglycérine) et peut même être une source de nutriment pour la croissance de certaines cultures bactériennes utilisées pour la production d'antibiotiques. Enfin, le glycérol est un composé d'importance dans l'industrie agroalimentaire. Il est présent naturellement ou ajouté artificiellement lors des procédés de fabrication comme additif alimentaire (E422). Afin d'évaluer les qualités olfactives et sensorielles de nombreux aliments, le glycérol est dosé dans les jus de fruits, le vin, les huiles végétales, la bière, le

lait, le miel...etc. En effet, sa proportion dans ces différents aliments témoigne de leur état de conservation. La quantité de glycérol utilisée dans toutes ces applications est inférieure aux quantités produites. En effet, notamment avec le développement des biocarburants, la production de glycérol est en pleine croissance. En parallèle, la consommation n'augmente pas de manière aussi significative et le glycérol excédentaire doit être valorisé [2]. Tout d'abord, le propane-1,3-diol qui est issu de la bioconversion par voie microbiologique du glycérol.

L'objectif de notre travail c'est d'étudier les différents paramètres qui influent sur la pureté de la glycérine, dans le but d'avoir un produit avec un taux de pureté maximale (98% à 99%).

Ce mémoire est divisé en deux grandes parties.

**Partie I :** On y trouve une étude bibliographique, organisée autour de trois chapitres.

Le premier chapitre traite les généralités sur le savon.

Le second chapitre est consacré à la théorie sur la glycérine.

Le troisième chapitre traite le processus de fabrication.

**Partie II :** Elle comporte deux chapitre.

Dans le premier a pour objectif de montrer tout les techniques d'analyses utilisées, appareillage de caractérisation, et les protocoles expérimentaux utilisés. Dans le deuxième chapitre, nous discuterons les résultats obtenus qui concernent.

- Le taux de glycérol.
- Indice de réfraction.
- La teneur en eau.
- Le taux de sel.
- La pureté maximale.

Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus.

# **Partie I**

## **Etude bibliographique**

# **Chapitre I**

## **Généralités sur le savon**

## I.1. Historique

Nous ne connaissons pas exactement le début de cette ancienne industrie mais il est certain que la fabrication du savon est une vieille histoire. Des tableaux d'argile des Sumeriens d'avant 2000 av.J.C. décrivant leurs activités, mentionnent déjà l'utilisation d'une sorte de "pâte de savon». Un peu plus tard, les Egyptiens décrivent des recettes de savon sur leur fameux papyrus. En Europe, les Gaulois étaient apparemment les premiers à fabriquer intentionnellement du savon partant du suif de chèvre et de la potasse de cendres de hêtre.

Au VIII<sup>ème</sup> siècle, la fabrication de savon a été introduite en Espagne et en Italie. Au IX<sup>ème</sup> siècle, la savonnerie sur base de l'huile d'olive s'est développée en France et plus spécifiquement à Marseille. En Afrique, la savonnerie était une technologie traditionnelle aux temps précoloniaux.

Dans la littérature est décrit par exemple qu'au Ghana, avant l'arrivée des Portugais en 1482, les Fanti préparaient du savon à partir de l'huile de palme brute et de la potasse, extraite des cendres de bois.

L'historique du secteur de la savonnerie en Inde démontre que les entreprises endogènes ont pu conquérir une partie du marché et qu'elles ont apporté des innovations intéressantes comme l'introduction des huiles non-comestibles avec l'appui de l'état indien. Malgré cela, elles n'ont pas pu se moderniser et casser la position dominante du multinationale Hindustan Lever [1].

## I.2. Histoire brève du savon

Le savon, dont une recette de fabrication a été retrouvée sur des tablettes sumériennes (1500 av. J.C), est longtemps resté un produit de luxe [2]. Ce n'est qu'au XIII<sup>ème</sup> siècle que, en France, on commença à le produire industriellement à partir de cendres de hêtres et de suif de chèvre, remplacé deux siècles plus tard par l'huile d'olive. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul (1786-1889) découvrit que le savon résulte d'une réaction chimique entre les alcalis (une base comme la soude) et les triglycérides (les corps gras comme l'huile végétale), ce qui s'appelle la saponification [3].

### I.3 Definition

Le savon est une substance qui sert au nettoyage. Il peut se présenter sous forme de bloc (pain), de poudre, de paillettes (lessives) et peut être vendu en solution (savon dit liquide).

La différence entre un savon biologique et un savon chimique est que le premier est fait entièrement à partir de matières végétales ou animales. Les fabricants de ce savon font attention à ne pas mettre n'importe quoi dans la composition pour éviter tout risque d'effets nuisibles. Tandis que dans le second, divers agents chimiques sont ajoutés [4].

Le savon est une substance qui résulte d'une réaction chimique dite saponification de transformation chimique au cours de laquelle un corps gras réagit avec de la soude ou de la potasse [5]. C'est un mélange

- De stéarate (acide contenu dans les graisses animales: mouton ou boeuf),
- D'oléate (huile végétale: l'huile de coton, de sésame, d'arachide, de palme, d'olive ou de coprah faite à partir de triglycéride),
- De soude ou de potasse,
- Ou seulement d'un oléate.

Les alcalis sont utilisés dans la fabrication du savon et sont obtenus à partir des cendres de plantes.

Le terme alcali décrit une substance qui est chimiquement une base qui réagit et neutralise les acides. Les alcalis les plus courants sont l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium.

Lors de la saponification, des corps gras (graisses ou huiles) sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, généralement de la potasse ou de la soude, à une température comprise entre 80°C et 100°C. L'hydrolyse des graisses produit du glycérol et un mélange carboxylates (de sodium ou de potassium) qui constituent le savon.

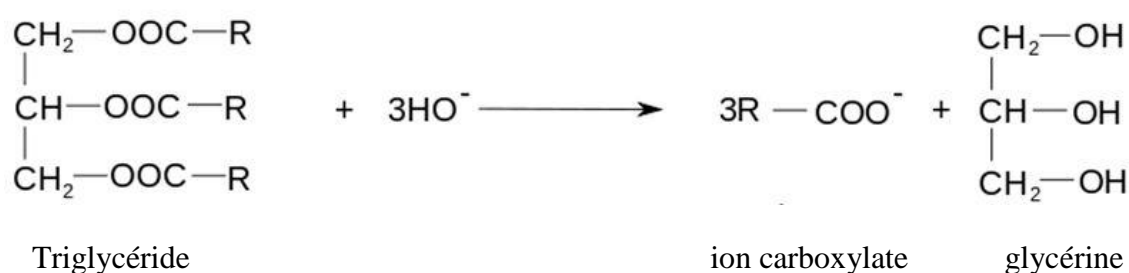
- Quand l'alcali est de l'hydroxyde de sodium, le savon est dur et quand l'alcali est de l'hydroxyde de potassium le savon est plus mou, pâteux et parfois liquide.
- Le savon mou est plus énergétique que le savon dur et il irrite plus la peau.
- Le savon mou de potasse à toujours existé, en parallèle au savon dur [6].

## I.4. LA SAPONIFICATION

### I.4.1 Définition

La saponification est définie comme la réaction entre un alcali (la lessive) et un Corp gras (huile ou graisse). Les composés formés sont le savon et la glycérine [6].

**NOTE :** Lorsque la saponification est faite correctement, il ne reste aucune trace de soude ou d'hydroxyde de sodium dans la barre de savon. Le processus de saponification transforme la solution de soude et les huiles en savon et glycérine [7].



**Figure I.1 :** La réaction de saponification

## I.5. Les matière premières et auxiliaires utilisées dans la fabrication d'un savon à chaud

### I.5.1 Matière première

Les matières premières nécessaires pour la fabrication du savon sont: les corps gras (huile, graisse ou beurre), l'alcali, l'eau et les produits auxiliaires (sels, adjuvants, couleurs, parfums etc...) [8].

### I.5.2 Produits auxiliaires

Les produits auxiliaires utilisés dans la fabrication du savon amélioré comprennent: le sel, les adjuvants (argile, kaolin, amidon, silicate, carbonate etc...), les couleurs et les parfums. L'emploi de ces produits n'est pas strictement nécessaire dans la fabrication de savon, mais il peut présenter certains avantages techniques et commerciaux intéressants (amélioration des qualités d'usage, baisse des coûts de production par exemple) [8].

## **I.6. LES AUTRES MATIERES PREMIERES**

### **I.6.1. L'eau**

L'eau est le milieu dans lequel se fait la réaction entre le corps gras et la lessive. La saponification nécessite l'eau douce (eau de pluie) parce que l'eau dure contient les ions de calcium et de magnésium qui vont réagir avec le savon et qui l'empêcheront d'agir comme agent détergent. Pour adoucir l'eau il suffit d'y ajouter une petite quantité de lessive concentrée (4ml par litre), de bien mélanger et laisser reposer le mélange pendant 1 à 2 jours. Les ions formeront des particules insolubles dans l'eau qui peuvent être filtrés et ainsi éliminés [8].

### **I.6.2. Les canalisateurs**

Le carbonate de sodium, le silicate de sodium et le sulfate de sodium sont des produits qui augmentent le pouvoir détersif des savons et sont appelés des canalisateurs. Ils sont ajoutés à la fin de la préparation en petites quantités (silicate de sodium 25 g/kg d'huile – carbonate 2,5g/kg d'huile) [8].

### **I.6.3. Les charges**

Les produits de charge les plus utilisés sont le kaolin, l'argile, le talc, l'amidon, le sel ordinaire, le calcaire, la craie et le carbonate de magnésium. Les charges sont des produits utilisés dans la fabrication de savon dans l'objectif unique d'augmenter leur poids. Ils n'améliorent pas donc la qualité du savon. Le silicate de sodium par contre, est également un produit de charge mais qui joue en même temps le rôle d'antioxydant, qui améliore l'aspect lisse, la cohésion, la transparence du savon [8].

### **I.6.4. Les Sels**

Le sel de cuisine (NaCl) est utilisé dans la méthode chaude (ébullition complète) pour séparer le savon de l'excédent de lessive et des eaux contenant la glycérine. Ce processus qu'on appelle le "relargage" permet d'obtenir un savon pur qui est surtout destiné à la fabrication du savon de toilette. Les savons fait à partir d'huile de palme et de coco ont la possibilité d'incorporer de grandes quantités de sel sans être relargués. Dans ce cas, le sel peut être utilisé comme "charge" (1,5g/kg d'huile) [8].

### **I.6.5. Les colorants**

Il n'est pas indispensable de colorer le savon. Certains producteurs font le choix de ne pas ajouter des colorants (chimiques) dans l'objectif de présenter un "produit naturel".



D'autres font le choix opposant et ajoutent un colorant pour améliorer la commercialisation de leur produit. Il existe des colorants solubles dans l'huile et dans l'eau. Certains savonniers font l'extraction des colorants naturels de certaines plantes (p.ex. feuilles de niébé, sorgho rouge) [8].

### **I.6.6. Les parfums**

Parfumer n'est pas indispensable non plus mais est intéressant au cas où on utilise des corps gras qui donnent une odeur désagréable au savon. On peut travailler avec des parfums synthétiques ou avec des huiles essentielles (essences). L'extraction des huiles essentielles des plantes est une méthode simple et peut se faire avec une distillation rapide à base d'eau. Les parfums sont ajoutés à la fin de la préparation à faible température car ils se volatilisent à températures élevées [8].

### **I.7. Les méthodes de fabrication du savon**

Il y a trois modes de fabrication du savon

- Savon à froid obtenu par une saponification effectuée à la température de fusion des graisses employées.
- Savon mi-cuit obtenu par une saponification effectuée à une température inférieure à l'ébullition.
- Savon cuit obtenu par une saponification prolongée et nécessite plusieurs manipulations successives [9].

### **I.8. Les propriétés du savon**

Les savons produits à partir de la soude et de la potasse sont dissolubles dans l'eau, cependant ils dissoudront plus facilement dans l'eau chaude que dans l'eau froide [10].

Le savon qui est dissout dans l'eau subit une séparation de ses composantes (hydrolyse) [11].

Le savon a des propriétés détergentes, lorsqu'il est appliqué sur une surface quelconque, de détacher les impuretés grasses adhérentes à cette surface et de les mélanger à l'eau. Comme les impuretés grasses manquent d'affinité à l'eau (hydrophobe), nous avons besoin d'un pont entre l'eau et les impuretés. Le savon dissout dans l'eau, est bien placé pour jouer le rôle du pont car il a une partie qui est lipophile et une partie qui est fortement hydrophile. Il va ainsi faciliter le détachement des impuretés grasses.

Le pouvoir détersif d'un savon dépend de l'huile ou de la graisse utilisée pour la saponification [12].

## **I.9. Les grandes catégories de corps gras pour la savonnerie**

Sur base de la composition d'acides gras, nous distinguons trois grandes catégories de corps gras.

### **I.9.1. Les huiles de noix**

Contiennent une proportion importante d'acide l'aurique. Les deux huiles de cette catégorie importantes pour la savonnerie sont l'huile de coco (coprah) et l'huile palme.

Elles sont plus aptes au procédé froid et se saponifient facilement avec des lessives fortes (30 à 40 °Bé). Ces huiles ont comme caractéristique spécifique elles produisent facilement de la mousse. Cependant, ces deux huiles, et surtout l'huile de coco, rendent la peau rude. Alors ces huiles sont le plus souvent mélangées à d'autres huiles mais à des quantités limitées (de 10 à 20%), d'une part pour s'assurer de la mousse et d'autre part pour ne pas nuire la peau [13].

### **I.9.2. Les Huile de coco**

L'huile de coco ou le beurre de coco est une huile très répandue dans les pays tropicaux et subtropicaux. De couleur jaune pâle ou blanche, elle est extraite de la pulpe de noix de coco et donne un savon blanc et solide. Les savons fabriqués de l'huile de coco pur sont peu stables au stockage et ont une tendance à se déformer [13].

### **I.9.3. Huile de palme**

L'huile de palme brute est rougeâtre et obtenue à partir de la pulpe de fruit du palmier à l'huile. Les fruits doivent être traités et transformés tout de suite après la récolte car leur huile se dégrade vite. L'huile brute se transforme facilement en savon, mais sa couleur sera plutôt orange. Pour obtenir un savon blanc, il faut traiter l'huile brute avant la saponification. L'huile de palme peut être employée seule, mais est généralement employée en combinaison avec d'autres huiles [13].

## **I.11. Composition de certaines acide gras**

Ce tableau récapitule la composition de certaines acide gras en termes de différent corps gras.

**Tableau I.1 : Composition des corps gras [14]**

Acide gras	Poids moléculaire	Corps gras					
		Coco	Palmiste	Saindoux	Palme	Soja	Arachide
Laurique	200.31	44%	51%				
Myristique	228.37	18%	17%	3%			
Palmitique	256.42	11%	8%	20-28%		7-12%	6-16%
Stéarique	284.47	6%	2%	16-20%		2-6%	1-7%
Oléique		13%	20-40%	40-44%		20-30%	36-72%
Linolique		2%	2%	8-10%		48-58%	13-45%
Arachidique	312.52			2%		2%	1-3%

# **Chapitre II**

## **La théorie de la glycérine**

## II.1. Introduction

Le nom du glycérol est dérivé du grec « *glykys* » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol a été découvert en 1779 par le chimiste suédois **Carl W Scheele**. En 1823, le chimiste français **Eugène Chevreul** a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides.

Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels [15].

## II.2. L'origine de la glycérine

Historiquement, le glycérol était utilisé dans la fabrication des bougies et provenait à l'époque de la graisse animale. Puis à la décadence du marché des huiles de l'après-guerre, l'année 1949 la production industrielle de glycérol libre par voie pétrochimique [16].

La glycérine est une molécule organique naturelle qui est fabriquée par tous les animaux, c'est une partie de graisse animale connue sous le nom de **triglycérides**. Presque toutes les graisses animales telles que la graisse de bœuf (suif), le gras de mouton et d'autres graisses sont des triglycérides [17].

Ces graisses s'appellent les triglycérides parce que chaque molécule se compose d'une molécule de glycérine à laquelle sont attachées à trois molécules d'acide gras (figure II.1) [18].

## II.3. Définition de la glycérine

La glycérine est un produit transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré. Elle provient d'une source naturelle ou pétrochimique. Les propriétés physico-chimiques de la glycérine (tableau II.3) [19].

La glycérine provient de la réaction de saponification, de la transestérification des huiles animales ou végétales dans la production de biodiesel, de fractionnement de la graisse du lait dans la séparation de l'acide gras de glycérine, de la production de l'alcool gras.

La glycérine synthétique est produite à partir du pétrole. Les sources de la production de la glycérine sont présentées dans la figure II.2 [20].

## II.4. La formule structurale du glycérol [21].

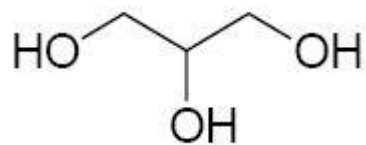


Figure II.1 : Représentation de la molécule de glycérol (propane 1, 2,3-triol).

