

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat Abbas–SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Chimie
Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Chimie appliquée

Par :

M^{elle} THABTI SALIMA

THEME :

SYNTHESE ET IDENTIFICATION PHYSICO CHIMIQUE DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES

Devant le Jury :

| | | | |
|-------------------|-----------------|----------------------|----------------|
| <u>Président</u> | : Dr BEN DAAS.A | Maître de conférence | (U.F.A. Sétif) |
| <u>Rapporteur</u> | : Dr MAIZA.A | Maître de conférence | (U.F.A. Sétif) |
| <u>Examineurs</u> | : Dr EL KOLLI.M | Maître de conférence | (U.F.A. Sétif) |
| | Dr BOUNEKHEL | Maître de conférence | (U.F.A. Sétif) |

Année universitaire : 2007

Remerciements

Au terme de cette expérience que représente la réalisation d'une thèse, je tiens à Remercier les personnes qui ont rendu possible l'élaboration de ce manuscrit.

A Monsieur MAIZA AMOR

Je tiens tout d'abord à vous exprimer ici ma reconnaissance ; je vous remercie vivement pour tout ce que vous m'avez apporté pour mener à bien mes travaux de recherche.

A Monsieur BEN DAAS Abd Rahman

Je vous remercie de l'honneur que vous me faites en assurant la présidence de ce jury de thèse et je tiens à vous exprimer dans cette occasion ma profonde admiration et mes très sincères remerciements et reconnaissances d'avoir été mon professeur durant toute mes années d'études.

A Madame EL KOLLI. Meryem

Je remercie chaleureusement de l'honneur que vous me faites en ayant accepté de juger ce travail. Que ma respectueuse reconnaissance et mon profond respect vous soient ici exprimés.

A Monsieur BOUNEKHEL

Je vous remercie vivement d'avoir me répondre à mes questions, ainsi d'accepter D'être examinateur.

A Monsieur BOUCHAMA Abd El Aziz

Je vous remercie chaleureusement pour le soutien, l'aide, les conseils et la sympathie que vous m'avez témoignés tout au long de ces années. Je vous exprime mes profonds respects, que Dieu te guide vers le bien.

A Monsieur OUENOURRI RABEH

Je vous remercie vivement que vous m'avez régulièrement suivi mon travail et m'avez fourni de nombreux conseils.

A Monsieur MAROUANE Abd'EL Aziz

Je lui remercie sincèrement d'avoir toujours su prendre le temps par sa gentillesse, sa patience de répondre à mes questions, j'ai aimé qu'il soit présent dans ma soutenance, que bon DIEU le donne une bonne place dans le paradis

A l'équipe du Laboratoire SALEM

Toute ma gratitude soit ici exprimée à toute l'équipe du laboratoire pour leurs soutiens et leurs aides surtout TOUFIK qui m'a répondu à mes questions, je vous exprime mes salutations.

A l'équipe du laboratoire de CEVITAL « BEDJAJA »

Je vous remercie idéalement pour vos aides de m'offrir l'huile de palme pour réaliser ma recherche.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes de l'institut de la pharmacie et de la chimie qui ont aussi m'aider à effectuer mon travail.

A Melle BERRHOUMA Meryem

Responsable export moyen orient « stéarinerie du bois- France »

*Merci pour votre soutien et vos encouragements permanents et sur qui j'ai
toujours pu compter.*

A Melle DEKARSOUAD

*Ainsi, je remercie chaleureusement et sincèrement ma très chère amie
avec qui j'ai partagé toutes les années universitaire, restera un excellent
souvenir. Grâce à elle et à sa gentillesse, sa sympathie, cette expérience
s'est révélée très enrichissante du point de vue scientifique bien
entendu.*

A toute ma famille

*Merci, enfin, à toute ma famille pour leurs soutiens et leurs
encouragements permanents et sur qui j'ai toujours pu compter, sans
oublier mon cher oncle « Salim » et mon beau frère d'avoir m'aider à
imprimer ce mémoire*

Que DIEU vous protège.

Table des matières

Introduction :

chapitre 1 : les corps gras

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 1. GENERALITE : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.1.1. Propriétés physiques : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.1.2. Classement des corps gras : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.1.2.1. Les graisses : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.1.2.2. Les huiles : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.2. LES ACIDES GRAS : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.2.1. Définition : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3. LES HUILES VEGETALES : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3.1. COMPOSITION DES HUILES VEGETALES : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3.2. Le raffinage des huiles : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3.3. Les familles d'huiles et graisses végétales : | Erreur ! Signet non défini. |
| 1.3.4. La réactivité des huiles végétales : | Erreur ! Signet non défini. |

chapitre 2: propriétés générales des huiles

| | |
|---|---------------|
| République Algérienne Démocratique et Populaire | - 1 - |
| Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique | - 1 - |
| Université Ferhat Abbas–SETIF | - 1 - |
| 1. 1. GENERALITE : | - 15 - |
| 1.1.1. Propriétés physiques : | - 15 - |
| 1.1.2. Classement des corps gras : | - 15 - |
| 1.1.2.1. Les graisses : | - 15 - |
| 1.1.2.2. Les huiles : | - 16 - |
| 1.2. LES ACIDES GRAS : | - 16 - |
| 1.2.1. Définition : | - 16 - |
| Les acides gras peuvent être dénommés ou décrits par plusieurs façons (tableau 1) par exemple l'acide gras saturé, à 18 atomes de carbone, a un nom commun (acide stéarique), et un nom systématique (acide octodécanoïque selon la nomenclature scientifique). Il est ... | - 16 - |
| décrit dans la nomenclature générale par une notation abrégée dans laquelle le nombre des atomes de carbone est suivi par le signe de ponctuation deux points et par le nombre de doubles liaisons dans la molécule (18:0 pour l'acide stéarique) (Garret, 2000). | - 17 - |
| Tableau 1 : nomenclature des principaux acides gras. | - 17 - |
| Figure1.1 : les acides gras saturés | - 18 - |
| Figure 1.2 : acide gras mono insaturé | - 18 - |
| Figure1. 3 : acides gras poly insaturés (Qualimapa, 2001-2002) | - 19 - |
| Figure1. 4 : schéma simplifier d'un acide gras mono insaturé « acide oléique » | - 19 - |
| Tableau 2 : Points de fusion de quelques acides gras | - 20 - |
| 1.3. LES HUILES VEGETALES : | - 20 - |
| 1.3.1. Composition des huiles végétales : | - 20 - |
| Les huiles végétales sont essentiellement formées de triglycérides, c'est à dire triesters du glycérol et d'acide gras, ces derniers présentent (90 -96%) en masse. | - 20 - |
| Figure 1.5 : schéma simplifier de la composition des huiles végétales. | - 21 - |
| A/Les triglycérides (fraction glycéridique) : | - 21 - |
| Figure1.7 : exemple d'un triglycéride mixte d'une huile végétale. | - 22 - |
| Tableau 4 : Point de solidification des huiles végétales courantes (Pryde, 1981) | - 23 - |
| B/ fraction non glycéridique (les constituons mineurs) : | - 23 - |
| 1.3.2. Le raffinage des huiles : | - 23 - |
| *La décoloration | - 24 - |
| 1.3.3. Les familles d'huiles et graisses végétales : | - 24 - |
| 1.3.4. La réactivité des huiles végétales : | - 25 - |
| 2.1. PROPRIETES PHYSIQUES : | - 26 - |
| 2.2. PROPRIETES CHIMIQUES | - 26 - |
| 2.2.1. Propriétés dues à la double liaison des acides gras : | - 26 - |
| Figure 2.2 : exemple d'une réaction d'hydrogénation d'un triglycéride | - 27 - |
| 2.2.2. Propriétés dues à la fonction ester : | - 28 - |
| Figure2.3 : réactions d'hydrolyse partielle des esters. | - 28 - |