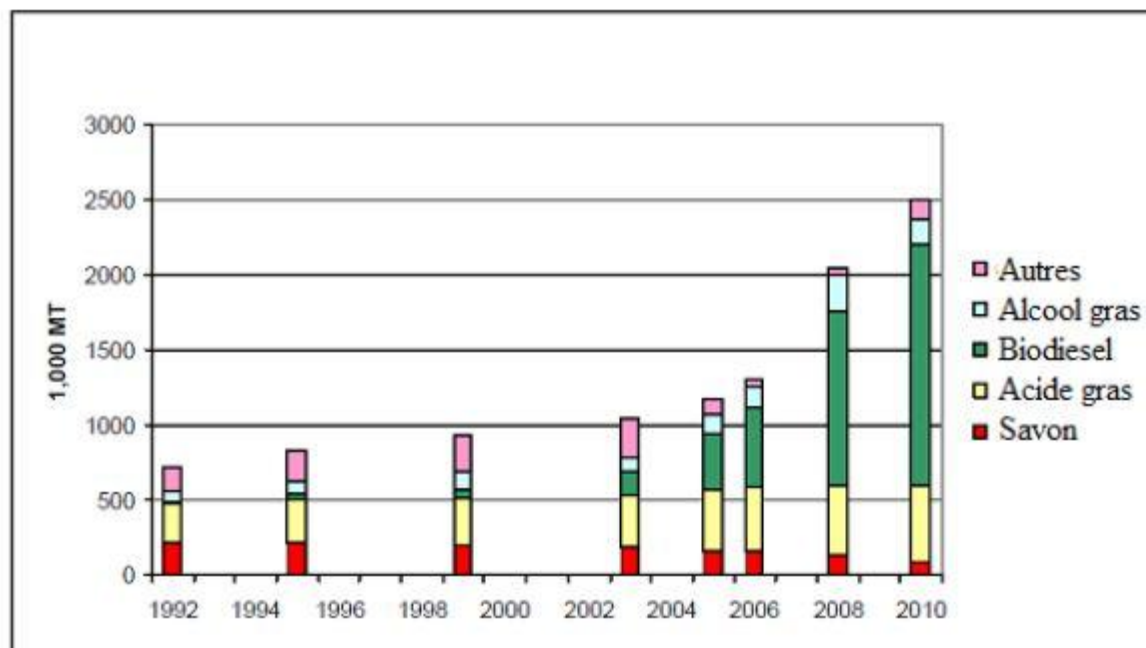


Figure II.2 : Différentes sources de la production de la glycérine.

## II.5. Glycérine brute

### II.5.1. Définition

La glycérine brute est un produit contenant des impuretés en suspension. Elle se commercialise selon les exigences demandées par les clients. Il n'y a pas des normes stricte par contre il faut respecter la teneur en glycérine et en eau exigée par les acheteurs.

Sa valeur marchande dépend de la teneur en glycérine dans le produit final (glycérine brute). Le tableau II.1 suivant montre la composition de la glycérine brute [22].

**Tableau II.1** : La composition de la glycérine brute.

Spécification	Unité	Limites
Glycérine	%	70 – 80
Cendres	%	1
Sel	%	2
Méthanol	%	0,7
Eau	%	10 – 20
Densité	-	1,26
Matière organique non glycérine	%	10 – 14

## II.6. La Glycérine pure

### II.6.1. Définition

La glycérine est un produit transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique, elle se caractérise par une densité de 1.26, un point de fusion de 17,9 °C (sous 1 bar) et un point d'ébullition de 290°C.

La glycérine pure est obtenue par purification de la glycérine brute [23].

### II.11. La différence entre la glycérine brute et la glycérine pure [24]

Ce tableau récapitule la différence entre la glycérine brute et la glycérine pure.

**Tableau II.2** : comparaison entre la glycérine brute et pure.

La glycérine brute	La glycérine pure
78 à 80% de glycérol	98 à 99% de glycérol
Présence de sel	Gout sucré
Moins de viscosité	Plus de viscosité
Présence de substances odorantes	Absence d'odeur

## II.7. Propriétés

### II.7.1. Propriétés physico-chimique de la glycérine

Les principales propriétés physico-chimiques du glycérol sont résumées dans le tableau II.3 et comparaison avec celles de quelques solvants usuels de polarités différentes.

Il est miscible dans l'eau en toutes proportions et dans les alcools en proportions variables, Il peut également être dissout dans l'acétate d'éthyle ( $115 \text{ g.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ou dans l'éther de diméthyles ( $3 \text{ g.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), par contre il n'est pas soluble dans le benzène, le chloroforme, et le tétrachlorure [25].

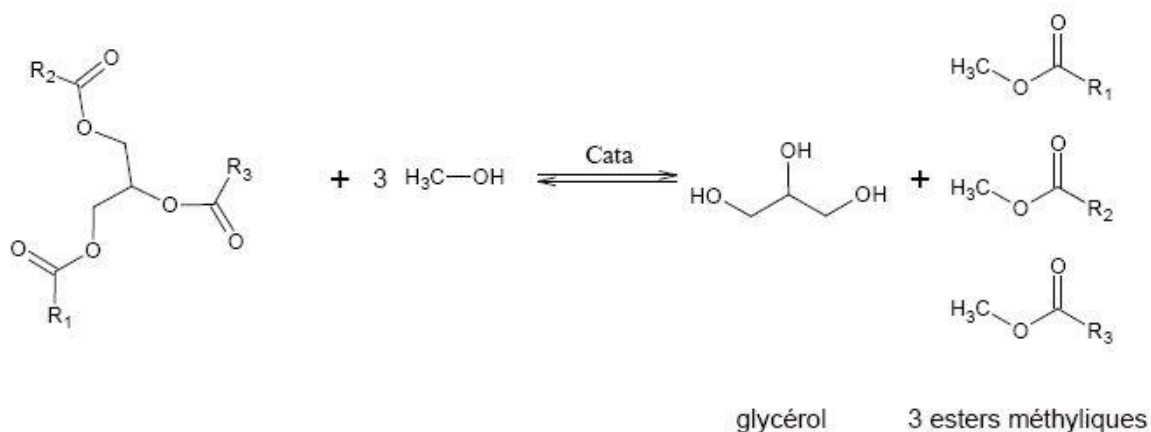
**Tableau II.3 :** Propriétés physiques et chimiques de la glycérine.

<b>Synonymes</b>	Glycérine, glycérol, ou 1, 2, 3-propane triol.
<b>Formule moléculaire</b>	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
<b>Poids moléculaire</b>	92,1 g / mol
<b>Point d'ébullition</b>	$290^\circ\text{C}$
<b>Point d'éclair</b>	$177^\circ\text{C}$
<b>Viscosité dynamique</b>	1,5 Pa.s à $20^\circ\text{C}$
<b>Densité de la vapeur</b>	3,17
<b>Température d'auto-allumage</b>	$393^\circ\text{C}$
<b>Solubilité</b>	- Miscible dans l'eau, éthanol, acétone - immiscible dans l'éther, benzène

## II.8. Méthodes de synthèse du glycérol

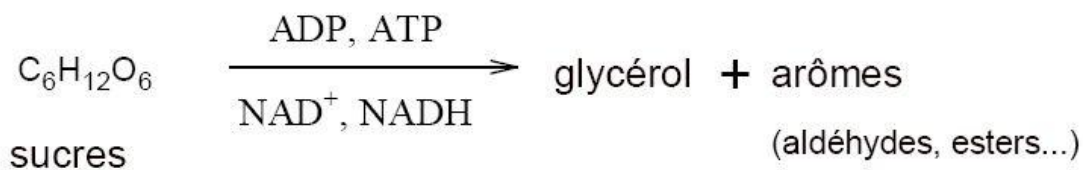
Les sources de glycérol sont naturelles ou artificielles à partir du pétrole. Parmi les voies de productions naturelles on à l'hydrolyse des triglycérides en milieu basique pour la fabrication du savon donne le glycérol comme coproduit, de même que l'hydrolyse d'huiles végétales. De plus, la production de biocarburant comme l'EMVH en figure II.4 donne du glycérol [26].





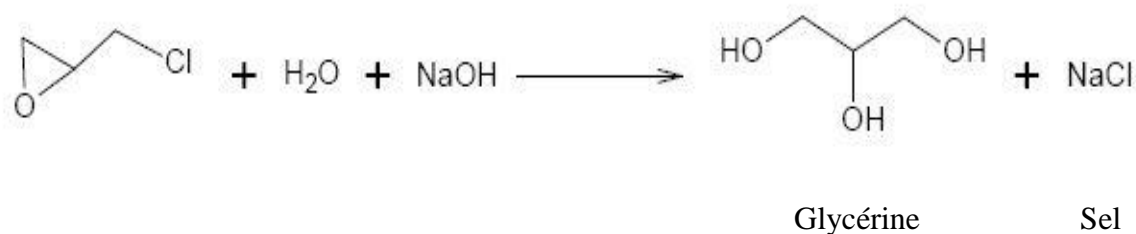
**Figure II.3 :** Réaction de synthèse de l'EMVH.

L'autre voie de production naturelle de glycérol est la fermentation alcoolique des glucides (Figure II.5).

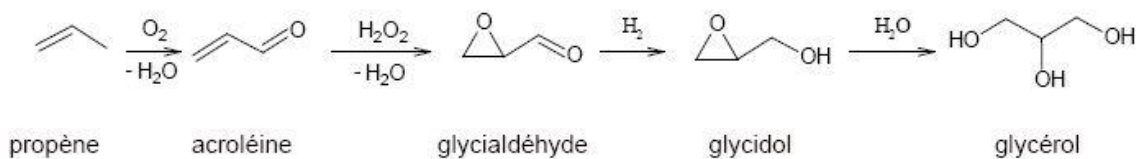


**Figure II.4 :** Fermentation alcoolique des glucides.

Le glycérol peut également être synthétisé à partir de composés issus du pétrole, soit selon l'hydrolyse de l'épichlorhydrine en milieu basique (figure II.5), soit à partir du propène (figure II.6) [27,28].



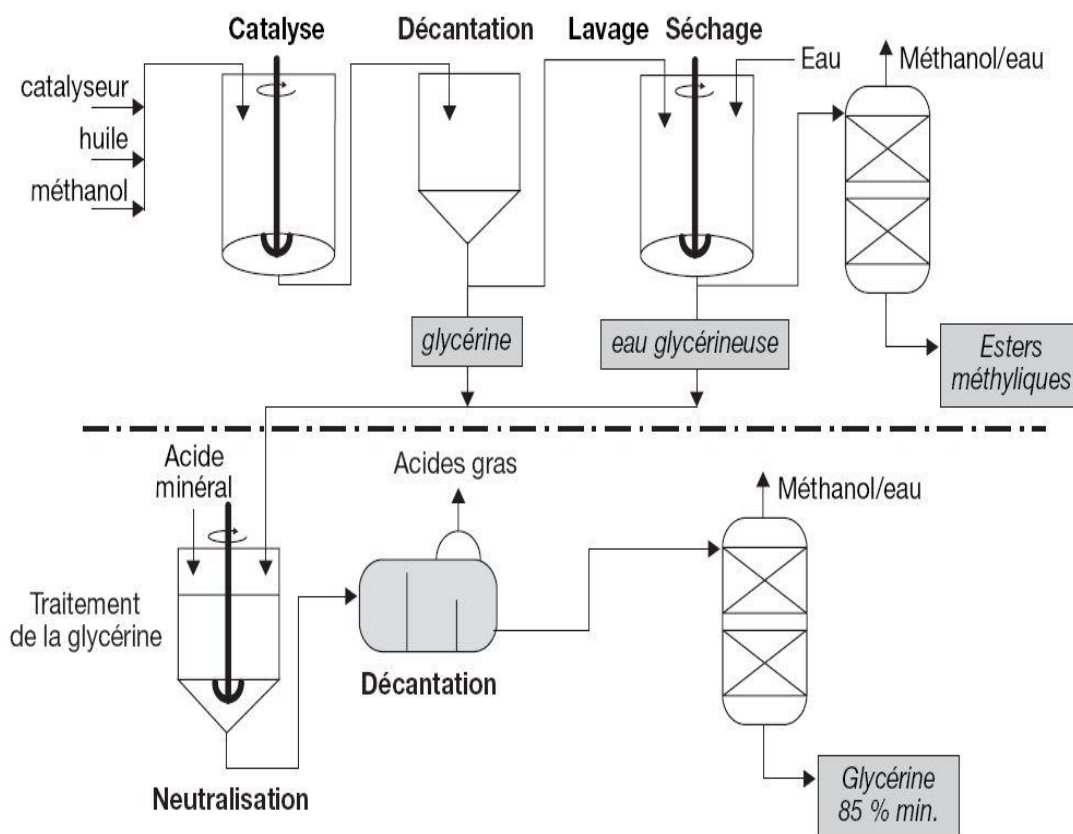
**Figure II.5 :** Synthèse du glycérol par hydrolyse de l'épichlorhydrine.



**Figure II.6 :** Synthèse du glycérol à partir de propène.

## II.10. Séparation de la glycérine

Les esters méthyliques sont séparés de la glycérine dans un décanteur statique avant d'être introduits dans un deuxième réacteur où sont effectuées deux étapes de lavage à l'eau qui permettent de séparer les sels et la glycérine [29].



**Figure II.7 :** Schéma de principe d'un procédé en discontinu.

## II.9. Marché du glycérol

Depuis 2004, les prix du glycérol étaient assez bas, mais de 2007 à 2008, une hausse importante a triplé le prix du glycérol raffiné sur l'Europe et les Etats-Unis et le

prix du glycérol brut a été multiplié par 10. Cette hausse s'explique par une augmentation de la consommation depuis 1997 due au bas prix de cette molécule avec une consommation en Europe doublée entre 1997 et 2007 et l'ouverture du marché chinois qui est passé de 120 000 milliers de tonnes en 2006 à 270 000 milliers de tonnes en 2007.

De plus, l'offre a diminué avec la stabilité de la production de biodiesel entre 2006 et 2007 alors que depuis 2003, la croissance de la production était de 40 à 60 % chaque année.

Enfin, la qualité du glycérol produit par les Etats-Unis est devenue trop médiocre pour certaines applications. Il en résulte une « pénurie relative » qui explique la hausse brusque du prix du glycérol indiqué dans le Tableau II.4 [30].

**Tableau II.4 :** Comparaison des prix du glycérol distillé et du glycérol brut 80%, 2004-2006.

Mois	Glycérol raffiné (Europe) €/T	Glycérol brute 80% €/T
<b>Décembre 2004</b>	570	220
<b>Mars 2005</b>	490	200
<b>Juin 2005</b>	490	200
<b>Septembre 2005</b>	450	155
<b>Décembre 2005</b>	450	115
<b>Mars 2006</b>	440	60
<b>Juin 2006</b>	460	50
<b>Septembre 2006</b>	450	75

Une estimation de l'évolution des prix, réalisée en octobre 2008, prévoyait un retour à la baisse dans la fin de l'année 2009. Cette baisse serait la conjugaison entre une augmentation de la production du glycérol avec des nouveaux mandats européens visant à augmenter la consommation de biodiesel et ainsi la quantité de glycérol produit. Les Etats-Unis semblent suivre la même voie. De plus, la croissance de la demande en glycérol tend à diminuer avec une stabilisation pour les applications traditionnelles.

Le recul de l'utilisation de glycérol dans de nouvelles applications. L'estimation

de l'évolution du prix 2008-2009 est présentée dans le Tableau II.5.

**Tableau II.5 :** Estimation et tendance des prix 2008-2009.

trimestre	T1(2008)	T2(2008)	T3(2008)	T4(2008)	T1(2009)	T2(2009)	T3(2009)	T4(2009)
<b>Glycérol raffiné (99,7%) €/t</b>	250	1200	9000	650	650	650	650	650
<b>Glycérol brute (80%) €/t</b>	550	500	400	300	300	300	300	300

## II.12. Les applications de la glycérine

### II.12.1. La glycérine et l'industrie chimique

La glycérine joue un rôle important dans de nombreuses industries telles que dans les préparations cosmétique et pharmaceutique. C'est aussi un solvant de préparation des teintures et encres. On l'utilise également dans la préparation des sirops médicamenteux.

Comme elle est très hygroscopiques (elle absorbe l'eau de l'air), le glycérol est utilisé comme humectant pour prévenir le dessèchement des pommades et crèmes.

En outre, la glycérine est utilisée comme plastifiant, lubrifiant, antibiotique [31].

### II.12.2. La glycérine dans l'industrie d'armement

L'utilisation de la glycérine comme composant des explosifs est le plus généralement identifiable, elle est utilisée on réaction avec l'acide nitrique.

La dynamite pendant qu'elle est fabriquée, aujourd'hui a beaucoup de modification. C'est devenu en grande d'un explosif industriel, par exemple dans les mines [32].

### II.12.3. La glycérine dans la fabrication de cellophane, papier et matériaux d'emballage

La glycérine joue un rôle très important par exemple le degré de plastification qui peut être changé pour satisfaire les besoins du produit ou d'une machine de conditionnement particulière [33].

#### II.12.4. La glycérine dans la nourriture

- La glycérine, étant complètement non-toxique. Elle a été employée dans les saveurs de vanille, et employée en sirops de chocolat. C'est un dissolvant pour beaucoup de colorants alimentaires, il est utilisé pour son goût sucré, pour retenir l'humidité et également comme solvant (E422). Il rentre dans la composition de certains gâteaux [34].

#### II.13. Autre application de la glycérine

Le glycérol est employé dans de nombreux domaines comme

**Les cosmétiques :** Il a un meilleur goût et est plus soluble que le sorbitol pour dentifrices ou des bains de bouche. Il entre également dans la composition de crèmes hydratantes ou de produits capillaires [35].

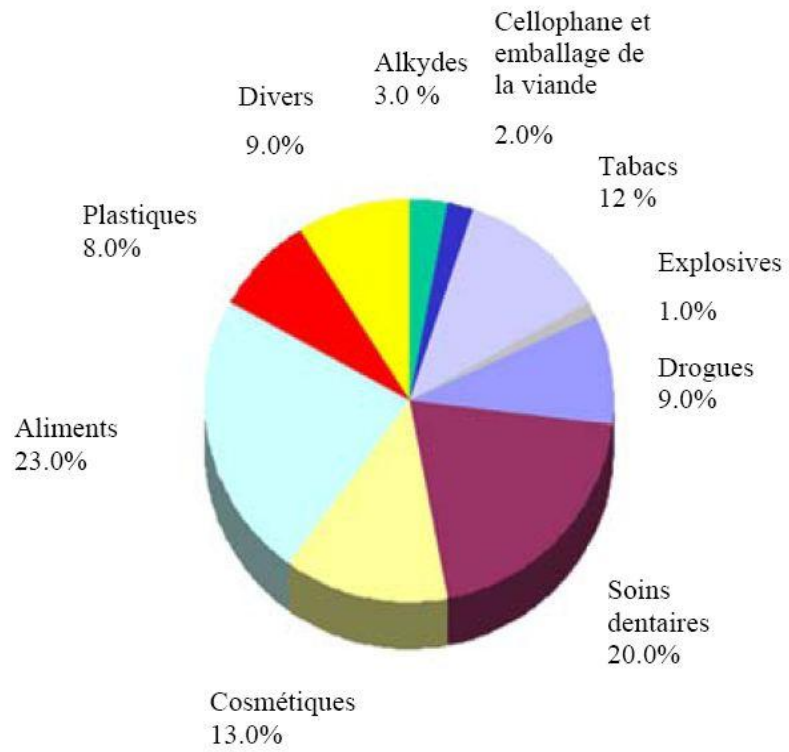
Enfin, c'est un des composants des savons à la glycérine, notamment les savons de Marseille.

Il est obtenu par hydrolyse, transestérification ou **saponification**

les formulations pharmaceutiques : elles contiennent également du glycérol, celui-ci améliorant l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques. Il est, par exemple, utilisé dans les suppositoires, les sirops contre la toux ou des formulations pour administration par voie parentérale [36].

**La composition de peinture :** Il intervient comme agent assouplissant ou retardateur de séchage, également dans la composition d'encre réinscriptible [37].

**Et autres nombreux domaines :** La fabrication du papier, il lubrifie et assouplit les fils et tissus. Il est utilisé dans les fluides antigél, ainsi que pour des effets spéciaux tels que les fumigènes [38]. De plus, il peut servir d'agent de saveur dans les cigarettes [39].



**Figure II.8 :** Utilisation de la glycérine brute dans plusieurs produits [40].

# **Chapitre III**

## **Processus de fabrication**

### III.1. Introduction

Les eaux glycéreuses qui ont été obtenue au cours de l'atelier de savonnerie, suivent un traitement dans l'atelier de la glycérine, ces traitements ont été résumés comme suit.

### III.2. L'épuration des eaux glycéreuses brutes

L'opération de l'épuration des eaux glycéreuses brutes consiste à éliminer les impuretés qui sont acheminé par l'évacuation lors de la séparation du savon par le relargage. Elle élimine les traces de savon, et de matière grasse.

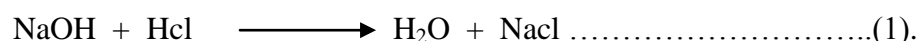
Pour réaliser l'épuration des eaux glycéreuses il faut avoir deux traitements et deux filtrations [41].

### III.3. Les traitements des eaux glycéreuses

#### III.3.1. Acidification et Flottation

- Les eaux glycéreuses sortants de la savonnerie sont basiques (alcalins) d'un pH entre 8 à 9.
- On commence par le démarrage de la pompe des bacs eaux glycéreuses brutes(P1111) vers le bac d'attente (D111) et au moyen de la pompe (P111) les eaux glycéreuses brutes sont alimenté à travers les filtres (F115) à 600Kg/h au premier mélangeur (R111) en passant par le préchauffeur (E111) qui préchauffera la solution (eaux glycéreuses) aux environ 80°C.
- Ouvrir les vannes des bacs matière consommation D112 (bac de la solution d'acide chlorhydrique), et D113 (bac de la solution de sulfate d'aluminium  $AL_2(SO_4)_3$  vers le mélangeur respectivement (R111) et (R112), qui déverse leur réactifs par gravité et réguler par les vannes électroniques en fonction du PH.
- La solution du mélangeur R111 passe au mélangeur R112 par trop plein et de ce dernier vers le bac D114 par gravité [41].

**BN :** l'injection de l'acide chlorhydrique a pour but la neutralisation des eaux glycéreuses, la décomposition du savon en acides gras et abaisse le Ph près de 4 selon les réactions suivantes







L'injection du sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)_3$  forme le savon métallique (insoluble dans l'eau), ce qui facilite leur élimination par filtration.

Les réactions suivantes démontrent la formation du savon métallique.



### III.3.2. La neutralisation des eaux glycérolineuses

- On démarre la pompe P113 du bac D115 vers le mélangeur R113 après avoir ouvert la vanne manuelle du réservoir D117 (réservoir de NaOH), qui déverse vers le réacteur R113 par gravité et régulé par une électrovanne en fonction du PH qui doit être situé entre 8 à 9, la solution basique et déverse par gravité au bac D116.
- On démarre la pompe P114 du bac D116 pour filtration à travers les filtres presses F112A/B dont le filtrat est transféré vers le bac de stockage des eaux glycérolineuses épurées D113.

Donc notre pH doit être situé entre 8 à 9, au cours de la neutralisation [42].

### III.4. Vidange et arrêt de l'épuration des eaux glycérolineuses

Pour vidanger la section d'épuration il faut procéder comme suit

- Arrêter la pompe P111 qui alimente le R111 en eaux glycérolineuses.
- Arrêter le fonctionnement des PH du R111 et R112 en fermant les vannes manuelles des bacs D112 et D113.
- Vidanger le contenu par gravité des R112 et R112 gravité au bac D114.
- Passer pour la filtration du contenu R114 jusqu'à épuisement.
- Transférer le filtrat récupéré dans D115 vers le R113.
- Vidanger le R113 après arrêt des PH vers le D116 et de là par la P114 faire passer la solution à travers les F112 A/B vers le bac de stockage eaux glycérolineuses D113 [41].

### III.5. Evaporation des eaux glycélineuses épurées

Elle consiste d'évaporer l'eau et concentrer le taux de glycérol jusqu'à 80%, 10% de sel et 10% d'eau.

L'opération se déroule comme suit :

- Démarrer le groupe vide qui est constitué par des éjecteurs et des condensateurs barométriques.
- Alimenter les chambres d'évaporation en eaux glycélineuses épurées à concentrer en démarrant la pompe P151 en passant par l'échangeur de chaleur E154.
- Régler les régulateurs de niveau des 3 chambres d'évaporation de telle sorte à maintenir des niveaux constants.
- Démarrer les pompes de recirculation P152, P153 et P155.
- Alimenter les échangeurs de chaleur E151 et E153 en vapeur.
- Démarrer la pompe P154 pour l'évacuation des condensations des échangeurs de chaleur.
- Démarrer le thermos compresseur pour atteindre la température dans la colonne d'évaporation.
- Continuer à alimenter l'installation en eaux glycélineuses jusqu'à atteindre les conditions standard dans le 3<sup>ème</sup> effet d'évaporation ( $T=85^{\circ}\text{C}$  et un sous vide=0,8).
- En fin en démarre la pompe P156 pour transférer la glycéline concentrée à 80% au bac de stockage D151.
- Ce processus est maintenu en continu jusqu'à épuisement total des eaux glycélineuses, pour faire la vidange et le rinçage de l'installation [43].

### III.6. La vidange et l'arrêt de l'évaporation

- A chaque arrêt il faut vidanger et rincer tous les circuits de l'installation.
- Arrêter la pompe P151 qui alimente les chambres des eaux glycélineuses.
- Arrêter l'alimentation en vapeur de l'échangeur de chaleur E151.
- Fermer la vanne à papillon qui se situe entre la colonne d'évaporation C151 et l'échangeur de chaleur E152 et ouvrir la vanne de vapeur vers l'échangeur de chaleur E152.
- La vidange du 1<sup>er</sup> effet se fait à l'aide du vide vers le 2<sup>ème</sup> effet.
- Arrêter la pompe P152, une fois le 1<sup>er</sup> effet est vidangé en passant au 2<sup>ème</sup> effet.

- La vidange du 2<sup>ème</sup> effet se fait par le refoulement de la pompe P153 pour provoquer le passage de la glycérine au 3ème effet.
- Une fois le 2<sup>ème</sup> effet a été vidangé, on arrête la pompe P153, le sous vide et la vapeur de l'échangeur de chaleur E152.
- Vidanger le 3ème effet après avoir arrêter la pompe P155 et ouvrir le sous vide.
- La vidange se fait par l'intermédiaire de la pompe P156 vers le bac de stockage en glycérine concentré.
- Une fois l'installation a été vidangée, en procède à son rinçage avec l'eau chauffée à 80°C [43].

### III.7. Le démarrage de la distillation

- Cette opération consiste à purifier la glycérine à 98,5% à partir d'une glycérine brute de 80%.
- L'installation est conçue pour un débit maximum de 850Kg/h de glycérine distillée en partant d'une glycérine brute à 80% de glycérol.
- Démarrer la Toure de refroidissement pour la préparation du vide.
- Alimenter les condensateurs barométriques de l'eau (D206A /B).
- Alimenter les éjecteurs de vapeur à 10 bars (pj202 et pj203).
- Remplir le distillateur en glycérine 80%, en injectant la soude (NaOH) pour la neutralisation des esters.
- Démarrer la pompe de recirculation P204 et alimenter le E201 en vapeur à 13 bars et chauffer la glycérine jusqu'à 170°C.
- Démarrer la thermo-compression pour la régulation du sous vide.
- Barboter la glycérine dans C201 avec une vapeur à baisse pression.
- A une T°=170°C et un sous vide de 8 mm Hg, la glycérine est distillée puis condensée dans le E202 après refroidissement par le biais de la P205 dans le E203 et récupérer dans le D23 à 100°C pour être transférer vers le désodoriseur C202.
- La glycérine diluée est récupéré par le condensateur à froid E204 à 35°C puis dans le bac D203 pour transférer vers les bacs eaux glycérineuses brutes [44]

### III.8. Le démarrage de la désodorisation

- Cette opération sert à débarrasser toutes les odeurs et les saveurs désagréables, par chauffage sous vide.
- Chauffer la glycérine distillée à 130°C sous un vide de 6 mm Hg dans le désodoriseur pendant 6 heures [45].

### III.9. Le blanchiment de la glycérine

- Le blanchiment ou la décoloration sert à éliminer tout les pigments coloré par un agent absorbant à chaud (130°C).
- La glycérine désodorisée est transférés par la pompe P208 aux colonnes C203ABC de blanchiment pour décoloration à chaud après refroidissement à 80°C [46].

### III.10. La filtration

- Après le blanchiment, la glycérine est attachée avec des particules de charbon actif, elle possède alors une filtration par des filtres à cartouches.
- A la fin de la filtration la glycérine est acheminée vers deux réservoirs de stockage, le premier réservoir pour la glycérine **CODEX** qui est est pure, et le deuxième réservoir pour la glycérine **MONO** qui contient des impuretés.
- La glycérine non conforme (MONO) doit être tournée à partir de la désodorisation ou de la distillation si elle a un taux de chlorures très élevé.

Le distillateur de résidu C 204 équipé d'un serpentin, distille environ 10% de la masse totale du C 201[46].

### III.11. La vidange et arrêt de l'installation

Pour vidanger la distillation il est nécessaire de maintenir les paramètres jusqu'à épuisement de toutes la glycérine.

- Arrêter la P201 et épuiser le C201 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de distillation.

Arrêter la P204 et transférer le reste du continue C201 vers C204 puis épuiser et vidanger vers la décharge.

- Epuiser la glycérine désodorisée vers le blanchiment et le bac de stockage.
- Arrêter toutes les pompes et l'alimentation des échangeurs en vapeur.
- Arrêter le vide, purger tous le circuit [46].

### III.12. Le conditionnement de la glycérine pure

Le conditionnement se fait dans des futs en acier de 200L.



# **Partie II**

## **Etude expérimentale**

# **Chapitre I**

## **Matériels et méthodes**

## **I.1. Présentation de l'organisme d'accueil**

Société des Corps Gras de Bejaia la Belle /SPA.

Objet social/ activités : Production et commercialisation des corps gras.

Huiles végétales alimentaires, industrielles, margarines, savons de ménage, savonnettes, et glycérine.

## **I.2. Situation géographique**

Ce complexe est situé à environ 240Km à l'est d'Alger et il est implanté dans la zone industrielle de Bejaia, il occupe une superficie de 108800m<sup>2</sup> dont 56500m<sup>2</sup> sont couverts.

L'implantation de l'UP07 n'est pas arbitraire mais elle à une stratégie industrielle pour qu'elle soit à coté du port qui donne l'avantage de l'opération de l'import export sachant que la plupart de ses matières premières sont importées, qui facilite la tâche de commercialisation des marchandises.

## **I.3. Historique**

### **I.3.1. Avant l'indépendance**

Crée au début du XX<sup>ème</sup> siècle sous le nom de S.I.A.N.(Société Industrielle de l'Afrique de Nord), la société commença par l'extraction de l'huile de grignon d'olive et fabrication de savon à base d'huile de grignon.

- En 1940 : raffinage d'huile de colza et de tournesol, fabrication de savon de première qualité ;
- En 1953 : fabrication de savon de ménage.

### **I.3.2. Création et développement de l'E.N.C.G**

Nationalisation de la SIAN et naissance de la SO.GE.D.I.A. (Société de Gestion et de Développement des Industries Alimentaires)

- 1978 : Démarrage de la saponification en continu.
- 1982 : Restructuration et création de l'E.N.C.G. (entreprise Nationale des Corps Gras) Par décret 82.453.



### **I.3.3. Fin de monopole de l'état**

- 1989 : L'entreprise accéda au statut d'entreprise autonome en devenant une société par action sous le sigle EPE/ ENCG/SPA sous contrôle du « Holding Agroalimentaire » après la mise en vigueur de l'ordonnance N°95-25.

### **I.3.4. Création du groupe E.N.C.G.et ses filiales**

- 1997 : Filialisation et naissance de l'EPE/CO.G.B./SPA (Société se Corps Gras de Bejaia).
- 2006 : Privatisation.

L'E.N.C.G/SPA possède trois de production (UP07 ; UP08, UP09).

- En 2006 : Privatisation et naissance de CO.G.B. La belle / SPA.

L'organigramme de l'UP07est représenté dans la **figure n° 1**

### **I.4. Objectif de l'unité de production 07**

- Raffinage et conditionnement des huiles végétales.
- Fabrication et conditionnement de margarine.
- Fabrication et conditionnement de savon de ménage.
- Fabrication et conditionnement de savon de toilette.
- Production d'acides gras distillés.
- Production de glycérine.
- Fabrication des emballages plastiques (PEHD, PVC, PET).

Comme toute entreprise l'UP07 à tracé les objectifs suivant :

Exploiter, gérer et développer ses activités de productions.

- Procéder à l'étude du marché et d'en suivre l'évolution.
- Concourir à la formation de son personnel.
- Mettre en place et développer un système de gestion en vue de la satisfaction des besoins locaux et nationaux.
- Assister les services de production dans la limite de ses attributions, tous les moyens humains, industriels, et commerciaux pour la réalisation des objectifs qui lui sont assignés.

### **I.5. Capacité de production**

Le complexe des corps gras de Bejaia est conçu pour la fabrication de

- 400 tonnes / jour d'huile alimentaire raffiné et conditionné.
- 150 tonnes / jour de savon de ménage.
- 50 tonnes / jour de savon de toilette.
- 20 tonnes / jour de glycérine pharmaceutique.
- 20 tonnes / jour d'acides gras.
- 80 tonnes / jour de margarine.

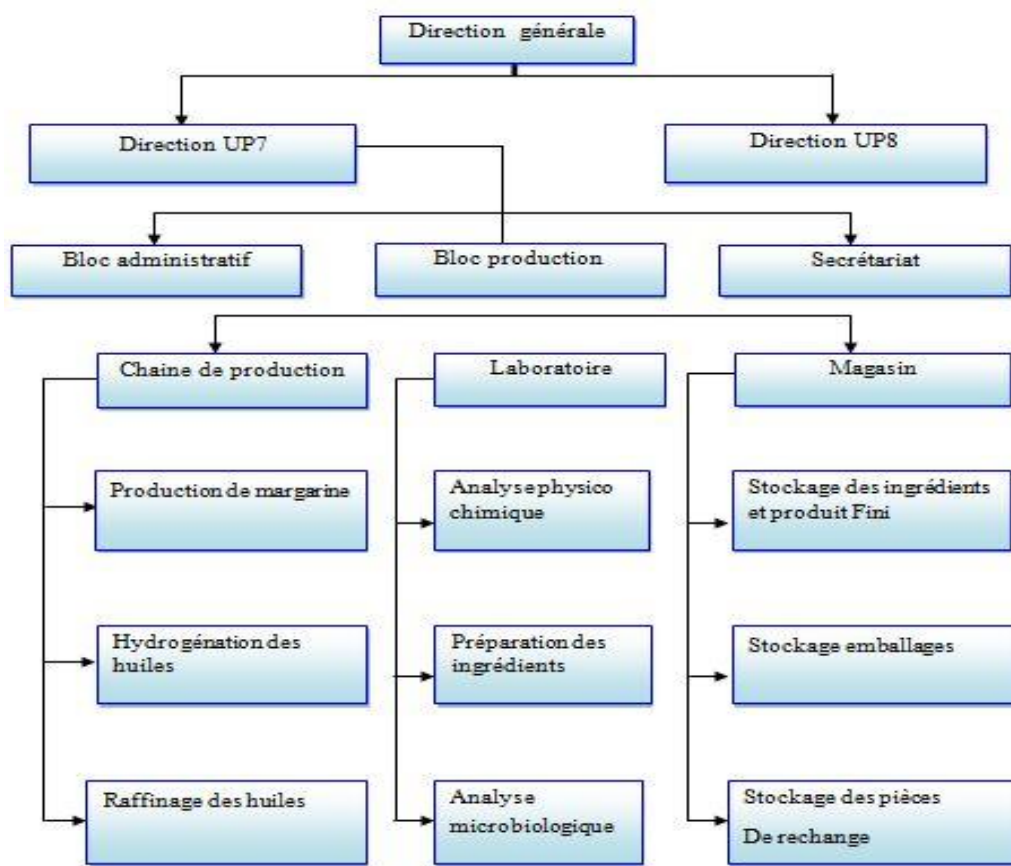
### **I.6. Capacité de stockage**

Le complexe a une capacité de stockage de 36000 tonnes au niveau de 12 bacs de stockage de 1200 m<sup>2</sup> et 12 bacs de stockage de 500 m<sup>2</sup>.