| | |
|---|---------------|
| 2.3. HYDROGENATION : | - 28 - |
| 2.3.1. But de l'hydrogénation | - 28 - |
| 2.3.4. Processus de l'hydrogénation : | - 28 - |
| Figure 2.4 : hydrogénation des liaisons insaturées des huiles. | - 29 - |
| 2.4. HUILES HYDROGENEES : | - 29 - |
| 2.5. HUILE DE PALME : | - 30 - |
| 2.5.1. La chimie de l'huile de palme : | - 30 - |
| 2.5.2. Propriété de l'huile de palme | - 30 - |
| Tableau 5 : la distribution positionnel des acides gras % dans l'huile de palme (Tan, 1979). | - 31 - |
| liaisons | - 31 - |
| Total% | - 31 - |
| 9,57 | - 31 - |
| 33,68 | - 31 - |
| 34,12 | - 31 - |
| 17,16 | - 31 - |
| 5,47 | - 31 - |
| Tableau 6 : composition es triglycérides de l'huile de palme. | - 31 - |
| 2.5.3. Propriétés physiques et chimiques : | - 32 - |
| Aspect | - 32 - |
| solide jaunâtre à 20°C | - 32 - |
| Tableau 7 : fiche de données de sécurité (selon 91/155/CEE) huile de palme (03/06/2003). | - 32 - |
| 2.5.4. Les Réactions chimiques : | - 33 - |
| 2.5.5. Rôle de l'huile de palme | - 33 - |
| 2.6. UTILISATION INDUSTRIELLE DES HUILES | - 34 - |
| Le biodiesel | - 35 - |
| Figure 2.5 : alcoololyse des triglycérides | - 36 - |
| 2.7. UTILISATION DES HUILES DANS LA PRODUCTION DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES : | - 36 - |
| 3.1. LES GLYCERIDES NATURELS : | - 37 - |
| Figure 3.1 : schéma général représente les différentes structures des glycérides. | - 37 - |
| 3.2. GLYCERIDES DERIVES DES GLYCERIDES NATURELLES : | - 37 - |
| Figure 3.2 : schéma simplifier représente les étapes nécessaire pour effectuer la synthèse des glycérides hémi synthétiques (le Hir, 2001). | - 38 - |
| 3.3. LES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES «ADEPS SOLIDUS» : | - 38 - |
| 3.3.1 Caractère : | - 39 - |
| 3.3.2. Propriétés physico-chimiques de quelques glycérides hémi synthétiques industrielles : | - 39 - |
| 3.3.2.1. Principaux propriétés physico chimiques : | - 39 - |
| La pharmacopée européenne à donner les normes suivantes de quelques glycérides hémi synthétiques : | - 39 - |
| 3.3.2.2. Différents types de glycérides : | - 40 - |
| Figure 3.4 : β - monoglycéride | - 40 - |
| Figure 3.5 : α -monoglycéride | - 40 - |
| Isomère 1 : α mono glycéride | - 40 - |
| isomère2 : α' mono glycéride | - 40 - |
| Figure 3.6 : les différents isomères de α mono glycéride. | - 40 - |
| Figure 3.7 : isomère β - monoglycéride | - 41 - |
| Tableau 8 : points de fusion de quelques isomères des monoglycérides. (Krog, 1997). | - 41 - |
| Figure 3.8 : α , α' - diglycéride | - 41 - |
| Figure 3.9 : α , β - diglycéride | - 41 - |
| Figure 3.10 : les différents isomères de α , β -diglycéride. | - 42 - |
| Figure 3.11 : isomère 1,3 diglycéride | - 42 - |
| Acide gras | - 42 - |
| isomère1, 2 | - 42 - |
| isomère1, 3 | - 42 - |
| Tableau 9 : points de fusion de quelques isomères de diglycéride. | - 42 - |
| Figure 3.12 : triglycéride homogène « simple ». | - 43 - |
| Figure 3.13 : triglycéride hétérogène « mixte ». | - 43 - |
| Figure 3.14 : exemples de triglycérides | - 43 - |
| Tableau 10 : point de fusion de quelque triglycéride homogène. | - 44 - |
| 3.4. HYDROLYSE DES HUILES (TRIGLYCERIDES) : | - 44 - |
| Figure 3.15 : réaction d'hydrolyse d'une huile végétale. | - 44 - |
| Figure 3.16 : réaction d'une hydrolyse partielle d'une huile végétale. | - 45 - |
| 3.4.1. Hydrolyse chimique : | - 45 - |
| 3.4.2. L'hydrolyse enzymatique : | - 45 - |

| | |
|--|--------|
| Figure 3.17 : réaction d'une hydrolyse enzymatique..... | - 45 - |
| 3.5. L'ESTERIFICATION : | - 46 - |
| Figure 3.18 : réaction d'estérification. | - 46 - |
| Figure 3.19 : synthèse d'une mono glycéride..... | - 46 - |
| Figure 3.20 : synthèse de di glycéride..... | - 47 - |
| Figure 3.21 : synthèse de triglycéride. | - 47 - |
| 3.7. ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION : | - 48 - |
| 3.7.2. But de la réaction de transestérification : | - 48 - |
| 3.7.3. Les différents types de la réactions de la transestérification : | - 49 - |
| 3.7.3.1. L'interestérification : | - 49 - |
| Figure 3.23 : les différentes réactions de l'interestérification. | - 50 - |
| 3.7.3.2. L'acidolyse : | - 50 - |
| $R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R_3 + R_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-H \rightleftharpoons R_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-H + R_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-R_2$ | - 51 - |
| 3.7.3.3. Alcoolyse : | - 51 - |
| Figure 3.25 : méthanolyse des huiles..... | - 51 - |
| A. Processus catalysé par un acide : | - 52 - |
| Figure 3.26 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une mono glycéride catalysée par un acide..... | - 52 - |
| Figure 3.27 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par un acide..... | - 53 - |
| B. Processus catalysé par une base : | - 53 - |
| Figure 3.28 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par une base..... | - 54 - |
| Figure 3.29 : réaction de saponification résulter pour la formation des esters. | - 55 - |
| Figure 3.30 : réaction de carbonate de potassium par un alcool. | - 55 - |
| 3.7.3.4. Glycérolyse : | - 55 - |
| Figure 3.31 : glycérolyse des huiles..... | - 56 - |
| 3.8. CARACTERISTIQUES ET CINETIQUE DE LA REACTION : | - 56 - |
| 3.8.1. Effet du temps de réaction : | - 56 - |
| 3.8.2. Effet de la stœchiométrie : | - 56 - |
| 3.8.3. Effet de la température | - 57 - |
| 3.8.4. Effet de l'agitation : | - 57 - |
| 3.8.5. Effet du catalyseur | - 58 - |
| 3.8.5.1. Caractéristiques d'un catalyseur | - 58 - |
| Chapitre 4 : Partie expérimentale :..... | - 61 - |
| INTRODUCTION : | - 61 - |
| La pharmacopée européenne à donner une gamme de méthodes d'analyses avec des diverses préparations de solutions pour connaître les principaux propriétés physico chimiques des glycérides hémi synthétiques, qui se représentent en : indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et le point de fusion, ainsi la chromatographie sur couche mince pour faire l'identification des produits obtenus. | - 61 - |
| 4.1. METHODES PHYSICO CHIMIQUES : | - 61 - |
| 4.1.1. Indice de saponification : | - 61 - |
| Figure 4.1 : réaction de saponification d'un triglycéride..... | - 62 - |
| 4.1.2. Indice d'hydroxyle : | - 64 - |
| 4.1.3. Indice d'acide | - 65 - |
| 4.1.4. Point de fusion : | - 67 - |
| 4.2. IDENTIFICATION : | - 68 - |
| 4.2.1. Chromatographie sur couche mince : | - 68 - |
| 4.3. IDENTIFICATION DE L'HUILE DE PALME : | - 70 - |
| 4.3.1. Introduction : | - 70 - |
| L'huile de palme est l'un des réactifs utilisé dans notre synthèse, en premier on étudie les différentes propriétés physico-chimiques selon les méthodes décrites en pharmacopée européenne : | - 70 - |
| 4.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile de palme : | - 70 - |
| Volume titré (ml) | - 70 - |
| Résultats expérimentaux | - 70 - |
| Résultats théoriques | - 70 - |