- 04 bacs de stockage de 500 m<sup>2</sup> d'huile raffinée.
- 04 bacs de stockage de 500 m<sup>2</sup> de suif.
- 04 bacs de stockage de 500 m<sup>2</sup> de coprah.
- 02 bacs de stockage de 500 m<sup>2</sup> d'acide gras distillés.

Au niveau du port :

- 03 bacs de stockage de 1000 m<sup>2</sup> de suif.
- 08 bacs de stockage de 500 m<sup>2</sup> de suif.
- 04 bacs de stockage de 500 m<sup>2</sup> de coprah.



**Figure I.1 :** Schéma représentant l'organigramme de l'entreprise CO.G.B.

## I.7. Introduction

Dans ce chapitre seront présentés le matériel et les méthodes de caractérisation, on y décrira l'appareillage, les produits utilisés et les protocoles expérimentaux.

## I.8. Matériels et réactifs

### I.8.1. Matériels utilisés

Dans le cadre des essais, nous avons utilisé plusieurs matériels et réactifs :

- **Balance :** Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTE SBC 32.
- **Chauffe ballon :** Le chauffage des solutions ont été réalisées dans un chauffe ballon à multipostes de marque ELECTROTHERMAL. La vitesse d'agitation a été fixée à 350 tr /min.

- **Refractomètre** : Pour déterminer l'indice de réfraction, d'une marque JULABO F32.

### **I.8.2. Produits chimiques**

- Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), d'une normalité de 0,171N et de masse molaire égale à  $M=169,87\text{g/mol}$ , de marque (SIGMA- ALDRICH).
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), d'une normalité de 0,25N et de masse molaire égale à  $40\text{g/mol}$ , de marque (PROLABO).
- Methapériodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ ), de masse molaire égal à  $M=213,89\text{g/mol}$ , de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Ethylène glycol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), de masse molaire égal à  $M=62,07\text{g/mol}$ , de marque E.MERK, D6100.GERMANY.
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de pureté 95-97% et de masse molaire égale à  $M=98,08\text{g/mol}$ .
- Ammonium hydroxyde ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) de pureté 30-33% et de masse molaire égale à  $M=35,05\text{g/mol}$ , de marque (SIGMA-ALDRICH).
- La phénolphtaléine ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ )<sub>2</sub>, de masse molaire égale à  $M=318,33\text{g/mol}$  et de marque (PROLABO).

### **I.9. Analyses chimiques**

Au niveau de laboratoire de la glycérine, les méthodes d'analyses ce sont des titrages.

### **I.10. Echantillonnage**

Les analyses physico-chimiques ont été effectuées au cours du stage pratique sur les différents prélèvements au niveau de l'atelier de savonnerie et celui de la glycérine dans une durée de 50 jours.

### **I.11. Les analyses effectuées sur les eaux glycéreuses**

Ces analyses ont pour objectif de déterminer le taux de glycérol.

#### **I.11.1. Détermination du taux de glycérol**

##### **Le but**

Pour déterminé le pourcentage du glycérol existant dan ces eaux glycéreuses.

**Le mode opératoire**

- On prend 0,3g de l'échantillon (eaux glycerineuses) ;
- On ajout 2,3g de métapériodate de sodium ;
- Puis on ajout 5ml d'éthylène glycol et quelque goutte de méthylorange ;
- Mettre à l'obscurité pendant 5 min ;
- Et on titre avec NaOH à 0,125N et attendre le point de virage.

**Expression des résultats**

$$\text{Gly}\% = \frac{V \cdot N \cdot M \cdot 100}{1000 \cdot PE}$$

Avec

**Gly%** : Taux de glycérol exprimé en% ;

**V** : Volume de la chute de burette de NaOH ;

**N** : Normalité de NaOH (0,125N) ;

**M** : Masse molaire de glycérol (92,1g /mol) ;

**PE** : Masse de la prise d'essai.

**I.11.2. Détermination du taux d'alcali****Le mode opératoire**

- 1g d'échantillon + quelques gouttes de phénolphtaléine ;
- On titre avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.1N.

**Expression des résultats**

$$\text{Alcali \%} = \frac{V_{\text{Chute}} \cdot N \cdot 40}{1000} \cdot 100$$

**I.11.3. Détermination du taux de sel****Le mode opératoire**

- Directement après le test d'alcali, on ajoute quelque goutte de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ;
- On titre avec AgNO<sub>3</sub> à 0.171N.

**Expression des résultats**

$$\text{Sel \%} = \frac{V_{\text{chute}} \cdot N \cdot 58.5}{1000} \cdot 100$$

## I.12. Les analyses effectuées sur la glycérine brute

### I.12.1. La glycérine brute concentrée à 80%

Cette glycérine brute a été obtenue après les traitements d'épuration et évaporation des eaux glycéreuses.

#### Le mode opératoire

- On pèse 0.2 à 0.3g de glycérine dans un petit bécher ;
- On met cette prise d'essai dans un ballon de 500 ml avec une quantité d'eau distillée et complétée à 200 ml ;
- On ajout quelques gouttes de poudre de bromocrésol, neutraliser au jaune avec  $H_2SO_4$  à 0.1 N, puis ramener au violet avec NaOH à 0.125 N ;
- Puis on ajout 25 ml de la solution de metapériodate de sodium, fermer avec un bouchon en plastique et ne pas agiter ;
- Et on laisse à l'obscurité 10 à 15 min, ensuite ajouter 5 ml d'éthylène glycol à 50 % et laisser encore à l'obscurité 2 min ;
- Enlève le bouchon titré rapidement avec NaOH à 0.125 N ;
- Et on lèse à blanc avec les mêmes réactifs, dans les mêmes conditions mais sans glycérine.

#### Expression des résultats

$$\text{Gly}\% = (V - V') \cdot N \cdot M (\text{glycérol}) / 10 \cdot P$$

Avec

**Gly%** : Taux de glycérol exprimé en% ;

**V** : Volume de NaOH à 0.125 N dépensé pour l'essai ;

**V'** : Volume de NaOH à 0.125 N dépensé pour le blanc ;

**M** : Masse molaire de glycérol = 92.1 g / mol.

### **I.13. Les analyses effectuées sur la glycérine pure**

#### **I.13.1. Détermination des chlorures**

##### **Le principe**

Précipitation des chlorures par addition d'un excès d'une solution titrée de nitrate d'argent.

##### **Le but**

Détermination du taux de chlorures, après le raffinage de la glycérine brute et de contrôler l'efficacité de la distillation.

##### **Le mode opératoire**

- Met dans un tube a essai 50% de volume d'eau distillée ;
- Puis ajout quelques gouttes d' $\text{AgNO}_3$  ;
- Agiter l'égerment le tube essai ;
- Et on complète le volume par la glycérine, on agitant.

##### **Expression des résultats**

- Si notre solution devienne trouble, cela signifie présence des chlorures.
- Si notre solution de vienne limpide, cela signifie absence des chlorure.

#### **I.13.2. Détermination du taux d'ester**

##### **Définition**

Les esters sont des liquides incolores et tous les esters ont une odeur agréable et légère [31]. Ils sont solubles dans de nombreux solvant organique [32,33].

##### **Le principe**

Permettre d'éviter les pertes en triglycéride durant la saponification [34].

##### **Le mode opératoire**

- On met dans un ballon 50g de glycérine ;
- Puis on ajouter 100ml d'eau distillée et 15ml de NaOH à 0,25N ;
- Pour l'essai à blanc : On met 140ml d'eau distillée et 15ml de NaOH à 0,25N ;
- On chauffe les deux ballons dans un évaporateur pendant 5 min ;
- Puis ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine ;

- Et on titre avec la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,25N.

### Expression des résultats

$$\text{ESTERS}\% = [(V_0 - V) \cdot 0,775] / \text{PE}$$

Avec

**ESTERS%** : Teneur d'ester en pourcentage ;

**$V_0$**  : Volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilisé pour titrer l'essai à blanc ;

**V** : Volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilisé pour titrer la prise d'essai ;

**PE** : Prise d'essai (50g).

### I.13.3. Détermination de la densité

#### Définition

La densité de la glycérine est exprimée par le rapport du poids d'un volume de glycérine sur le poids d'un volume identique d'eau à une température de 20°C.

#### Le principe

Pour déterminer le poids d'un volume connu, il est nécessaire de mesurer le poids à une température déterminée.

#### Le mode opératoire

- On prélève un volume de 25ml d'eau distillée et faire la pesé dans une balance, puis prendre la masse.
- On prélève un autre volume de 25ml de la glycérine et faire la pesé dans un pycnomètre, puis on prend la masse.

### Expression des résultats

$$\text{Densité} = 'P / 'P_{\text{eau}}$$



#### I.13.4. Détermination du taux de cendre sulfatée

##### Le principe

Combustion d'une prise d'essai et calcination du résidu, en présence d'acide sulfurique, entre 800 à 850°C.

##### Le but

Obtenir le taux de pureté dans la glycérine [35].

##### Le mode opératoire

- On pèse la capsule en porcelaine vide ;
- Puis jout 5g de glycérine ;
- Ensuite on chauffe dans une plaque chauffante ;
- Met la capsule dans l'étuve pendant 30minutes ;
- Après, on le met dans le dessiccateur pour refroidir ;
- Puis on prend la pesé finale.

##### Expression des résultats

$$M_c = m_0 - m$$

Avec

**M<sub>c</sub>** : La masse des cendres ;

**m<sub>0</sub>** : La masse de la capsule à vide ;

**m** : La masse de la capsule après le chauffage.

##### Remarque

Si la différence est de l'ordre 0,00 donc notre glycérine est pure.

#### I.13.5. Détermination de l'acidité ou l'alcalinité de la glycérine

##### Le principe

Titration d'une prise d'essai avec une solution titrée d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium, en présence de phénolphthaléine comme indicateur coloré [36].

**Le but**

Contrôler la neutralisation pendant l'épuration des eaux glycerineuses afin d'obtenir le taux de soude ou d'acide chlorhydrique à rajouter pour maximiser la neutralisation.

**Le mode opératoire**

- On pèse 10g de glycérine pure dans 100ml d'eau distillée ;
- Puis ajout quelques gouttes de phénolphtaléine.

**Expression des résultats**

Si on aura une coloration rose donc on titre l'alcalinité avec HCl à 0,1N.

Si c'est transparent donc on titre l'acidité avec NaOH à 0,1N.

**Expression des résultats**

$$V.N / 10.100 / m = 10.V / m$$

Avec

**N/10** : La normalité exacte de la solution d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium pour titrer l'alcalinité et l'acidité ;

**m** : La masse, en gramme, de la prise d'essai ;

**V** : Le volume, en millilitres, de la solution titrée ou utilisée lors du titrage.

**I.13.6. L'aspect de la glycérine****Le but**

Pour contrôler la transparence et la pureté de la glycérine.

**Le principe**

A la présence de la lumière, il est connu par l'observation à l'œil nu [37].

**Le mode opératoire**

- Verser un certain volume dans un bécher, et vérifier l'aspect à l'œil nu.

**Expression des résultats**

Si la transparence est optimale on dit que l'aspect est **limpide**.

Si on a une présence d'impuretés comme les grains de charbon actif on dit que l'aspect est **non limpide**.

### I.13.7. Détermination du taux de glycérol

#### Le principe

Consiste à décomposer la glycérine par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  concentré.

#### Le but

Déterminer la masse en milligramme (mg) de glycérol contenue dans 100g des eaux glycéreuses.

#### Le mode opératoire

- On met dans un ballon 0,2g à 0,3g d'eaux glycéreuses ;
- Puis ajout 2,3g de methapériodate, 5ml d'éthylenglycol à 50% et quelques gouttes de méthylorange.
- Et on laisse à l'abri de la lumière pendant 5 minutes.
- Puis on titre avec NaOH à 0,25N.

#### Expression des résultats

$$\text{gly}\% = [(V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 92,1) \cdot 100] / (1000) \cdot \text{PE}$$

Avec

**Gly%** : Le pourcentage de glycérol ;

**$V_{\text{NaOH}}$**  : Volume de la soude en millilitre nécessaire pour titrer l'échantillon ;

**PE** : Prise d'essai (0,2g à 0,3g).

### I.13.8. Indice de réfraction de la glycérine

#### Définition

L'indice de réfraction d'une substance est le rapport de la vitesse de la lumière à une longueur d'onde définie dans le vide à sa vitesse dans la substance (glycérine).

#### Le principe

Mesure à l'aide d'un réfractomètre convenable de l'indice de réfraction d'un échantillon liquide à 20°C.

**Le mode opératoire**

- Disposer l'échantillon pour essai ;
- L'indice de réfraction doit être déterminé sur la glycérine parfaitement anhydre et filtré ;
- Disposer une goutte entre les prismes du réfractomètre de façon à remplir l'espace entre ces derniers ;
- On attend quelques minutes pour permettre à la glycérine d'atteindre la température des prismes.

**Expression des résultats**

La mesure de l'indice de réfraction se fait par l'appareillage à 20°C.

**I.13.9. Détermination des sucres de la glycérine****Le principe**

Chauffage d'une prise d'essai avec une solution d'acide sulfurique diluée dans l'urée et de chlorures, pendant 15 minutes dans un bain-marie.

**Le but**

La présence de la norme décrit une méthode calorimétrique pour la détection de la présence des sucres dans la glycérine.

**Le mode opératoire**

- On introduit l'échantillon dans chacun des deux tubes à essai ;
- Dans l'un ajouté 1ml de la solution du réactif, et dans l'autre on ajoute 1ml d'eau distillé, qui sera utilisé comme contrôle (voir note 2) ;
- On immerge les deux tubes dans un bain-marie et examiner après 15 mn (voir note3) ;
- Si il ya une coloration dans le tube contenant le réactif donc présence des sucres.

**Note 1 :** L'apparition de la coloration, indique une présence de 0,25 % ou plus de sucre.

**Note 2 :** Le contrôle est préparé par usage de 4 gouttes du mélange dans le second tube.

**Note 3 :** Le temps choisi est suffisant pour donner une coloration significative avec le changement même avec une basse concentration des sucres.

**Expression des résultats**

La présence des sucres est indiquée par le changement de la couleur.

**I.13.10. Détermination de la couleur de la glycérine****Définition**

La couleur joue un rôle important dans l'évaluation de la qualité d'un élément. En effet, la couleur de la glycérine est souvent liée à sa maturité, à la mise en œuvre appropriée ou défectueuse d'un traitement technologique ou de mauvaise condition, l'appareil utilisé pour la détermination de la couleur est appelé « LOVIBOND » ; (c'est un colorimètre).

**Principe**

Le principe de la détermination de la couleur consiste à faire une comparaison entre la couleur de la lumière transmise à travers et la couleur de la lumière provenant toujours de la même source transmise à travers les lames colorées standardisées, les lames colorées standardisées sont constituées de deux couleurs qui sont : Jaune (J) et Rouge (R).

**Le but**

Permet d'évaluer l'efficacité du blanchiment ou de décoloration pendant le raffinage de la glycérine.

**Le mode opératoire**

- On verse une quantité de glycérine dans un récipient transparent.

**Expression des résultats**

L'obtention des pigments colorés veut dire que l'agent absorbant (charbon actif) a absorbé tous les pigments colorés.

**I.13.11. Détermination d'odeur dans la glycérine****Le principe**

L'odorat se fait par le nez.

**Le but**

La détermination de l'odeur va nous permettre de suivre l'étape de la désodorisation durant le raffinage de la glycérine brute.

**Le mode opératoire**

Verser un certain volume de glycérine dans un bécher.

**I.13.12. La détermination du pH de la glycérine****Le principe**

Le pH est une mesure de l'activité des ions  $H^+$  contenu dans une solution.

**Le but**

Pour déterminer de la neutralité de la glycérine, donc la glycérine est non toxique.

**Le mode opératoire**

- On verse une quantité de glycérine dans un bécher et faire la lecture par le pH mètre.

**I.13.13. Solubilité de la glycérine dans l'eau****Le principe**

Par un mélange de glycérine dans l'eau distillé.

**Le but**

Ce test nous permettre de suivre l'évaluation de la solubilité dans l'eau.

**Le mode opératoire**

- On verse dans un bécher 50ml de glycérine et 50ml d'eau distillé.

**Expression des résultats**

Si la solution est homogène donc la glycérine est soluble dans l'eau.

**I.13.14. Détermination de l'acroléine****Définition**

L'acroléine est une substance chimique composée de trois carbones, six hydrogènes et un oxygène et possède une double liaison entre les deux atomes de carbone. Elle se présente sous forme d'un liquide incolore. Elle fait partie de la famille des aldéhydes alpha insaturés. Elle est instable et extrêmement toxique par inhalation et ingestion. Elle se polymérise facilement à la lumière pour former du des solide sous forme plastique et leur structure chimique  $CH_2=CH-CHO$  [47].

**Le but**

Pour déterminer la toxicité de la glycérine.

**Le mode opératoire**

- On met 1ml de glycérine pure dans un tube a essai ;
- Puis ajout 1ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentré ;
- Et on chauffe pendant 5 min à  $60^\circ\text{C}$  ;
- Puis ajout 3 gouttes d' $\text{AgNO}_3$  à 5% ;
- Et on l'aissera a l'obscurité pendant 10 min à température ambiante.

**Expression des résultats**

Les résultats sont exprimés à l'œil nu par la formation ou l'absence du précipite.

**I.14. Caractérisation****I.14.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)****Définition**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR) est une méthode d'analyse non destructive, basé sur l'étude de l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle permet de caractériser les fonctions superficielles du matériau et de déterminer la structure des matières organiques [48].

**Principe**

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement, on enregistra une diminution de l'intensité réfléchie ou transmises.

Le domaine infrarouge situé entre  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [49].

Les spectres sont à l'aide enregistrés en absorbance dans l'intervalle du nombre d'onde  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre (FTIR) de marque SHIMADZUE IRAFFINITY-1.



**Figure I.2 :** Appareillage de la technique infrarouge.





# **Chapitre II**

## **Résultats et discussion**

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les résultats des analyses effectuées sur les eaux glycéreuses, puis nous exposerons les résultats obtenus sur la glycérine brute et la glycérine pure.

## II.1. Les eaux glycéreuses

Après avoir pris nos échantillons au niveau de l'atelier de la glycérine, on a effectué les analyses qui suivent : Le taux d'alcali, le taux de sel et le taux de glycérol.

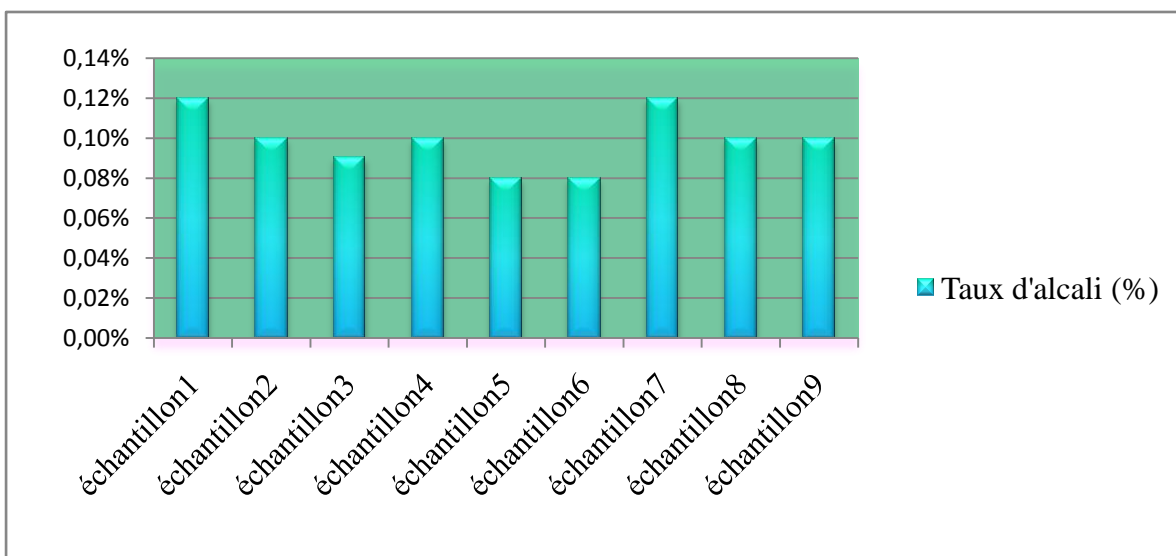
### II.1.1. Le taux d'alcali

Ce tableau ci- dessous récapitule tout les résultats de taux d'alcali réalisés sur les neuf échantillons de différent mélange.

**Tableau II.1** : Les résultats obtenus sur le taux d'alcali.

La date de prélèvement	Nombre des échantillons	Taux d'alcali (%)	Norme	Mélanges de matières grasses
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 1	0.12 %	0.08 – 0.12 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 2	0.10 %	0.08 – 0.12 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 3	0.09 %	0.08 – 0.12 %	45% palme + 55% stéarine
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 4	0.10 %	0.08 – 0.12 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 5	0.08 %	0.08 – 0.12 %	45% palme+45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 6	0.08 %	0.08 – 0.12 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 7	0.12 %	0.08 – 0.12 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 8	0.10 %	0.08 – 0.12 %	50% palme +50% stéarine
22/04/14 au 30/04/2014	Échantillon 9	0.10 %	0.08 – 0.12 %	50% palme+50% stéarine

La figure II.1 résume les résultats du taux d'alcalinité des différents échantillons analysés.



**Figure II.1 :** Variation du taux d'alcalinité des eaux glycéreuses de différents échantillons.

D'après les résultats obtenus, au sein du laboratoire du complexe CO.G.B- La Belle de Bejaia, nous constatons que le taux d'alcali de ces neuf échantillons sont conformes à la norme d'entreprise quelque soit la composition du mélange de matière grasse. Ceci implique que la réaction de saponification est pratiquement complète entre la soude caustique et les différents mélanges de matières grâces.

### II.1.2. Le taux de sel

Le tableau II.2 englobe tout les résultats du taux de sel qui ont été effectuées sur les échantillons de différents mélanges.

**Tableau II.2 :** Les résultats du taux de sel.

La date de prélèvement	Nombres des échantillons	Le taux de sel (%)	Norme	Mélanges de matières grasses
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 1	9.60 %	9-13 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 2	10.45 %	9-13 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 3	12.23 %	9-13 %	45% palme + 55% stéarine
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 4	9.87 %	9-13 %	45% palme + 45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 5	9.09 %	9-13 %	45% palme + 45% stéarine + 10% d'acide
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 6	11.20 %	9-13 %	45% palme + 45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 7	10.30 %	9-13 %	50% palme + 50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 8	9.90 %	9-13 %	50% palme + 50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 9	9.80 %	9-13 %	50% palme + 50% stéarine

D'après les résultats du tableau on constate que le taux de sel obtenu est ainsi conforme à la norme, ce qui explique clairement la bonne séparation entre le savon et le glycérol. Ainsi on peut dire que les compositions de notre mélange de matière grasse n'influent pas sur le taux de sel.

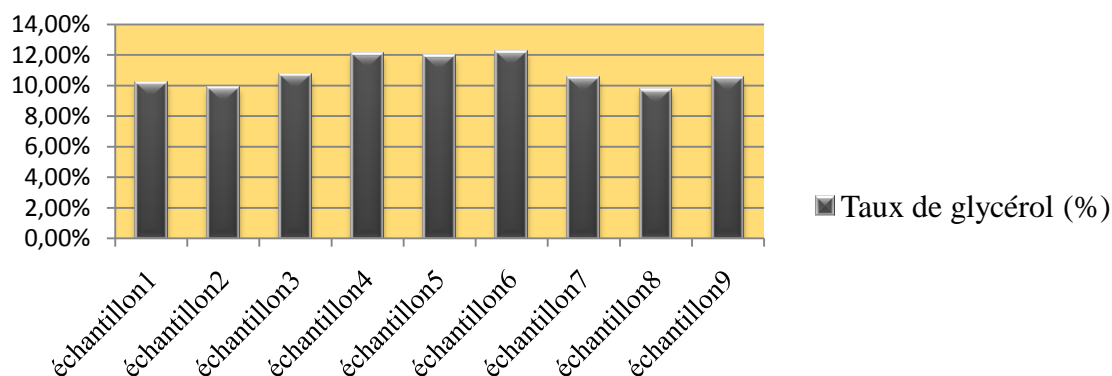
### II.3.3. Le taux de glycérol

On a effectuée certaines analyses sur le taux de glycérol. Le tableau ci-dessous récapitule tout les résultats du taux de glycérol qui ont été effectuées sur les échantillons de différents mélanges.

**Tableau II.3 :** Les résultats du taux de glycérol.

<b>La date de prélèvement</b>	<b>Nombres des échantillons</b>	<b>Le taux de glycérol</b>	<b>Norme</b>	<b>Mélanges de matières grasses</b>
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 1	10.11 %	≥ 20 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 2	9.80 %	≥ 20 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 3	10.65 %	≥ 20 %	45% palme + 55% stéarine
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 4	12 %	≥ 20 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 5	11.90 %	≥ 20 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 6	12.11 %	≥ 20 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 7	10.45 %	≥ 20 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 8	9.68 %	≥ 20 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 9	10.42 %	≥ 20 %	50% palme +50% stéarine

La figure II.2 résume les résultats du taux de glycérol des différents échantillons analysés.



**Figure II.2 :** Variation du taux de glycérol des eaux glycéreuses de différents échantillons.

Les résultats du taux de glycérol dans les échantillons (1,2et3) sont très faibles. La valeur moyenne est égale à 10.18% par rapport à la norme qui exige un taux inférieur ou égale à 20%. Ces résultats ne sont pas conformes, ceci dépend de la composition de notre mélange de matière grasse.

Mais par contre dans les échantillons 4, 5 et 6 on a pu augmenter le taux de glycérol d'une valeur de 10.18% vers une valeur moyenne égal à 12% grâce au changement de la composition de matière grasse (45% de stéarine + 45% de palme + 10% d'acide gras distillée). Cette valeur obtenue est acceptable.

Dans la troisième composition (50% de stéarine + 50% de palme), le taux de glycérol est faible. Il est d'une valeur moyenne égal à 10.18% par rapport à la norme. Ces résultats ne sont pas conformes aux normes de l'entreprise.

La discussion de l'ensemble de ces analyses effectuées sur les eaux glycéreuses, permet de conclure que L'épuration de ces eaux au sein de l'entreprise ne se déroule pas dans de bonnes conditions pour les deux solutions (1 et 3) car des traces de savon ont été trouvées au niveau de l'autoclave. Aussi, le rendement de la réaction de saponification n'est pas satisfaisant concernant le taux de glycérol. Ceci est peut être du aux conditions opératoires de la réaction (la composition de mélange de matière grasse....).La composition 2 favorise l'augmentation du taux de glycérol.

## II.2. Les résultats obtenus sur la glycérine brute

Nous avons réalisés quelques analyses sur la glycérine brute d'une concentration de 80%, après la distillation des eaux glycéreuses.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus sur la teneur en eau des neuf échantillons de différents mélanges.

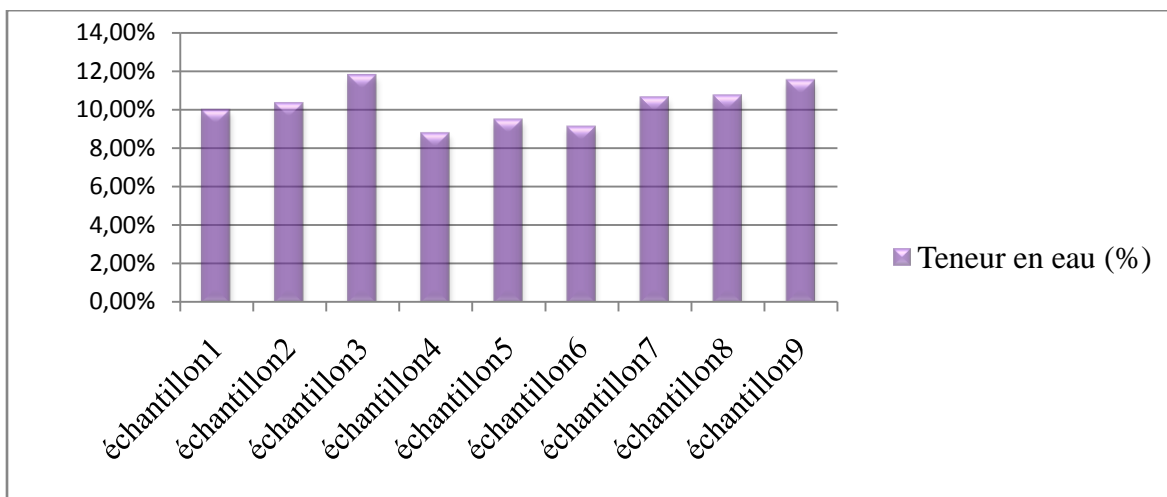
### II.2.1. La teneur en eau

**Tableau II.4 :** Les résultats sur la teneur en eau.

La date de prélèvement	Nombres des échantillons	Teneur en eau (%)	Norme	Mélanges de matières grasses
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 1	10 %	10 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 2	10.34 %	10 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 3	11.80 %	10 %	45% palme + 55% stéarine
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 4	8.80 %	10 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 5	9.50 %	10 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 6	9.14 %	10 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 7	10.65 %	10 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 8	10.74 %	10 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 9	11.53 %	10 %	50% palme +50% stéarine

La figure ci-dessous résume les résultats de teneur en eau des différents échantillons analysés.





**Figure II.3 :** Variation de la teneur en eau de différents échantillons.

D'après les résultats obtenus au cours de l'étape de concentration du glycérol, nous constatons que la teneur en eau est conforme à la norme, ceci nous explique que l'évaporation des eaux glycélineuses se déroule dans des conditions parfaites.

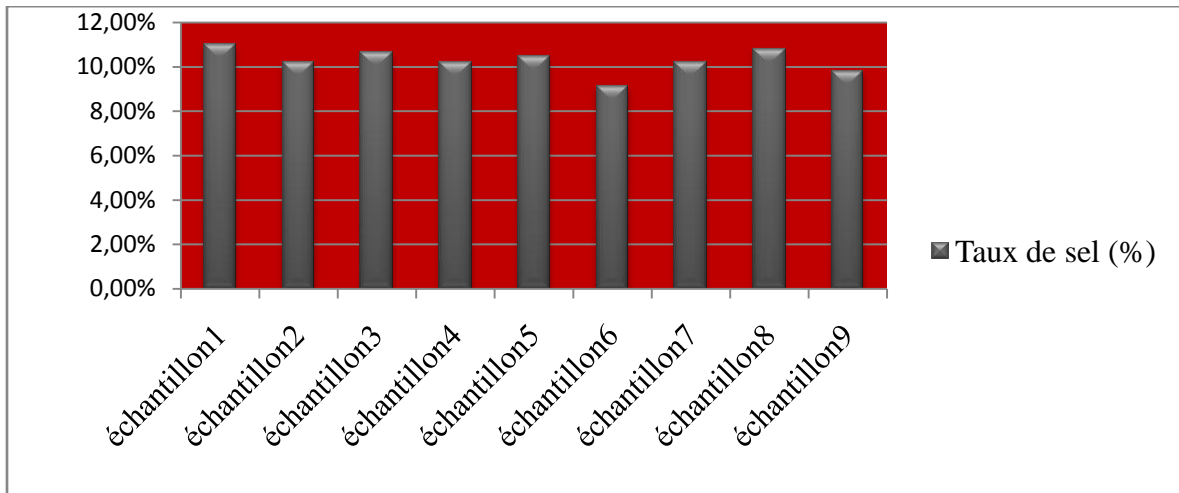
### II.2.2. Le taux de sel

Le tableau ci-dessous récapitule tout les résultats du taux de sel qui ont été effectuées sur les neuf échantillons de différents mélanges aux niveaux de laboratoire.

**Tableau II.5** : Les résultats du taux de sel.

La date de prélèvement	Nombres des échantillons	Taux de sel (%)	Norme	Mélanges de matières grasses
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 1	11 %	9-11 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 2	10.21 %	9-11 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 3	10.65 %	9-11 %	45% palme + 55% stéarine
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 4	10.20 %	9-11 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 5	10.5 %	9-11 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 6	9.14 %	9-11 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 7	10.23 %	9-11 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 8	10.80 %	9-11 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 9	9.78 %	9-11 %	50% palme +50% stéarine

La figure ci-dessous résume les résultats du taux de sel des différents échantillons analysés.



**Figure II.4 :** Variation du taux de sel de différents échantillons.

Le taux de sel est conforme, ce qui démontre la bonne séparation du sel de la glycérine par précipitation, c'est-à-dire le bon déroulement du processus de fonctionnement.

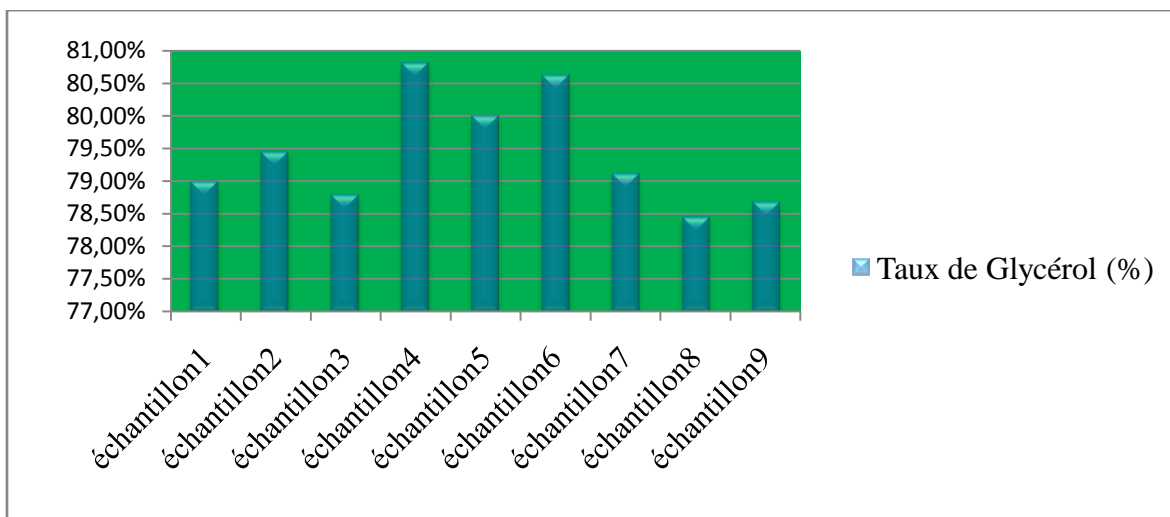
### II.2.3. Le taux de glycérol

Le tableau II.6 résume tout les résultats du taux de glycérol qui ont été effectuées sur les échantillons de différents mélanges.

**Tableau II.6** : Les résultats du taux de glycérol

<b>Date de prélèvement</b>	<b>Nombres des échantillons</b>	<b>Taux de glycérol (%)</b>	<b>Norme</b>	<b>Mélanges de matières grasses</b>
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 1	79 %	≥82 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 2	79.45 %	≥82 %	45% palme + 55% stéarine
01/04/2014 au 08/04/2014	Échantillon 3	78.80 %	≥82 %	45% palme + 55% stéarine
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 4	80.21 %	≥82 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 5	80 %	≥82 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
10/04/2014 au 20/04/2014	Échantillon 6	80.62 %	≥82 %	45% palme +45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 7	79.12 %	≥82 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 8	78.46 %	≥82 %	50% palme +50% stéarine
22/04/2014 au 30/04/2014	Échantillon 9	78.69 %	≥82 %	50% palme +50% stéarine

La figure ci-dessous résume les résultats du taux de glycérol des différents échantillons analysés.