| | |
|---|---------------|
| Indice de saponification..... | - 70 - |
| 190-205 | - 70 - |
| Indice d'hydroxyle..... | - 70 - |
| 22,77..... | - 70 - |
| - | - 70 - |
| Indice d'acide | - 70 - |
| <0,5 | - 70 - |
| Point de fusion..... | - 70 - |
| - | - 70 - |
| 31°C..... | - 70 - |
| 35-40°C | - 70 - |
| 4.4. IDENTIFICATION DU GLYCEROL : | - 72 - |
| Le glycérol : appelé couramment glycérine, est constitué de propane triol : | |
| CH₂OH-CHOH-CH₂OH. | - 72 - |
| Figure 4.2 : structure du glycérol | - 72 - |
| 4.5. REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE PALME PAR GLYCEROL : | - 73 - |
| 4.5.1. Introduction | - 73 - |
| Sachant que le glycérol est une réaction de transestérification qui est le déplacement d'un alcool en un ester par un autre alcool (dans notre cas c'est le glycérol), la réaction du glycérol selon (Akbas, 2001) est présentée comme suit :..... | - 73 - |
| Figure 4.3 : réaction de transestérification (glycérol) d'une huile végétale. | - 73 - |
| 4.5.2. But de travail : | - 74 - |
| 4.5.3. Matériels et méthodes : | - 74 - |
| 4.5.4. Mode opératoire : | - 75 - |
| Tableau 12 : tableau rassemble les différentes proportions molaires étudiées à différentes conditions. | - 76 - |
| 4.5.5. La séparation des phases : | - 76 - |
| A la fin de la réaction et après refroidissement, on obtient un mélange de deux phases bien séparées d'ou, La séparation se fait dans une ampoule à décanter et s'opère dès que l'agitation est arrêtée, et le temps de réaction est atteint c'est à dire à la fin de réaction..... | - 76 - |
| La séparation des phases solide et liquide est facile, il suffit de laisser le mélange réactionnel à un temps suffisant jusqu'à l'apparition des deux phases bien distinctes. | - 76 - |
| Une phase solide, jaunâtre, qui représente les glycérides hémi synthétiques, et d'odeur spécifique (éliminée par La suite par un processus de désodorisation). Cette phase a des caractéristiques d'hydrophobicité au toucher (elle ne laisse pas de traces grasses sur la peau) pour certaines proportions molaires. D'ou la densité de ce dernier est moins élevée que celle trouvé dans la phase liquide. | - 76 - |
| Une phase liquide de couleur marron foncé, qui contient les acides gras libres et le glycérol qui n'a pas réagi. On sépare les deux produits dans des flacons différents. | - 76 - |
| Figure 4.6 : Schéma simplifier représentant les différentes étapes pour synthétiser les Glycérides hémi synthétiques. | - 77 - |
| 4.5.6. Paramètre de la réaction : | - 78 - |
| 4.5.6.1. Effet de la stoechiométrie : | - 78 - |
| Tableau 14 : pourcentage du glycérol utilisé à différente proportion. | - 79 - |
| 4.5.6.2. Effet de l'agitation : | - 79 - |
| 4.5.6.3. Effet du catalyseur : | - 79 - |
| 4.5.6.4. Effet de la température : | - 80 - |
| 4.5.6.5. Effet du temps : | - 80 - |
| CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS | - 81 - |
| 5.1. IDENTIFICATION PHYSICO CHIMIQUE DE QUELQUES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES INDUSTRIELLES :- 81 - | |
| Dans cette partie, on va analyser certains excipients par les méthodes décrites dans la pharmacopée européenne (indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et point de fusion) pour confirmer certains résultats, ainsi pour faire une comparaison avec nos résultats obtenus par la synthèse :..... | - 81 - |
| 5.1.1. Indice de saponification : | - 81 - |
| Le calcul de l'indice de saponification des différentes glycérides hémi synthétiques industrielles à donner les résultats suivants :..... | - 81 - |
| Le calcul de l'indice d'hydroxyle à donner les résultats suivants :..... | - 82 - |
| 5.1.3. Indice d'acide : | - 84 - |
| Le calcul de l'indice d'acide à donner les résultats suivants :..... | - 84 - |

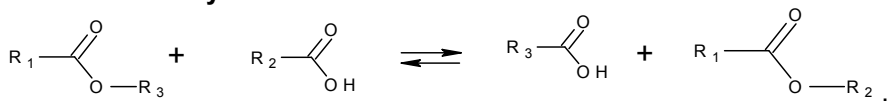
| | |
|---|-------------|
| 5.2. ETUDE DES RESULTATS OBTENU PAR LA SYNTHÈSE CHIMIQUE DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES :- | 86 - |
| 5.2.1. Résultats obtenus pour différentes proportions molaires à différentes conditions : ... | 86 - |
| 5.2.1.1. Proportion molaire : G/H 6 :1 | 86 - |
| Tableau 19 : rendement de la proportion molaire G/H 6 :1 | 86 - |
| Figure 5.5 : effet de la proportion molaire G/H 6 :1 sur le rendement..... | 86 - |
| Tableau 20 : effet du catalyseur sur le point de fusion..... | 87 - |
| Figure 5.6 : influence du catalyseur sur le point de fusion..... | 87 - |
| 5.2.1.2. Proportion molaire : G/H 2,5 :1 | 88 - |
| Tableau 21 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | 88 - |
| Figure 5.7 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement..... | 88 - |
| Tableau 22 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | 89 - |
| Figure 5.8 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1..... | 89 - |
| 5.2.1.3. Proportion molaire : G/H 1 :2,5 | 90 - |
| Tableau 23 : rendement de la proportion molaire G/H 1:2,5..... | 90 - |
| Tableau 24 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1:2,5 | 91 - |
| Figure 5.10 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1: 2,5 | 91 - |
| Le point de fusion trouvée dans toutes les réactions de cette proportion ne sont pas conforme à la norme, du fait de la faible quantité du glycérol utilisé qui ne nous a pas permis de transformer une grande quantité d'acide gras..... | 91 - |
| 5.2.1.4. Proportion molaire : G/H 2 :1 | 92 - |
| Tableau 25 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1..... | 92 - |
| Figure 5.11 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement..... | 92 - |
| Tableau 26 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1 | 93 - |
| Figure 5.12 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1..... | 93 - |
| Cette proportion à donner un point de fusion parfait à un temps minimum, alors que dans la réaction de 30 min le point de fusion est inférieur. | 93 - |
| Conclusion générale de tous les résultats : | 94 - |
| Tableau 27 : résumé de tous les résultats des proportions étudiées..... | 94 - |
| Figure 5.13 : schéma comparatif des résultats obtenus pour différentes proportions molaires. | 94 - |
| 5.3. ÉTUDE : | 96 - |
| 5.3.1. PROPORTION MOLAIRES G/H 2 :1 | 96 - |
| 5.3.1.1. Effet de la stoechiométrie : | 96 - |
| Tableau 28 : rendement de la proportion G/H 2 :1 | 96 - |
| Figure 5.14 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. | 96 - |
| Tableau 29 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | 97 - |
| Figure 5.15 : effet du rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | 97 - |
| 5.3.1.2. Effet du catalyseur : | 98 - |
| Tableau 30 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | 98 - |
| Figure 5.16 : représentation en histogramme de l'effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | 98 - |
| Tableau 31 : variation du point de fusion..... | 99 - |
| Figure 5.17 : variation du point de fusion dans l'intervalle [5-15min]. | 100 - |
| Tableau 32 : influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... | 100 - |
| Figure 5.18 : influence de la soude sur le point de fusion..... | 101 - |
| 5.3.1.3. Effet du temps : | 101 - |
| 5.3.1.4. Propriété physico chimique des produits synthétisés : | 106 - |
| Tableau 33 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 106 - |
| Figure 5.19 : schéma de l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1- 106 - | 106 - |
| Tableau 34 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 107 - |
| Figure 5.20 : schéma de l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 107 - |
| Tableau 35 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 107 - |
| Figure 5.21 : Indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1. | 108 - |
| Tableau 36 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2 :1 | 109 - |
| Figure 5.22 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 109 - |

| | |
|--|-------|
| 5.3.2. Proportion molaire G/H 2,5 :1 | 110 - |
| 5.3.2.1. Effet de la stoechiométrie : | 110 - |
| Tableau 37 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel.... | 110 - |
| Figure 5.23 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. - | 110 - |
| Tableau 38 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 dans le cas de la soude..... | 111 - |
| Figure 5.24 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas de la soude.- | 111 - |
| 5.3.2.2. Effet du catalyseur : | 111 - |
| Tableau 39 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2,5 :1..... | 112 - |
| Figure 5.25 : schéma montre l'influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion..... | 112 - |
| Tableau 40 : influence de la qualité de la soude sur le point de fusion..... | 113 - |
| Figure 5.26 : schéma montre l'influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... | 113 - |
| 5.3.2.3. Effet du temps | 113 - |
| 5.3.2.4. Propriété physico chimique des produits obtenus dans cette proportion :- | 117 - |
| Tableau 41 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... | 117 - |
| Figure 5.27 : schéma montre l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... | 117 - |
| Tableau 42 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... | 118 - |
| Figure 5.28 : schéma montre l'indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- 118 - | 118 - |
| Tableau 43 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... | 119 - |
| Figure 5.29 : schéma montre l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- 119 - | 119 - |
| Tableau 44 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2,5 :1..... | 120 - |
| Figure 5.30 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... | 120 - |
| L'identification des glycérides hémi synthétiques industriels par les méthodes physico chimiques (les différents indices et le point de fusion) décrites dans la pharmacopée européenne à donner des résultats conformes aux normes..... | 121 - |
| L'application de la réaction de transestérification de l'huile de palme par le glycérol, a donné différents résultats pour diverses proportions molaires utilisées lors de la synthèse..... | 121 - |
| Les produits que nous avons obtenus dans les conditions décrites et qui présentent un point de fusion inférieur à 35 °C peuvent être utilisés dans la confection des pommades et autres lait et gel, que se soit dans l'industrie pharmaceutique ou en cosmétologie..... | 121 - |
| Conclusion et perspective : Ces conditions de travail nous ont permis d'obtenir un bon rendement et des caractéristiques physico chimiques semblable à celle de l'industrie malgré le fait que la littérature préconise qu'il faut travailler sous haute pression (nous avons travaillé à pression atmosphérique), paramètre important dans ce type de synthèse..... | 122 - |
| Il serait intéressant d'étudier la composition chimique exacte des produits par les différentes méthodes physico chimiques d'analyse, pour confirmer la qualité des produits obtenus..... | 122 - |

CHAPITRE 3 : DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE DES GLYCERIDES HEMISYNTHETIQUES

| | |
|---|-------------|
| République Algérienne Démocratique et Populaire..... | 1 - |
| Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique..... | 1 - |
| Université Ferhat Abbas–SETIF..... | 1 - |
| 1. 1. GENERALITE : | 20 - |
| 1.1.1. Propriétés physiques : | 20 - |
| 1.1.2. Classement des corps gras : | 20 - |
| 1.1.2.1. Les graisses : | 20 - |
| 1.1.2.2. Les huiles : | 21 - |
| 1.2. LES ACIDES GRAS : | 21 - |
| 1.2.1. Définition : | 21 - |
| Les acides gras peuvent être dénommés ou décrits par plusieurs façons (tableau 1) par exemple l'acide gras saturé, à 18 atomes de carbone, a un nom commun (acide stéarique), et un nom systématique (acide octodécanoïque selon la nomenclature scientifique). Il est | 21 - |
| décrit dans la nomenclature générale par une notation abrégée dans laquelle le nombre des atomes de carbone est suivi par le signe de ponctuation deux points et par le nombre de doubles liaisons dans la molécule (18:0 pour l'acide stéarique) (Garret, 2000)..... | 22 - |
| Tableau 1 : nomenclature des principaux acides gras..... | 22 - |
| Figure1.1 : les acides gras saturés..... | 23 - |
| Figure 1.2 : acide gras mono insaturé..... | 23 - |
| Figure1. 3 : acides gras poly insaturés (Qualimapa, 2001-2002)..... | 24 - |
| Figure1. 4 : schéma simplifier d'un acide gras mono insaturé « acide oléique »..... | 24 - |

| | |
|--|---------------|
| Tableau 2 : Points de fusion de quelques acides gras | - 25 - |
| 1.3. LES HUILES VEGETALES : | - 25 - |
| 1.3.1. Composition des huiles végétales : | - 25 - |
| Les huiles végétales sont essentiellement formées de triglycérides, c'est à dire triesters du glycérol et d'acide gras, ces derniers présentent (90 -96%) en masse. | - 25 - |
| Figure 1.5 : schéma simplifier de la composition des huiles végétales. | - 26 - |
| A/Les triglycérides (fraction glycéridique) : | - 26 - |
| Figure1.7 : exemple d'un triglycéride mixte d'une huile végétale. | - 27 - |
| Tableau 4 : Point de solidification des huiles végétales courantes (Pryde, 1981) | - 28 - |
| B/ fraction non glycéridique (les constituons mineurs) : | - 28 - |
| 1.3.2. Le raffinage des huiles : | - 28 - |
| *La décoloration..... | - 29 - |
| 1.3.3. Les familles d'huiles et graisses végétales : | - 29 - |
| 1.3.4. La réactivité des huiles végétales : | - 30 - |
| 2.1. PROPRIETES PHYSIQUES : | - 31 - |
| 2.2. PROPRIETES CHIMIQUES | - 31 - |
| 2.2.1. Propriétés dues à la double liaison des acides gras : | - 31 - |
| Figure 2.2 : exemple d'une réaction d'hydrogénation d'un triglycéride | - 32 - |
| 2.2.2. Propriétés dues à la fonction ester : | - 33 - |
| Figure2.3 : réactions d'hydrolyse partielle des esters. | - 33 - |
| 2.3. HYDROGENATION : | - 33 - |
| 2.3.1. But de l'hydrogénation | - 33 - |
| 2.3.4. Processus de l'hydrogénation : | - 33 - |
| Figure 2.4 : hydrogénation des liaisons insaturées des huiles. | - 34 - |
| 2.4. HUILES HYDROGENEES : | - 34 - |
| 2.5. HUILE DE PALME : | - 35 - |
| 2.5.1. La chimie de l'huile de palme : | - 35 - |
| 2.5.2. Propriété de l'huile de palme | - 35 - |
| Tableau 5 : la distribution positionnel des acides gras % dans l'huile de palme (Tan, 1979). | - 36 - |
| liaisons | - 36 - |
| Total%..... | - 36 - |
| 9,57..... | - 36 - |
| 33,68..... | - 36 - |
| 34,12..... | - 36 - |
| 17,16..... | - 36 - |
| 5,47..... | - 36 - |
| Tableau 6 : composition es triglycérides de l'huile de palme. | - 36 - |
| 2.5.3. Propriétés physiques et chimiques : | - 37 - |
| Aspect..... | - 37 - |
| solide jaunâtre à 20°C | - 37 - |
| Tableau 7 : fiche de données de sécurité (selon 91/155/CEE) huile de palme (03/06/2003)..... | - 37 - |
| 2.5.4. Les Réactions chimiques : | - 38 - |
| 2.5.5. Rôle de l'huile de palme | - 38 - |
| 2.6. UTILISATION INDUSTRIELLE DES HUILES | - 39 - |
| Le biodiesel..... | - 40 - |
| Figure2.5 : alcoolise des triglycérides | - 41 - |
| 2.7. UTILISATION DES HUILES DANS LA PRODUCTION DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES : | - 41 - |
| 3.1. LES GLYCERIDES NATURELS : | - 42 - |
| Figure 3.1 : schéma général représente les différentes structures des glycérides..... | - 42 - |
| 3.2. GLYCERIDES DERIVES DES GLYCERIDES NATURELLES : | - 42 - |
| Figure 3.2 : schéma simplifier représente les étapes nécessaire pour effectuer la synthèse des glycérides hémi synthétiques (le Hir, 2001). | - 43 - |
| 3.3. LES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES «ADEPS SOLIDUS» : | - 43 - |
| 3.3.1 Caractère : | - 44 - |
| 3.3.2. Propriétés physico-chimiques de quelques glycérides hémi synthétiques industrielles : | - 44 - |
| 3.3.2.1. Principaux propriétés physico chimiques : | - 44 - |
| La pharmacopée européenne à donner les normes suivantes de quelques glycérides hémi synthétiques : | - 44 - |
| 3.3.2.2. Différents types de glycérides : | - 45 - |