**Figure II.5 :** Variation du taux de glycérol de différents échantillons.

Le rendement du taux de glycérol est acceptable pour les échantillons (1, 2, 3, 7, 8 et 9) ceci est dû lors de l'étape de filtration et la composition du mélange. Par contre les résultats obtenus sur le taux de glycérol pour les échantillons (5, 6 et 7) sont conformes, car les trois échantillons constitués d'un mélange de 45% de palme + 45% de stéarine + 10% d'aide gras distillée en plus ils ces valeurs sont proche à la norme exigé. Ce qui est explique largement que le seuil de rentabilité est atteint lors de l'étape de distillation.

### II.3. Les analyses obtenues sur la glycérine pure

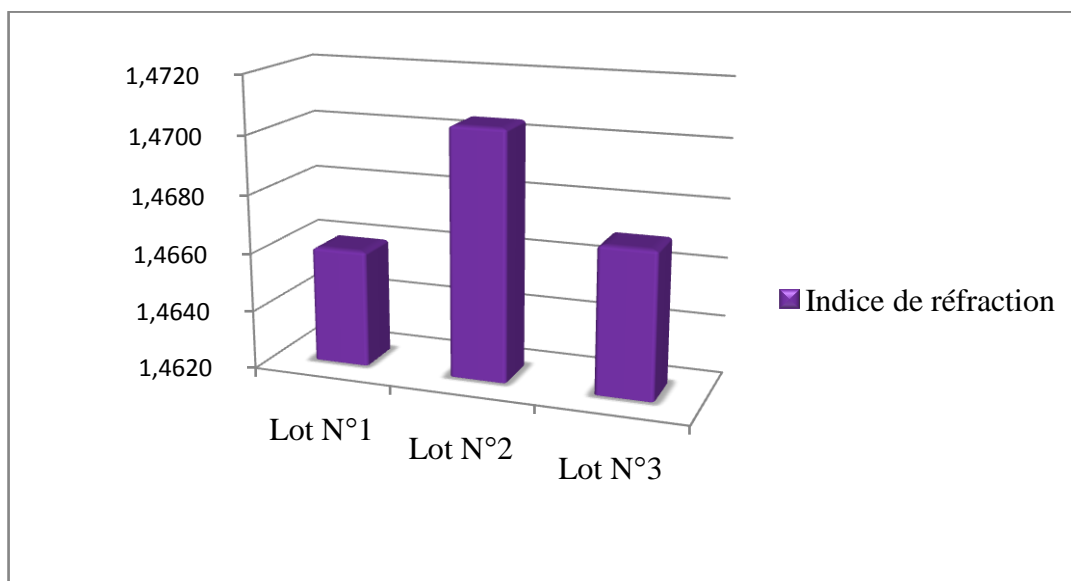
Après la fin des traitements de ces eaux glycéreuses, la glycérine brute qui a été obtenue subit une série de traitements : en premier lieu passage par trois autoclaves de vapeur, ensuite le blanchiment et la désodorisation.

Le tableau ci-dessous donne les différents indices de réfraction sur les trois lots.

**Tableau II.7 :** Les résultats sur l'indice de réfraction.

La date de prélèvement	Numéro de lot	Indice de réfraction	Mélange de matières grasses
05/05/2014	Lot n° 1 (échantillon 1+2+3)	1.4660	45% palme + 55% stéarine
06/05/2014	Lot n° 2 (échantillon 4+5+6)	1.4705	45% palme + 45% stéarine + 10% d'acide gras distillée
07/05/2014	Lot n° 3 (échantillon 7+8+9)	1.4670	50% palme + 50% stéarine

La figure ci-dessous résume les résultats du taux de glycérol des différents échantillons analysés.



**Figure II.6 :** Variation d'indice de réfraction des trois lots.

La mesure de l'indice de réfraction de ces deux lots (1 et 3) donne une valeur de 1.4660 qui correspondent à une concentration de glycérol de 97.5%, car ces deux lots ont une composition chimique du mélange 45% de palme + 55% de stéarine ou 50% de palme + 50% de stéarine. Par contre le lot n° 2 dont la concentration de glycérol est égal à 98% à un indice de 1.4705. Ce si est du à la composition chimique du mélange (45% de stéarine + 45% de palme + 10% d'acide gras distillé).

## II.4. Les autres analyses effectuées sur la glycérine pure

Le tableau II.8 démontre l'ensemble des analyses qui ont été effectuées sur la glycérine pure.

**Tableau II.8 :** Les différentes analyses effectuées sur la glycérine pure.

Date	Nombres de lots	Lot n°1	Lot n°2	Lot n°3
05/05/2014	Les chlorures	Absence	Absence	Trace
05/05/2014	L'aspect	Limpide	Limpide	Limpide
06/05/2014	L'acroléine	Absence	Absence	Absence
07/05/2014	Substance réductrice	Absence	Absence	Absence
07/05/2014	pH	7,34	7,22	7,10
07/05/2014	La couleur	Absence des pigments colorés	Absence des pigments colorés	Absence des pigments colorés
11/05/2014	Cendres sulfurique	0.004%	0.006%	0.004%
11/05/2014	La densité	1.2600	1.2603	1.2600

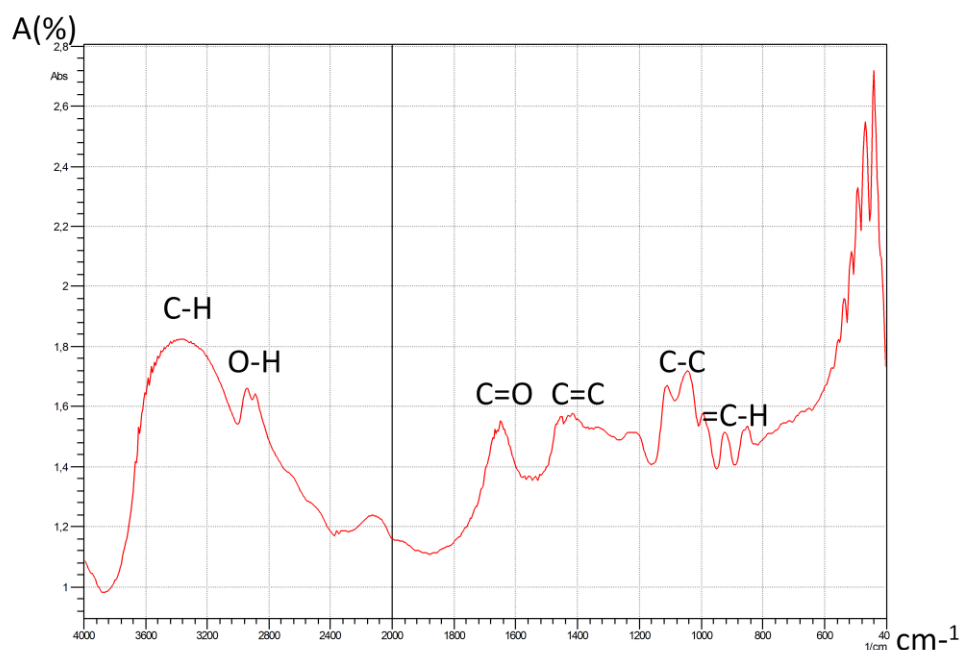
La distillation joue un rôle important dans la purification de la glycérine. Le taux de chlorure observé dans le lot n° 1 et le lot n° 2 est nul, par contre dans le lot n°3 on constate la présence de trace de ce dernier à cause de la mauvaise distillation.

L'aspect, la couleur et le pH de la glycérine sont conformes à l'échelle internationale, et d'après les résultats de l'acroléine, on peut dire que notre glycérine n'est pas toxique.

## II.5. Caractérisation physico- chimique

### II.5.1. analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

La figure II.7 correspond au spectre d'absorption IR de la glycérine brute à 80%.



**Figure II.7 :** Spectre d'absorption IR de la glycérine brute à 80%.

L'identification et les positions des bandes observées par IR sont rapportées dans le tableau II.8.

**Tableau II.8 :** Position et identification des bandes observées par IR.

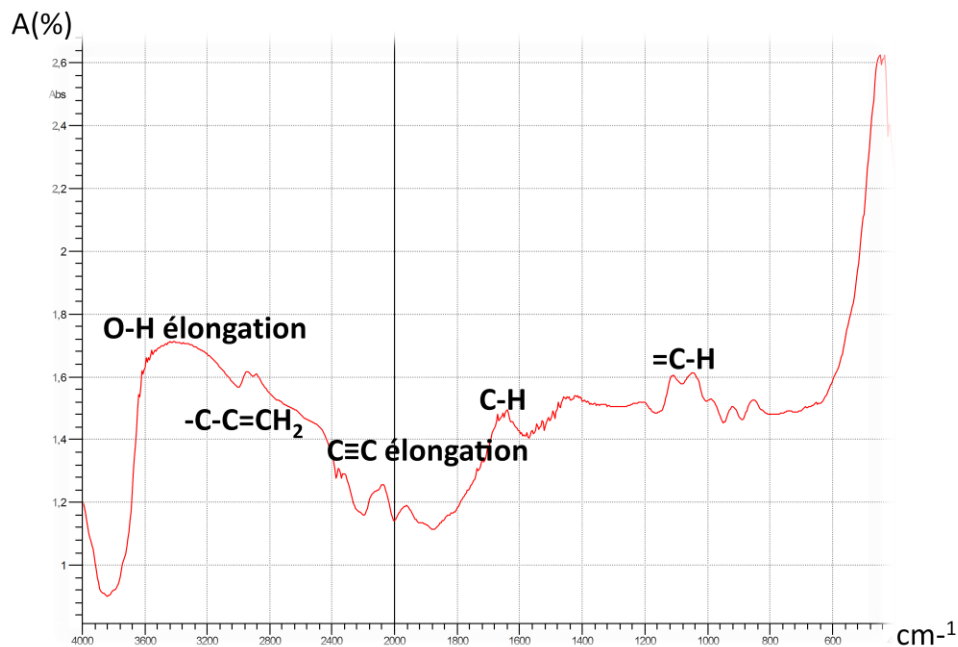
Position des pics	Intensité des pics	Identification des pics
3300	Faible	C-H (élongation)
3000	Moyenne, large	O-H
1650	Moyenne	C=O
1450	Faible	=C-H et C=C
1100	Moyenne	C-C (élongation)
1000	Moyenne	=C-H
900	Faible	C=C

L'analyse par spectrométrie infrarouge, a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux liaisons d'élongation des alcanes, alcènes, esters et aux alcools. Le pic d'absorption de l'alcool (-OH) n'est pas très intense ce qui amène à déduire que la glycérine brute n'est pas riche en alcool.

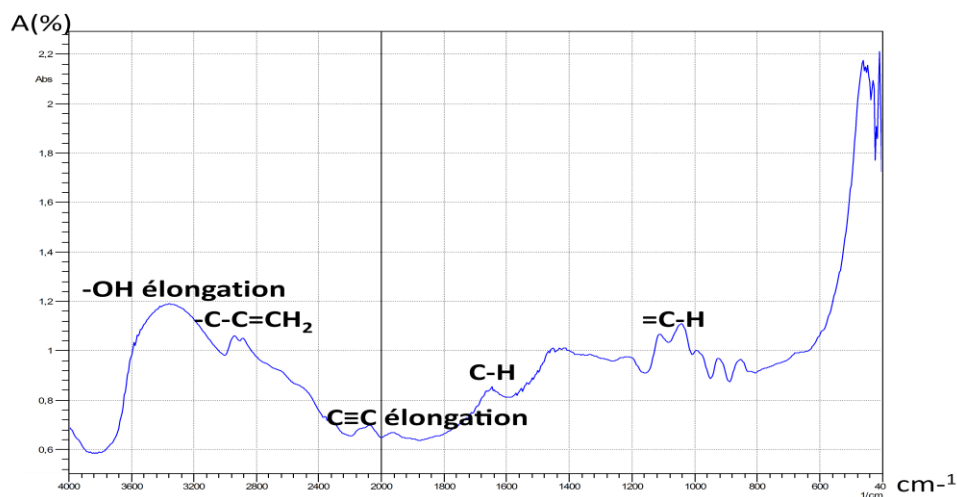


La figure II.8 correspond au spectre d'absorption IR de la glycérine pure à 98% (lot n°2).

La figure II.9 correspond au spectre d'absorption IR de la glycérine pure à 98% (lot n°1,3).



**Figure II.8 :** Spectre d'absorption IR de la glycérine pure à 98% (lot n°2).



**Figure II.9 :** Spectre d'absorption IR de la glycérine pure à 97.5% (lot n°1 et 3).

L'identification et les positions des bandes observées sur les deux lots par IR sont rapportées dans tableau II.9 et II.10.

**Tableau II.9** : Position et identification des bandes observées par IR (lot n° 2).

Numéro du lot	Position des bandes (cm <sup>-1</sup> )	Intensité des pics	Identification des bandes
1,3	3300	Moyenne (large)	-OH élongation
1,3	2900	moyenne	-C-C=CH <sub>2</sub>
1,3	2100	Faible	C≡C élongation
1,3	1650	Faible	C-H
1,3	1100	Faible	C-C
1,3	1050	Faible	C-C
1,3	900	Faible	=C-H
1,3	450	forte	R-C=C-R'

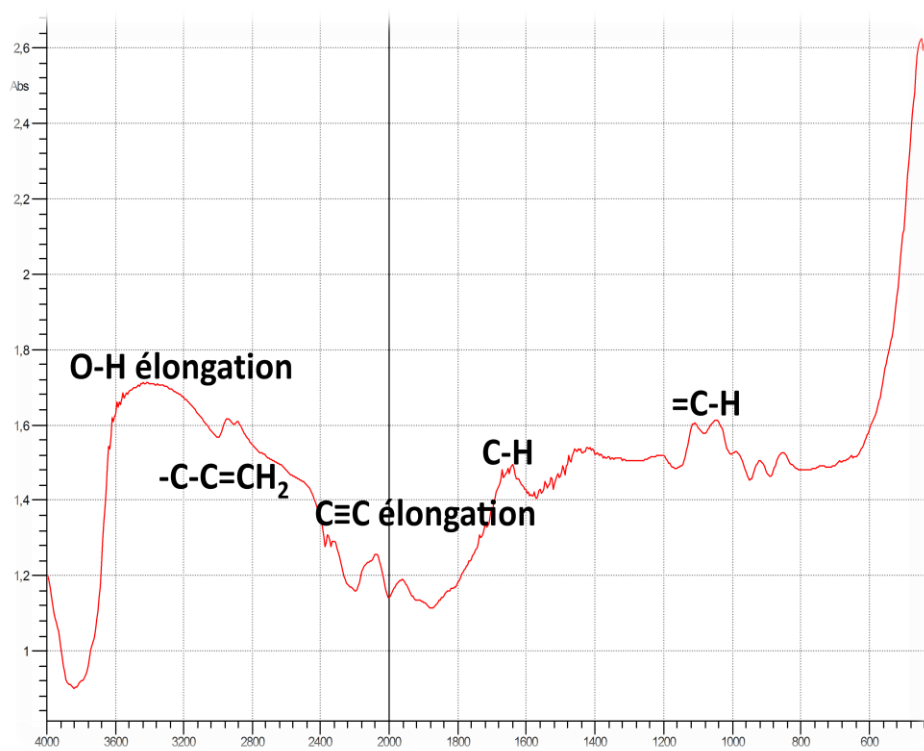
**Tableau II.10** : Position et identification des bandes observées par IR (lot n°1 et 3).

Numéro du lot	Position des bandes (cm <sup>-1</sup> )	Intensité des pics	Identification des bandes
2	3300	moyenne	-OH élongation
2	2900	moyenne	-C-C=CH <sub>2</sub>
2	2100	Faible	C≡C élongation
2	1650	Faible	C-H
2	1100	Faible	C-C
2	900	Faible	=C-H
2	450	forte	R-C=C-R'

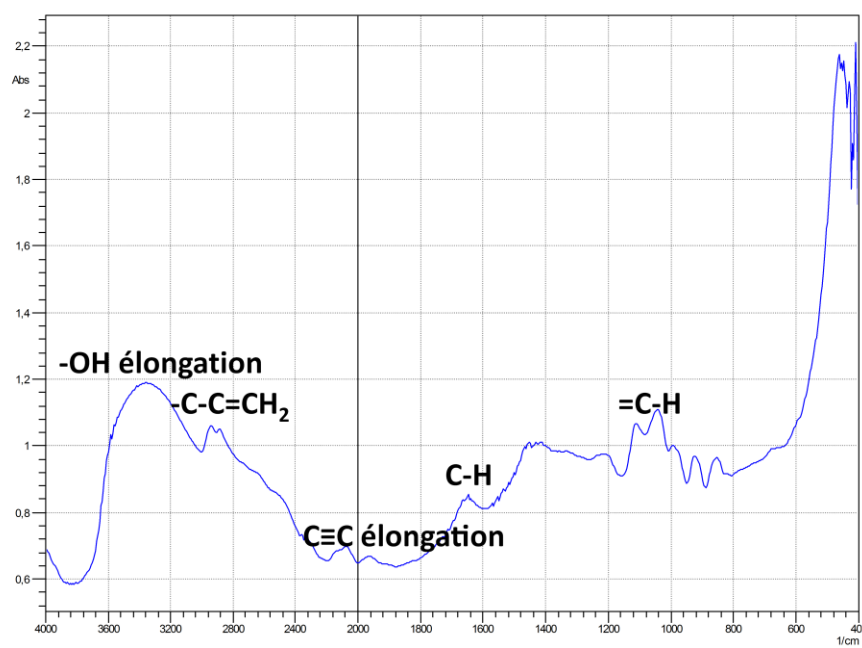
Les pics d'absorption caractéristiques de ces deux lots (1 et 3) ne se différencient pas selon leur attribution malgré le changement de la composition de matière grâce, mais