| | | |
|---|--|--------|
| Figure 3.4 : β - monoglycérade | Figure 3.5 : α -monoglycérade | - 45 - |
| Isomère 1 : α mono glycérade | isomère2 : α' mono glycérade | - 45 - |
| Figure 3.6 : les différents isomères de α mono glycérade. | | - 45 - |
| Figure 3.7 : isomère β - monoglycérade | | - 46 - |
| Tableau 8 : points de fusion de quelques isomères des monoglycérades. (Krog, 1997) | | - 46 - |
| Figure 3.8 : α , α' - diglycérade | Figure 3.9 : α , β - diglycérade | - 46 - |
| Figure 3.10 : les différents isomères de α,β -diglycérade. | | - 47 - |
| Figure 3.11 : isomère 1,3 diglycérade | | - 47 - |
| Acide gras | | - 47 - |
| isomère1, 2 | | - 47 - |
| isomère1, 3 | | - 47 - |
| Tableau 9 : points de fusion de quelques isomères de diglycérade | | - 47 - |
| Figure 3.12 : triglycérade homogène « simple ». | Figure3.13 : triglycérade hétérogène « mixte ». | - 48 - |
| Figure3.14 : exemples de triglycérades | | - 48 - |
| Tableau 10 : point de fusion de quelque triglycérade homogène | | - 49 - |
| 3.4. HYDROLYSE DES HUILES (TRIGLYCERIDES) | | - 49 - |
| Figure 3.15 : réaction d'hydrolyse d'une huile végétale. | | - 49 - |
| Figure 3.16 : réaction d'une hydrolyse partielle d'une huile végétale. | | - 50 - |
| 3.4.1. Hydrolyse chimique | | - 50 - |
| 3.4.2. L'hydrolyse enzymatique | | - 50 - |
| Figure 3.17 : réaction d'une hydrolyse enzymatique | | - 50 - |
| 3.5. L'ESTERIFICATION | | - 51 - |
| Figure 3.18 : réaction d'estérification. | | - 51 - |
| Figure 3.19 : synthèse d'une mono glycérade | | - 51 - |
| Figure 3.20 : synthèse de di glycérade | | - 52 - |
| Figure 3.21 : synthèse de triglycérade. | | - 52 - |
| 3.7. ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION | | - 53 - |
| 3.7.2. But de la réaction de transestérification | | - 53 - |
| 3.7.3. Les différents types de la réactions de la transestérification | | - 54 - |
| 3.7.3.1. L'interestérification | | - 54 - |
| Figure 3.23 : les différentes réactions de l'interestérification. | | - 55 - |
| 3.7.3.2. L'acidolyse | | - 55 - |
|  | | - 56 - |
| 3.7.3.3. Alcoolyse | | - 56 - |
| Figure 3.25 : méthanolyse des huiles | | - 56 - |
| A. Processus catalysé par un acide | | - 57 - |
| Figure 3.26 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une mono glycérade catalysée par un acide. | | - 57 - |
| Figure 3.27 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par un acide. | | - 58 - |
| B. Processus catalysé par une base | | - 58 - |
| Figure 3.28 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par une base | | - 59 - |
| Figure 3.29 : réaction de saponification résulter pour la formation des esters. | | - 60 - |
| Figure 3.30 : réaction de carbonate de potassium par un alcool. | | - 60 - |
| 3.7.3.4. Glycérolyse | | - 60 - |
| Figure 3.31 : glycérolyse des huiles. | | - 61 - |
| 3.8. CARACTERISTIQUES ET CINETIQUE DE LA REACTION | | - 61 - |
| 3.8.1. Effet du temps de réaction | | - 61 - |
| 3.8.2. Effet de la stœchiométrie | | - 61 - |
| 3.8.3. Effet de la température | | - 62 - |
| 3.8.4. Effet de l'agitation | | - 62 - |
| 3.8.5. Effet du catalyseur | | - 63 - |
| 3.8.5.1. Caractéristiques d'un catalyseur | | - 63 - |
| <i>Chapitre 4 : Partie expérimentale</i> | | - 66 - |
| INTRODUCTION | | - 66 - |
| La pharmacopée européenne à donner une gamme de méthodes d'analyses avec des diverses préparations de solutions pour connaître les principaux propriétés physico | | |

| | |
|---|-------------|
| chimiques des glycérides hémi synthétiques, qui se représentent en : indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et le point de fusion, ainsi la chromatographie sur couche mince pour faire l'identification des produits obtenus. | 66 - |
| 4.1. METHODES PHYSICO CHIMIQUES : | 66 - |
| 4.1.1. Indice de saponification : | 66 - |
| Figure 4.1 : réaction de saponification d'un triglycéride | 67 - |
| 4.1.2. Indice d'hydroxyle : | 69 - |
| 4.1.3. Indice d'acide | 70 - |
| 4.1.4. Point de fusion : | 72 - |
| 4.2. IDENTIFICATION : | 73 - |
| 4.2.1. Chromatographie sur couche mince : | 73 - |
| 4.3. IDENTIFICATION DE L'HUILE DE PALME : | 75 - |
| 4.3.1. Introduction : | 75 - |
| L'huile de palme est l'un des réactifs utilisé dans notre synthèse, en premier on étudie les différentes propriétés physico-chimiques selon les méthodes décrites en pharmacopée européenne : | 75 - |
| 4.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile de palme : | 75 - |
| Volume titré (ml) | 75 - |
| Résultats expérimentaux | 75 - |
| Résultats théoriques | 75 - |
| Indice de saponification | 75 - |
| 190-205 | 75 - |
| Indice d'hydroxyle | 75 - |
| 22,77 | 75 - |
| - | 75 - |
| Indice d'acide | 75 - |
| <0,5 | 75 - |
| Point de fusion | 75 - |
| - | 75 - |
| 31°C | 75 - |
| 35-40°C | 75 - |
| 4.4. IDENTIFICATION DU GLYCEROL : | 77 - |
| Le glycérol : appelé couramment glycérine, est constitué de propane triol : | |
| CH₂OH-CHOH-CH₂OH. | 77 - |
| Figure 4.2 : structure du glycérol | 77 - |
| 4.5. REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE PALME PAR GLYCEROL : | 78 - |
| 4.5.1. Introduction | 78 - |
| Sachant que le glycérol est une réaction de transestérification qui est le déplacement d'un alcool en un ester par un autre alcool (dans notre cas c'est le glycérol), la réaction du glycérol selon (Akbas, 2001) est présenté comme suit : | 78 - |
| Figure 4.3 : réaction de transestérification (glycérol) d'une huile végétale. | 78 - |
| 4.5.2. But de travail : | 79 - |
| 4.5.3. Matériels et méthodes : | 79 - |
| 4.5.4. Mode opératoire : | 80 - |
| Tableau 12 : tableau rassemble les différentes proportions molaires étudiées à différentes conditions. | 81 - |
| 4.5.5. La séparation des phases : | 81 - |
| A la fin de la réaction et après refroidissement, on obtient un mélange de deux phases bien séparées d'ou, La séparation se fait dans une ampoule à décanter et s'opère dès que l'agitation est arrêtée, et le temps de réaction est atteint c'est à dire à la fin de réaction | 81 - |
| La séparation des phases solide et liquide est facile, il suffit de laisser le mélange réactionnel à un temps suffisant jusqu'à l'apparition des deux phases bien distinctes. | 81 - |
| Une phase solide, jaunâtre, qui représente les glycérides hémi synthétiques, et d'odeur spécifique (éliminée par La suite par un processus de désodorisation). Cette phase a des caractéristiques d'hydrophobicité au toucher (elle ne laisse pas de traces graisseuses sur la peau) pour certaines proportions molaires. D'ou la densité de ce dernier est moins élevée que celle trouvé dans la phase liquide. | 81 - |
| Une phase liquide de couleur marron foncé, qui contient les acides gras libres et le glycérol qui n'a pas réagi. On sépare les deux produits dans des flacons différents. | 81 - |

| | |
|--|-------------|
| Figure 4.6 : Schéma simplifier représentant les différentes étapes pour synthétiser les Glycérides héli synthétiques. | - 82 - |
| 4.5.6. Paramètre de la réaction : | - 83 - |
| 4.5.6.1. Effet de la stoechiométrie : | - 83 - |
| Tableau 14 : pourcentage du glycérol utilisé à différente proportion. | - 84 - |
| 4.5.6.2. Effet de l'agitation : | - 84 - |
| 4.5.6.3. Effet du catalyseur : | - 84 - |
| 4.5.6.4. Effet de la température : | - 85 - |
| 4.5.6.5. Effet du temps : | - 85 - |
| CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS..... | - 86 - |
| 5.1. IDENTIFICATION PHYSICO CHIMIQUE DE QUELQUES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES INDUSTRIELLES :- | 86 - |
| Dans cette partie, on va analyser certains excipients par les méthodes décrites dans la pharmacopée européenne (indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et point de fusion) pour confirmer certains résultats, ainsi pour faire une comparaison avec nos résultats obtenus par la synthèse :..... | - 86 - |
| 5.1.1. Indice de saponification : | - 86 - |
| Le calcul de l'indice de saponification des différentes glycérides héli synthétiques industrielles à donner les résultats suivants :..... | - 86 - |
| Le calcul de l'indice d'hydroxyle à donner les résultats suivants :..... | - 87 - |
| 5.1.3. Indice d'acide : | - 89 - |
| Le calcul de l'indice d'acide à donner les résultats suivants :..... | - 89 - |
| 5.2. ETUDE DES RESULTATS OBTENU PAR LA SYNTHESE CHIMIQUE DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES :- | 91 - |
| 5.2.1. Résultats obtenus pour différentes proportions molaires à différentes conditions : .. | - 91 - |
| 5.2.1.1. Proportion molaire : G/H 6 :1 | - 91 - |
| Tableau 19 : rendement de la proportion molaire G/H 6 :1 | - 91 - |
| Figure 5.5 : effet de la proportion molaire G/H 6 :1 sur le rendement..... | - 91 - |
| Tableau 20 : effet du catalyseur sur le point de fusion..... | - 92 - |
| Figure 5.6 : influence du catalyseur sur le point de fusion..... | - 92 - |
| 5.2.1.2. Proportion molaire : G/H 2,5 :1 | - 93 - |
| Tableau 21 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | - 93 - |
| Figure 5.7 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement..... | - 93 - |
| Tableau 22 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | - 94 - |
| Figure 5.8 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1..... | - 94 - |
| 5.2.1.3. Proportion molaire : G/H 1 :2,5 | - 95 - |
| Tableau 23 : rendement de la proportion molaire G/H 1:2,5..... | - 95 - |
| Tableau 24 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1:2,5 | - 96 - |
| Figure 5.10 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1: 2,5 | - 96 - |
| Le point de fusion trouvée dans toutes les réactions de cette proportion ne sont pas conforme à la norme, du fait de la faible quantité du glycérol utilisé qui ne nous a pas permet de transformer une grande quantité d'acide gras..... | - 96 - |
| 5.2.1.4. Proportion molaire : G/H 2 :1 | - 97 - |
| Tableau 25 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1..... | - 97 - |
| Figure 5.11 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement..... | - 97 - |
| Tableau 26 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1 | - 98 - |
| Figure 5.12 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1. | - 98 - |
| Cette proportion à donner un point de fusion parfait à un temps minimum, alors que dans la réaction de 30 min le point de fusion est inférieur. | - 98 - |
| Conclusion générale de tous les résultats : | - 99 - |
| Tableau 27 : résumé de tout les résultats des proportions étudiées..... | - 99 - |
| Figure 5.13 : schéma comparatif des résultats obtenus pour différentes proportions molaires. | - 99 - |
| 5.3. ÉTUDE : | - 101 - |
| 5.3.1. PROPORTION MOLAIRES G/H 2 :1 | - 101 - |
| 5.3.1.1. Effet de la stoechiométrie : | - 101 - |
| Tableau 28 : rendement de la proportion G/H 2 :1 | - 101 - |

| | |
|--|---------|
| Figure 5.14 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. | - 101 - |
| Tableau 29 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | - 102 - |
| Figure 5.15 : effet du rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | - 102 - |
| 5.3.1.2. Effet du catalyseur : | - 103 - |
| Tableau 30 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | - 103 - |
| Figure 5.16 : représentation en histogramme de l'effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | - 103 - |
| Tableau 31 : variation du point de fusion..... | - 104 - |
| Figure 5.17 : variation du point de fusion dans l'intervalle [5-15min]..... | - 105 - |
| Tableau 32 : influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... | - 105 - |
| Figure 5.18 : influence de la soude sur le point de fusion..... | - 106 - |
| 5.3.1.3. Effet du temps :..... | - 106 - |
| 5.3.1.4. Propriété physico chimique des produits synthétisé :..... | - 111 - |
| Tableau 33 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | - 111 - |
| Figure 5.19 : schéma de l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1- 111 - | - 111 - |
| Tableau 34 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | - 112 - |
| Figure 5.20 : schéma de l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | - 112 - |
| Tableau 35 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | - 112 - |
| Figure 5.21 : Indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | - 113 - |
| Tableau 36 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2 :1 | - 114 - |
| Figure 5.22 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | - 114 - |
| 5.3.2. Proportion molaire G/H 2,5 :1 | - 115 - |
| 5.3.2.1. Effet de la stoechiométrie :..... | - 115 - |
| Tableau 37 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel... - 115 - | - 115 - |
| Figure 5.23 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. - 115 - | - 115 - |
| Tableau 38 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 dans le cas de la soude. | - 116 - |
| Figure 5.24 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas de la soude.- 116 - | - 116 - |
| 5.3.2.2. Effet du catalyseur : | - 116 - |
| Tableau 39 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2,5 :1 | - 117 - |
| Figure 5.25 : schéma montre l'influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion..... - 117 - | - 117 - |
| Tableau 40 : influence de la qualité de la soude sur le point de fusion..... - 118 - | - 118 - |
| Figure 5.26 : schéma montre l'influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... - 118 - | - 118 - |
| 5.3.2.3. Effet du temps | - 118 - |
| 5.3.2.4. Propriété physico chimique des produits obtenus dans cette proportion :- 122 - | - 122 - |
| Tableau 41 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 122 - |
| Figure 5.27 : schéma montre l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... - 122 - | - 122 - |
| Tableau 42 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 123 - |
| Figure 5.28 : schéma montre l'indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- 123 - | - 123 - |
| Tableau 43 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 124 - |
| Figure 5.29 : schéma montre l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- 124 - | - 124 - |
| Tableau 44 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2,5 :1 | - 125 - |
| Figure 5.30 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 125 - |
| L'identification des glycérides hémi synthétiques industriels par les méthodes physico chimiques (les différents indices et le point de fusion) décrites dans la pharmacopée européenne à donner des résultats conformes aux normes. | - 126 - |
| L'application de la réaction de transestérification de l'huile de palme par le glycérol, a donné différents résultats pour diverses proportions molaires utilisées lors de la synthèse. | - 126 - |
| Les produits que nous avons obtenus dans les conditions décrites et qui présentent un point de fusion inférieur à 35 °C peuvent être utilisés dans la confection des pommades et autres lait et gel, que se soit dans l'industrie pharmaceutique ou en cosmétologie. | - 126 - |
| Conclusion et perspective : Ces conditions de travail nous ont permis d'obtenir un bon rendement et des caractéristiques physico chimiques semblable à celle de l'industrie malgré le fait que la littérature préconise qu'il faut travailler sous haute pression (nous avons travaillé à pression atmosphérique), paramètre important dans ce type de synthèse..... | - 127 - |
| Il serait intéressant d'étudier la composition chimique exacte des produits par les différentes méthodes physico chimiques d'analyse, pour confirmer la qualité des produits obtenus. | - 127 - |
| République Algérienne Démocratique et Populaire | - 1 - |
| Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique..... | - 1 - |