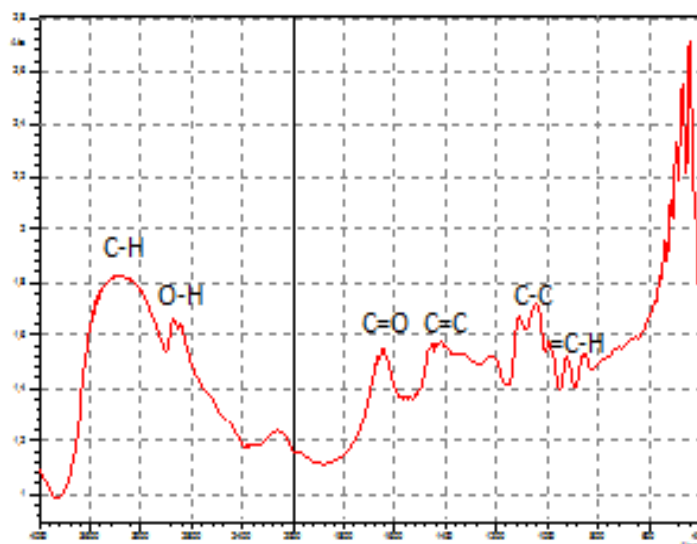
toujours la présence de l'attribution de la liaison =C-H dans une position  $3300\text{ cm}^{-1}$  et la liaison C-H dans la position  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

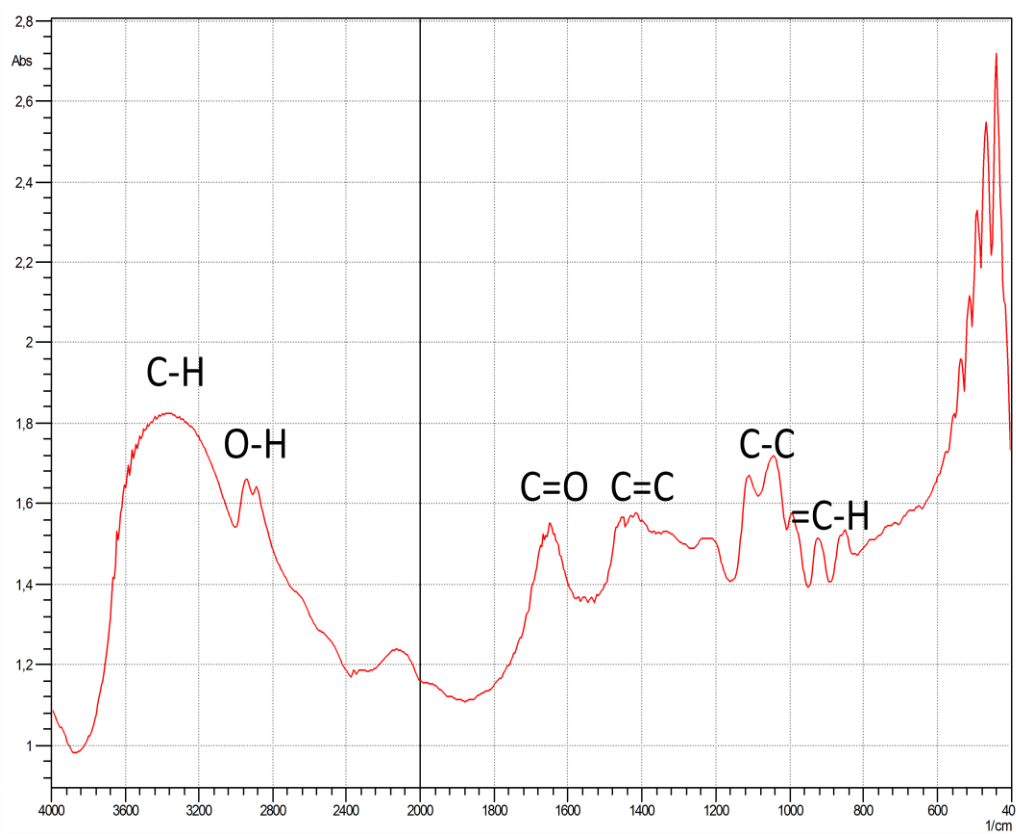
Les pics d'absorption caractéristiques du lot n° 2 sont très intenses et très fines, car la concentration du glycérol à augmenter. Cela veut dire que notre glycérine a atteint un taux de pureté maximale qui est égal à 98%.















# Conclusion générale

### Conclusion

D'après le stage effectué au sein de CO.G.B La Belle nous a permis de saisir le rôle chimique dans la transformation des sous-produits et l'importance d'une main d'œuvre spécialisée pour assurer une meilleure production continue et remédier aux différents obstacles techniques (conception et réparations des machines) ou économique (produits de qualité à des prix compétitifs).

Au début de ce stage, on a essayé de maîtriser les étapes de technologie de la fabrication de la glycérine pour pouvoir franchir le milieu de production pour faire les analyses d'évaluation adéquates.

L'objectif de cette étude est d'apprécier la valorisation des sous-produits de la saponification qui est la glycérine qui a subi des traitements d'épuration, évaporation et distillation qui la rend conforme à l'exportation ce qui est approuvé par des analyses très vigoureuses.

Les résultats des analyses effectuées sur les eaux glycéreuses nous ont permis de conclure que

- 1- La composition influe sur le taux de glycérol, mais n'influe pas sur le taux de sel et le taux d'alcali, ainsi la composition n° 2 ( 45% de stéarine + 45% de palme + 10% d'acide gras distillée) favorise l'augmentation du taux de glycérol.
- 2- La présence de traces de savons dans la composition n° 1 et 3 indique une mauvaise épuration des eaux.
- 3- La concentration du glycérol révèle un bon déroulement des étapes d'évaporation et distillation.
- 4- Les analyses effectuées sur la glycérine pure montre la bonne qualité du produit en général sur plan aspect, couleur, odeur, pH et pureté.
- 5- Les analyses de la spectroscopie infrarouge, a mis en évidence plusieurs bandes en particulier celles attribuables aux ions  $\text{OH}^-$ , aux alcènes et aux alcanes.

- 6- Les pics caractéristiques de ces bandes ne sont pas très intenses (lot n° 1 et 3), ce qui déduit que la structure n'est pas riche en ion carboxyle.

# **Références bibliographiques**

- [1] : Dr Christophe Cordella, Le glycérol un alcool pas comme les autres, édition Biofutur, pages 15-17, 241 , 2004.
- [2] : N. Quelenis, Le glycérol, Fiche Technique Agro-Industrie, pages 1-7, 2007.
- [3]: Donkor, P. Small-scale Soapmaking a handbook, It/TCC-Publication, ISBN 0 946688 37 0, 1986.
- [4] : Marie MOYEN Louise VAN PUYVELDE, LE SAVON, Encyclopédie Universalise 2013.
- [5] : Emmanuel Mayolée, Les industries du savon et des détergents, édition presses universitaires, France.
- [6]: Tamalampudi S, Talukder MR Hama S, Numata T, Kondo A, Fukuda H. Enzymatic production of biodiesel from Jatropha oil acomparatives tudy of immobilized-whole cell and commercially pasesasa biocatalyst. Biochemical Engineering Journal 2008.
- [7] : Alias karleskind, manuel des corps gras, volume 1 édition technique et documentation. Lavoisier, Paris, pages 70, 72 ,90,324,329.
- [8]: Pallets, savonniers de Tournai 1788-1988, édition Casterman, 1788-1988.
- [9]: Obot IB, Asuquo JE, recovery of glycerol from spent soap lye by- product of soap manufacture. E-journal of chemistry, 2008.
- [10]: Dr. Siaka Koné, fabrication de savon améliorés, 2000.
- [11] : Koné, S. Comment faire? Un savon amélioré...pas seulement pour plus de mousse!, GTZ/GATE/ISAT, Eschborn, 1993.
- [12] : Bertram, S.P. The preparation of soap TOOL, Amsterdam, 1977.
- [13] : Caubergs, L. La savonnerie artisanale et semi-industrielle, ATOL, 1985.
- [14] : Jacques Angenault, La chimie dictionnaire encyclopédique, édition Dunod.
- [15] : Ayman Karam, le glycérol une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveau bioproduits, 22, 2007.

- [16] : François, les industries des corps gras, édition technique et documentation, 1974.
- [17]: FARRIE Youssef, CONVERSION CATALYTIQUE DE LA GLYCÉRINE EN ACROLÉINE DANS UN LIT FLUIDISÉ, ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL, AVRIL 2011.
- [18]: Ahmad al, Mat Yasin NH, Derek CJC, Lim JK. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011.
- [19]: Fan XH, Burton R, Zhou YC. Glycerol (by product of biodiesel production) as a source for fuels and chemicals-mini review. *The Open Fuels and Energy Science Journal* 2010.
- [20]: Pachauri N, He B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities, Paper number: 066223. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006.
- [21]: M. Pagliaro, M. Rossi, Dr Cristophe Cordella, 2008.
- [22]: Use of glycerin, compiled by the glycerin producers association.
- [23]: Mario P, Michele R. Future of glycerol. 2nd ed. London: Royal Society of Chemistry, 2010.
- [24]: Kongjao S. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2010.
- [25]: Pagliaro, M., Rossi, M., Published by The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [26]: Bournay, L. Casanave, D. Delfort, B. Hillion, G. Chodorge, J.A. *Catal. Today*, 2005.
- [27]: Santacesaria, E., Tesser, R., Di Serio, M., Casale, L., & Verde, D. new process for producing epichlorohydrin via glycerol chlorination. *industrial & engineering chemistry research*, 214-220, 2010.
- [28] : J. Heming , Marché global de la glycérine 2007-2009 Séminaire « La valorisation du glycérol : réactions sélectives et catalytiques au départ de glycérol » Poitiers, 2008.

[29] : Perrin, R. et Scharff, J. Chimie industrielle, édition dunod, paris, pages 562, 1999, ISBN 2 10 004753 1.

[30] : HB International SAS 26 bis, rue de l'Ermitage 95160, Montmorency, France.

[31] : Application of glycerin Retrieved on January, 2012.

[32] : Gabriel C, Rutger AS. Catalysis for renewable from feedstock to energy production, 2007.

[33] : Shaine, T. K. Oil Platform Analysis: A Scoping Study for Biorefineries, NREL, university de Missouri Columbia, 2006.

[34] : Sudekum K .H, utilisation du glycérol en alimentation animale, journée AFTAA, 2007.

[35]: Q. T. Pham, T. Y. Lam, N. K. Richardson, P. Chandar, A. Lips ; Non-sticky cosmetic moisturizer for skin and hair ; US Patent 6,991,766, 2006.

[36]: H. Ibrahim, M. Bayssas, H. Pourrat, C. Deuschel , Pharmaceutically stable oxaliplatinum preparation for parental administration , US Patent 7,070,796, 2007.

[37]: W. S. V. Kwan, D. A. Godbout ; Water-based, resin-free and solvent-free eradicable ball-pen inks ; US Patent 7,163,575, 2007.

[38]: G. Y. Yoo ; Tobacco substitute composition ; US Patent 6,761,176, 2004.

[40] : Katryniok B, Paul S, Bellière-Baca V, Rey P, Dumeigni F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. Green Chemistry 12:2079–98, 2010

### **Documents La Belle**

[41] : Dossier générale : L'épuration des eaux glycéreuses brutes.

[42] : Dossier générale : La neutralisation des eaux glycéreuses.

[43] : Dossier générale : Evaporation des eaux glycéreuses épurées.

[44] : Dossier générale : Le démarrage de la distillation.

[45] : Dossier générale : Le démarrage de la désodorisation.



- [46] : Dossier générale : Le blanchiment de la glycérine.
- [47] : Schmitt, C., Giebeler, L., Schierholz, R., Endres, S., Fasel, C., Vogel, H., et al. Characterization of V-W and Mo-W mixed oxide catalysts for the selective oxidation of acrolein to acrylic acid. Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 2007, 221(11-12), 1525-1548.
- [48]: J.Rivera-Utrilla and M.A.Ferro-Garcia Science Technology, 1986, p 293.
- [49]: Richard Giasson, Spectroscopie infrarouge, partie 2, p 15-17.

# Annexe

## Préparation des solutions utilisées dans les laboratoires de la savonnerie et glycérine

- Nitrata d'argent  $\text{AgNO}_3$  à 0.171 N : prendre 29.1g d' $\text{AgNO}_3$  dans 1 L d'eau distillée.
- Ethylène glycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  à 50%.
- Hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  à 1 N : prendre 10 g de  $\text{NaOH}$  dans 1 L d'eau distillée.
- Hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  à 0.1 N : prendre 1 ml de  $\text{NaOH}$  à 1 N dans 1 L d'eau distillée.
- Hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  à 0.25 N : prendre 250 ml de  $\text{NaOH}$  à 1N dans 1 L d'eau distillée.
- Hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  à 0.125 N : prendre 125 ml de  $\text{NaOH}$  à 1 N dans 1 L d'eau distillée.
- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1N : prendre 50.6g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans 1 L de d'eau distillée.
- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.1 N : prendre 5.06 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans 1 L de d'eau distillée.
- Acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.25 N : prendre 12.65 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans 1 L de d'eau distillée.
- Nitrate de magnésium  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  : prendre 250 g de  $\text{MG}(\text{NO}_3)_2$  dans 1 L d'eau distillée.
- Meta periodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ ) : prendre 60 g de  $\text{NaIO}_4$  plus 120 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0.1 N, le tout dans 1 L d'eau distillée.
- Chromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  : prendre 50 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dans 1 L d'eau distillée.
- Phénolphtaléine  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$  : prendre 8 g de la Phénolphtaléine dans 1 L d'ethanol.
- Méthylorange : prendre 2 g dans 1 L d'eau distillée.
- Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  à 1 N : prendre 1000 ml de  $\text{HCl}$  à 1 N dans 1 L d'eau distillée.
- Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  à 0.1 N : prendre 100 ml de  $\text{HCl}$  à 1 N dans 1 L d'eau distillée.
- Ammonium hydroxyde ( $\text{H}_5\text{NO}$ ) de pureté 30-33%.
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de pureté 95-97%.

### Préparation de la solution de sulfate d'aluminium $AL_2SO_4$

- Verser de l'eau de procédé jusqu'à 90 cm de hauteur du bac 1115 correspondant à 1000L.
- Injecter de l'air comprimé pour barbotage.
- Verser petit à petit 200 Kg de  $AL_2SO_4$  en poudre.
- Faire homogénéiser la solution jusqu'à dissolution total à l'aide d'air comprimé et obtention d'une concentration à 20%.
- Maintenir le barbotage avec l'air comprimé en permanence pour éviter la décantation.
- Cette solution d' $AL_2SO_4$  est utilisée dans le traitement des eaux glycéreuses.



**Bulletin d'analyse**

Nature du produit : Glycérine codex.

Vendeur : CO.G.B La Belle.

Date de production : 6 / 04 / 2014.

Date de péremption : 5 / 04 / 2016.

Date d'analyse : 6 / 04 / 2014.

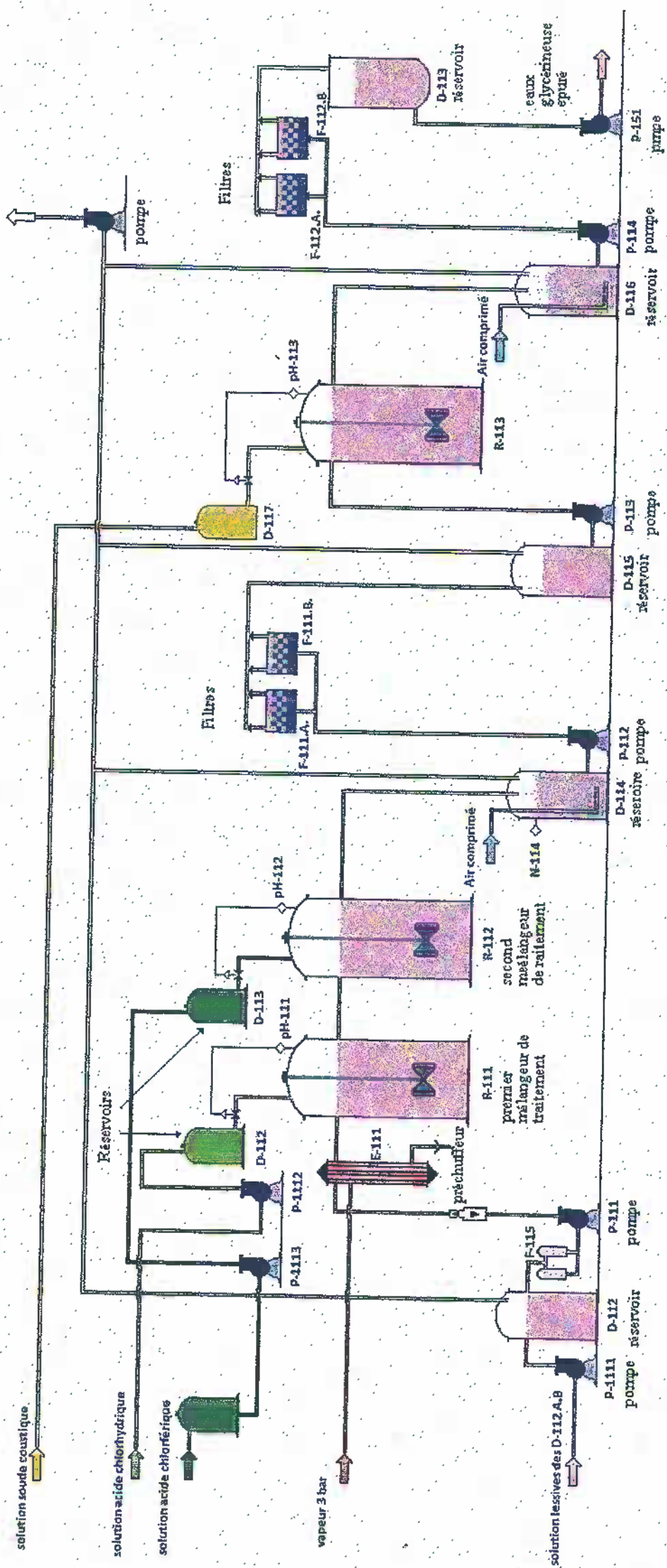
Lot N° :