| | |
|--|---------------|
| Université Ferhat Abbas–SETIF | - 1 - |
| 1. 1. GENERALITE : | - 25 - |
| 1.1.1. Propriétés physiques : | - 25 - |
| 1.1.2. Classement des corps gras : | - 25 - |
| 1.1.2.1. Les graisses : | - 25 - |
| 1.1.2.2. Les huiles : | - 26 - |
| 1.2. LES ACIDES GRAS : | - 26 - |
| 1.2.1. Définition : | - 26 - |
| Les acides gras peuvent être dénommés ou décrits par plusieurs façons (tableau 1) par exemple l'acide gras saturé, à 18 atomes de carbone, a un nom commun (acide stéarique), et un nom systématique (acide octodécanoïque selon la nomenclature scientifique). Il est | - 26 - |
| descript dans la nomenclature générale par une notation abrégée dans laquelle le nombre de atomes de carbone est suivi par le signe de ponctuation deux points et par le nombre de doubles liaisons dans la molécule (18:0 pour l'acide stéarique) (Garret, 2000)..... | - 27 - |
| Tableau 1 : nomenclature des principaux acides gras. | - 27 - |
| Figure1.1 : les acides gras saturés | - 28 - |
| Figure 1.2 : acide gras mono insaturé..... | - 28 - |
| Figure1. 3 : acides gras poly insaturés (Qualimapa, 2001-2002) | - 29 - |
| Figure1. 4 : schéma simplifier d'un acide gras mono insaturé « acide oléique »..... | - 29 - |
| Tableau 2 : Points de fusion de quelques acides gras | - 30 - |
| 1.3. LES HUILES VEGETALES : | - 30 - |
| 1.3.1. Composition des huiles végétales : | - 30 - |
| Les huiles végétales sont essentiellement formées de triglycérides, c'est à dire triesters du glycérol et d'acide gras, ces derniers présentent (90 -96%) en masse. | - 30 - |
| Figure 1.5 : schéma simplifier de la composition des huiles végétales. | - 31 - |
| A/Les triglycérides (fraction glycéridique) : | - 31 - |
| Figure1.7 : exemple d'un triglycéride mixte d'une huile végétale. | - 32 - |
| Tableau 4 : Point de solidification des huiles végétales courantes (Pryde, 1981) | - 33 - |
| B/ fraction non glycéridique (les constituons mineurs) : | - 33 - |
| 1.3.2. Le raffinage des huiles : | - 33 - |
| *La décoloration..... | - 34 - |
| 1.3.3. Les familles d'huiles et graisses végétales : | - 34 - |
| 1.3.4. La réactivité des huiles végétales : | - 35 - |
| 2.1. PROPRIETES PHYSIQUES : | - 36 - |
| 2.2. PROPRIETES CHIMIQUES | - 36 - |
| 2.2.1. Propriétés dues à la double liaison des acides gras : | - 36 - |
| Figure 2.2 : exemple d'une réaction d'hydrogénation d'un triglycéride | - 37 - |
| 2.2.2. Propriétés dues à la fonction ester : | - 38 - |
| Figure2.3 : réactions d'hydrolyse partielle des esters. | - 38 - |
| 2.3. HYDROGENATION : | - 38 - |
| 2.3.1. But de l'hydrogénation | - 38 - |
| 2.3.4. Processus de l'hydrogénation : | - 38 - |
| Figure 2.4 : hydrogénation des liaisons insaturées des huiles. | - 39 - |
| 2.4. HUILES HYDROGENEES : | - 39 - |
| 2.5. HUILE DE PALME : | - 40 - |
| 2.5.1. La chimie de l'huile de palme : | - 40 - |
| 2.5.2. Propriété de l'huile de palme | - 40 - |
| Tableau 5 : la distribution positionnel des acides gras % dans l'huile de palme (Tan, 1979). | - 41 - |
| liaisons | - 41 - |
| Total%..... | - 41 - |
| 9,57..... | - 41 - |
| 33,68..... | - 41 - |
| 34,12..... | - 41 - |
| 17,16..... | - 41 - |
| 5,47..... | - 41 - |
| Tableau 6 : composition es triglycérides de l'huile de palme. | - 41 - |
| 2.5.3. Propriétés physiques et chimiques : | - 42 - |
| Aspect..... | - 42 - |
| solide jaunâtre à 20°C | - 42 - |
| Tableau 7 : fiche de données de sécurité (selon 91/155/CEE) huile de palme (03/06/2003)..... | - 42 - |