<b>Analyses</b>	<b>Résultats</b>	<b>Normes</b>	<b>Méthodes</b>
Glycérol	-	$\geq 99 \%$	ISO-2879-1975
Cendres sulfates	-	0,01 % max	ISO 1616-1976
Esters	-	$\leq 0,02 \%$	ISO-709-6353/2
Acidité/alcalinité	-	0,064 Meq / 100g	ISO-1615-1976
Indice de réfraction	-	1,4723 – 1,4735	ISO-2320-1983
Couleur 113 mm	-	R=1,2, J= 5	ISO 2211-1973
Teneur en chlorures	-	Néant	BS 2621-5-1964
Odeur	-	absence	BS 2625-1964

**Commentaires :** glycérine de type codex, et conforme à la pharmacopée européenne.

**Tableaux relative à la concentration du glycérol (document CO.G.B La Belle)**

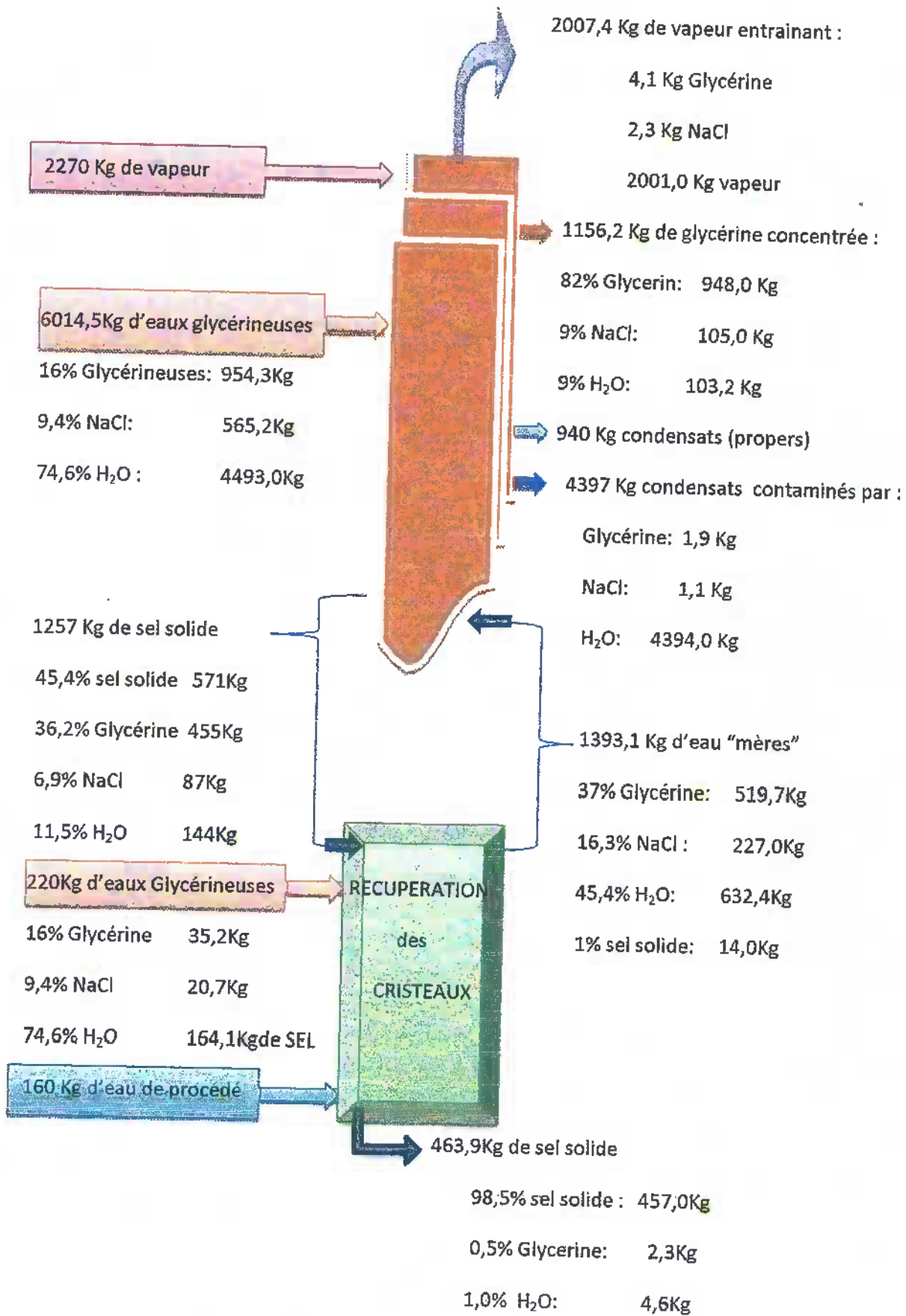
<b>Concentration du glycérol (%)</b>	<b>Indice de réfraction</b>
10	1.3448
12	1.3472
18	1.3547
20	1.3572
72	1.4310
80	1.4431
84	1.4492
88	1.4553
92	1.4613
96	1.4674
100	1.4735



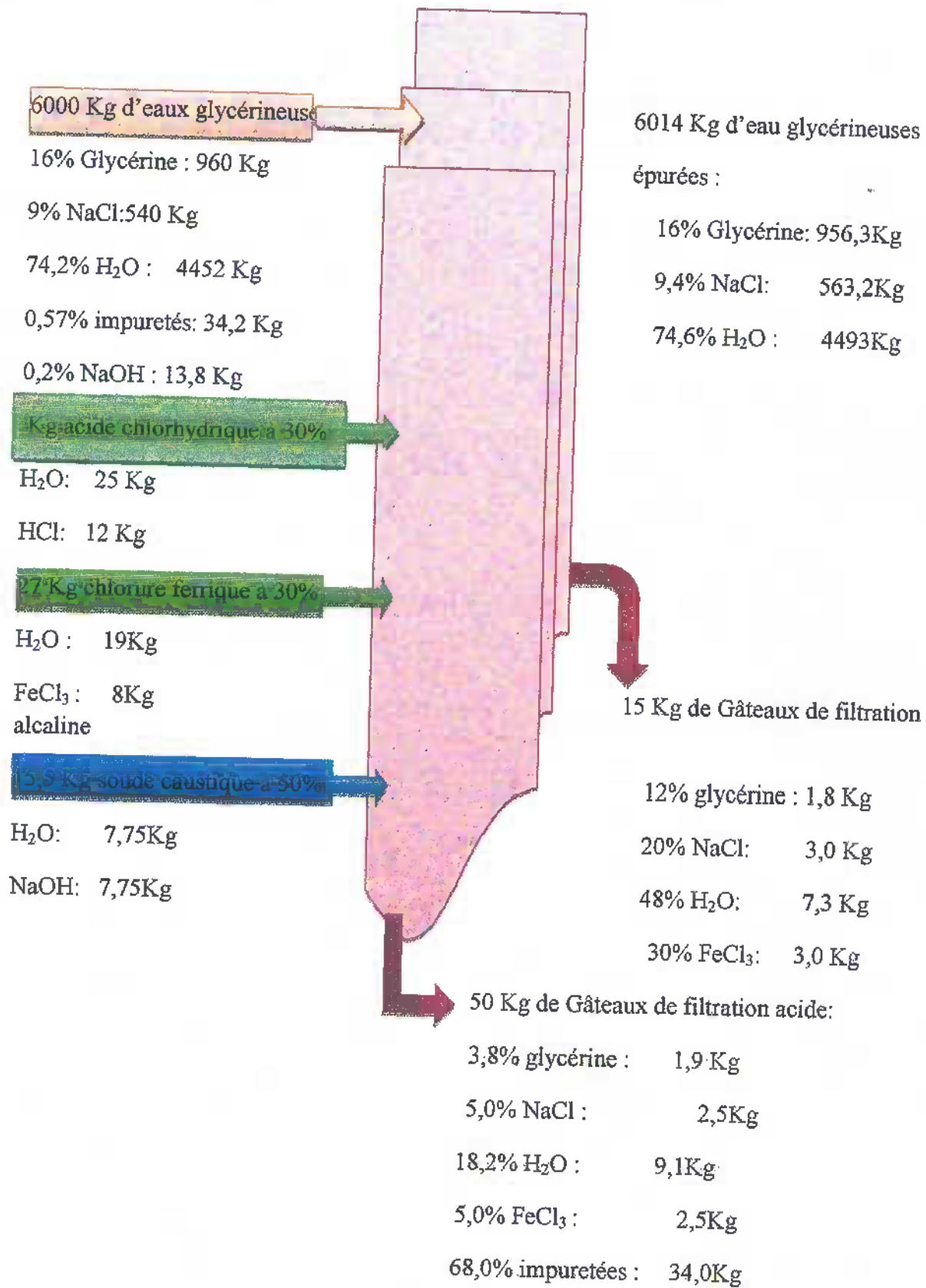
L'INSTALLATION DE L'EPURATION DES EAUX GLYCERINEUSES



# CONCENTRATION DES EAUX GLYCERINEUSES

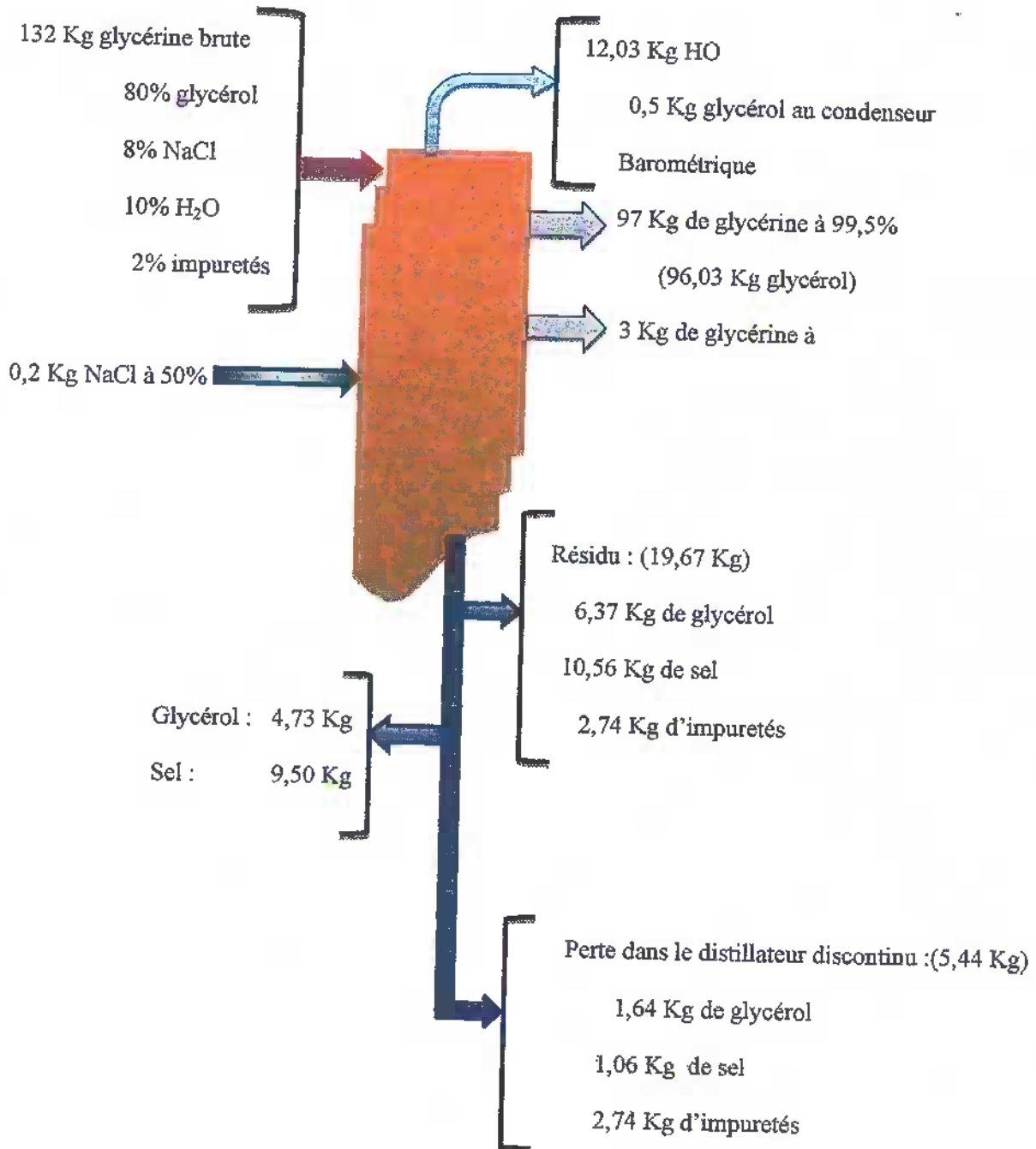


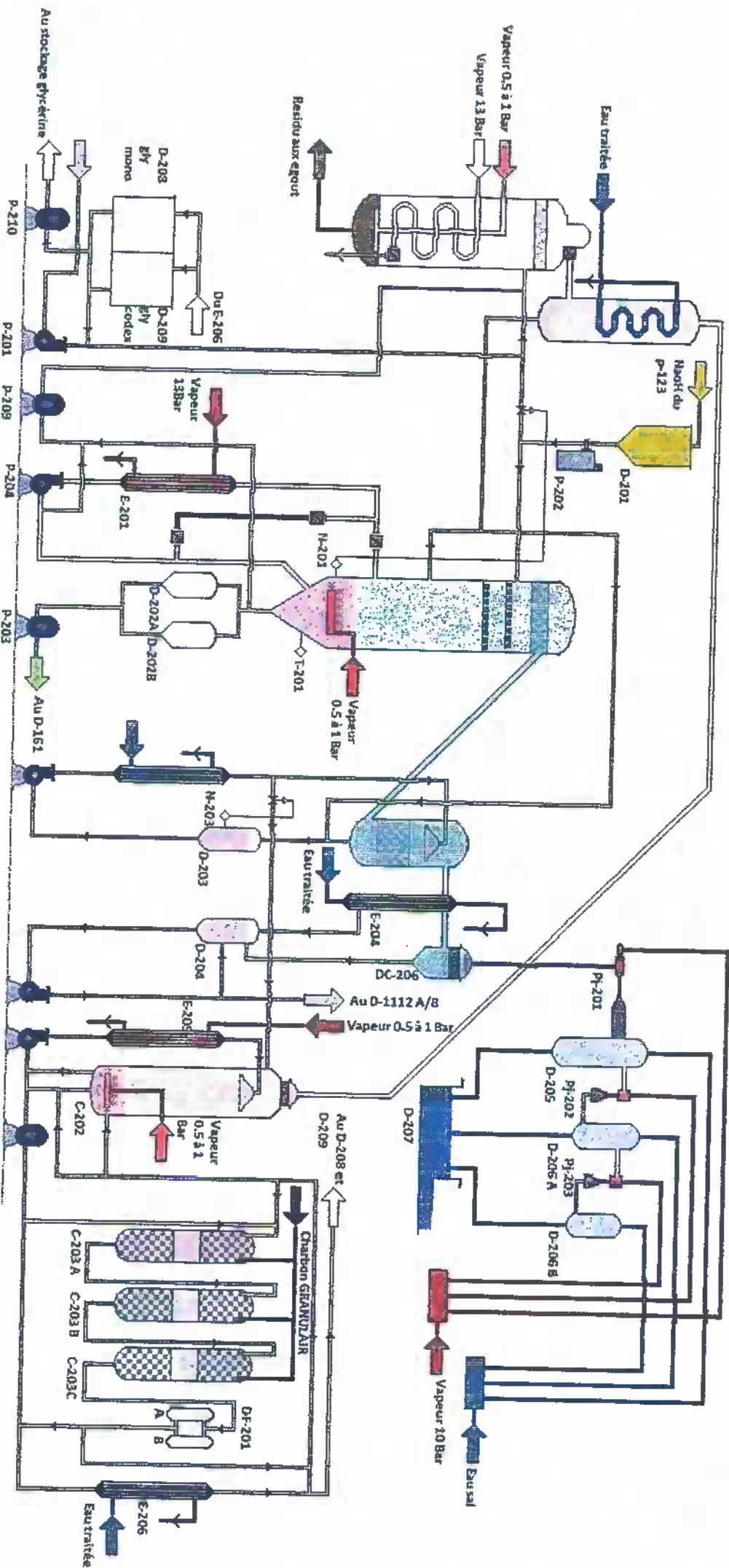
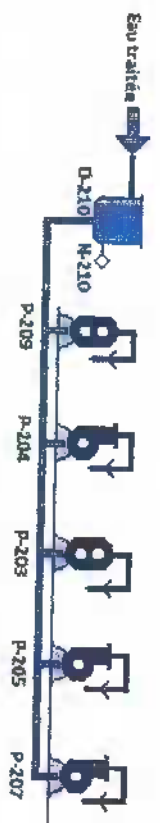
# EPURATION DES EAUX GLYCÉRIQUES :



## DISTILLATION DE LA GLYCERINE

**Pour produire 100Kg de glycérine distillée il faut alimenter à l'installation 132 Kg de glycérine brute :**





INSTALLATION DE RAFFINAGE EN CONTINU DE LA GLYCERINE

## **Résumé**

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie des savons et du biodiesel (100 Kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon ou de biodiesel).

Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 80 à 99%. En effet, de l'eau et des sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol.

L'objectif de notre étude est d'obtenir un taux de glycérol de pureté maximale.

Les procédés de purification du glycérol nécessitent est la suppression des sels résiduels et l'élimination de l'eau. Ces procédés sont très coûteux en énergie et font intervenir des étapes de distillation, par exemple l'adsorption sur charbon actif, de précipitation, de cristallisation. Certaines techniques de séparation impliquent également l'utilisation du vide.

Le marché annuel mondial du glycérol (1,5 M. tonne en 2008) est intimement lié au degré de pureté de la glycérine. En Europe le glycérol trouve principalement des applications dans l'industrie pharmaceutique (18%). Ensuite, environ 11% de la production de glycérol est destinée au domaine de l'alimentaire.

**Mots clés** : Glycérine, Glycérol, Distillation, Purification, Pureté, Application.