| | |
|--|--------|
| 2.5.4. Les Réactions chimiques : | - 43 - |
| 2.5.5. Rôle de l'huile de palme | - 43 - |
| 2.6. UTILISATION INDUSTRIELLE DES HUILES | - 44 - |
| Le biodiesel | - 45 - |
| Figure 2.5 : alcoololyse des triglycérides | - 46 - |
| 2.7. UTILISATION DES HUILES DANS LA PRODUCTION DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES : | - 46 - |
| 3.1. LES GLYCERIDES NATURELS : | - 47 - |
| Figure 3.1 : schéma général représente les différentes structures des glycérides. | - 47 - |
| 3.2. GLYCERIDES DERIVES DES GLYCERIDES NATURELLES : | - 47 - |
| Figure 3.2 : schéma simplifier représente les étapes nécessaire pour effectuer la synthèse des glycérides hémi synthétiques (le Hir, 2001). | - 48 - |
| 3.3. LES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES « ADEPS SOLIDUS » : | - 48 - |
| 3.3.1 Caractère : | - 49 - |
| 3.3.2. Propriétés physico-chimiques de quelques glycérides hémi synthétiques industrielles : | - 49 - |
| 3.3.2.1. Principaux propriétés physico chimiques : | - 49 - |
| La pharmacopée européenne à donner les normes suivantes de quelques glycérides hémi synthétiques : | - 49 - |
| 3.3.2.2. Différents types de glycérides : | - 50 - |
| Figure 3.4 : β - monoglycéride | - 50 - |
| Figure 3.5 : α -monoglycéride | - 50 - |
| Isomère 1 : α mono glycéride | - 50 - |
| isomère 2 : α' mono glycéride | - 50 - |
| Figure 3.6 : les différents isomères de α mono glycéride. | - 50 - |
| Figure 3.7 : isomère β - monoglycéride | - 51 - |
| Tableau 8 : points de fusion de quelques isomères des monoglycérides. (Krog, 1997). | - 51 - |
| Figure 3.8 : α , α' - diglycéride | - 51 - |
| Figure 3.9 : α , β - diglycéride | - 51 - |
| Figure 3.10 : les différents isomères de α,β -diglycéride. | - 52 - |
| Figure 3.11 : isomère 1,3 diglycéride | - 52 - |
| Acide gras | - 52 - |
| isomère 1, 2 | - 52 - |
| isomère 1, 3 | - 52 - |
| Tableau 9 : points de fusion de quelques isomères de diglycéride. | - 52 - |
| Figure 3.12 : triglycéride homogène « simple ». | - 53 - |
| Figure 3.13 : triglycéride hétérogène « mixte ». | - 53 - |
| Figure 3.14 : exemples de triglycérides. | - 53 - |
| Tableau 10 : point de fusion de quelque triglycéride homogène. | - 54 - |
| 3.4. HYDROLYSE DES HUILES (TRIGLYCERIDES) : | - 54 - |
| Figure 3.15 : réaction d'hydrolyse d'une huile végétale. | - 54 - |
| Figure 3.16 : réaction d'une hydrolyse partielle d'une huile végétale. | - 55 - |
| 3.4.1. Hydrolyse chimique : | - 55 - |
| 3.4.2. L'hydrolyse enzymatique : | - 55 - |
| Figure 3.17 : réaction d'une hydrolyse enzymatique. | - 55 - |
| 3.5. L'ESTERIFICATION : | - 56 - |
| Figure 3.18 : réaction d'estérification. | - 56 - |
| Figure 3.19 : synthèse d'une mono glycéride. | - 56 - |
| Figure 3.20 : synthèse de di glycéride. | - 57 - |
| Figure 3.21 : synthèse de triglycéride. | - 57 - |
| 3.7. ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION : | - 58 - |
| 3.7.2. But de la réaction de transestérification : | - 58 - |
| 3.7.3. Les différents types de la réactions de la transestérification : | - 59 - |
| 3.7.3.1. L'interestérification : | - 59 - |
| Figure 3.23 : les différentes réactions de l'interestérification. | - 60 - |
| 3.7.3.2. L'acidolyse : | - 60 - |
| $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \text{R}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_2 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_3 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \text{R}_2 \end{array} $ | - 61 - |
| 3.7.3.3. Alcoololyse : | - 61 - |
| Figure 3.25 : méthanolyse des huiles. | - 61 - |
| A. Processus catalysé par un acide : | - 62 - |
| Figure 3.26 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une mono glycéride catalysée par un acide. | - 62 - |

| | |
|--|--------|
| Figure 3.27 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par un acide..... | - 63 - |
| B. Processus catalysé par une base : | - 63 - |
| Figure 3.28 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par une base..... | - 64 - |
| Figure 3.29 : réaction de saponification résulter pour la formation des esters. | - 65 - |
| Figure 3.30 : réaction de carbonate de potassium par un alcool. | - 65 - |
| 3.7.3.4. Glycérolyse : | - 65 - |
| Figure 3.31 : glycérolyse des huiles..... | - 66 - |
| 3.8. CARACTERISTIQUES ET CINETIQUE DE LA REACTION : | - 66 - |
| 3.8.1. Effet du temps de réaction : | - 66 - |
| 3.8.2. Effet de la stœchiométrie : | - 66 - |
| 3.8.3. Effet de la température | - 67 - |
| 3.8.4. Effet de l'agitation : | - 67 - |
| 3.8.5. Effet du catalyseur | - 68 - |
| 3.8.5.1. Caractéristiques d'un catalyseur | - 68 - |
| <i>Chapitre 4 : Partie expérimentale</i> : | - 71 - |
| INTRODUCTION : | - 71 - |
| La pharmacopée européenne à donner une gamme de méthodes d'analyses avec des diverses préparations de solutions pour connaître les principaux propriétés physico chimiques des glycérides hémi synthétiques, qui se représentent en : indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et le point de fusion, ainsi la chromatographie sur couche mince pour faire l'identification des produits obtenus. | - 71 - |
| 4.1. METHODES PHYSICO CHIMIQUES : | - 71 - |
| 4.1.1. Indice de saponification : | - 71 - |
| Figure 4.1 : réaction de saponification d'un triglycéride..... | - 72 - |
| 4.1.2. Indice d'hydroxyle : | - 74 - |
| 4.1.3. Indice d'acide | - 75 - |
| 4.1.4. Point de fusion : | - 77 - |
| 4.2. IDENTIFICATION : | - 78 - |
| 4.2.1. Chromatographie sur couche mince : | - 78 - |
| 4.3. IDENTIFICATION DE L'HUILE DE PALME : | - 80 - |
| 4.3.1. Introduction : | - 80 - |
| L'huile de palme est l'un des réactifs utilisé dans notre synthèse, en premier on étudie les différentes propriétés physico-chimiques selon les méthodes décrites en pharmacopée européenne : | - 80 - |
| 4.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile de palme : | - 80 - |
| Volume titré (ml) | - 80 - |
| Résultats expérimentaux | - 80 - |
| Résultats théoriques | - 80 - |
| Indice de saponification..... | - 80 - |
| 190-205 | - 80 - |
| Indice d'hydroxyle..... | - 80 - |
| 22,77..... | - 80 - |
| - | - 80 - |
| Indice d'acide | - 80 - |
| <0,5 | - 80 - |
| Point de fusion..... | - 80 - |
| - | - 80 - |
| 31°C..... | - 80 - |
| 35-40°C | - 80 - |
| 4.4. IDENTIFICATION DU GLYCEROL : | - 82 - |
| Le glycérol : appelé couramment glycérine, est constitué de propane triol : CH₂OH-CHOH-CH₂OH. | - 82 - |
| Figure 4.2 : structure du glycérol | - 82 - |
| 4.5. REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE PALME PAR GLYCEROL : | - 83 - |
| 4.5.1. Introduction | - 83 - |
| Sachant que le glycérolyse est une réaction de transestérification qui est le déplacement d'un alcool en un ester par un autre alcool (dans notre cas c'est le glycérol), la réaction du glycérolyse selon (Akbass, 2001) est présenté comme suit : | - 83 - |

| | |
|---|---------|
| Figure 4.3 : réaction de transestérification (glycérolyse) d'une huile végétale. | - 83 - |
| 4.5.2. But de travail : | - 84 - |
| 4.5.3. Matériels et méthodes : | - 84 - |
| 4.5.4. Mode opératoire : | - 85 - |
| Tableau 12 : tableau rassemble les différentes proportions molaires étudiées à différentes conditions. | - 86 - |
| 4.5.5. La séparation des phases : | - 86 - |
| A la fin de la réaction et après refroidissement, on obtient un mélange de deux phases bien séparées d'ou, La séparation se fait dans une ampoule à décanter et s'opère dès que l'agitation est arrêtée, et le temps de réaction est atteint c'est à dire à la fin de réaction..... | |
| La séparation des phases solide et liquide est facile, il suffit de laisser le mélange réactionnel à un temps suffisant jusqu'à l'apparition des deux phases bien distinctes..... | - 86 - |
| Une phase solide, jaunâtre, qui représente les glycérides hémi synthétiques, et d'odeur spécifique (éliminée par La suite par un processus de désodorisation). Cette phase a des caractéristiques d'hydrophobicité au toucher (elle ne laisse pas de traces grassieuses sur la peau) pour certaines proportions molaires. D'ou la densité de ce dernier est moins élevée que celle trouvé dans la phase liquide. | - 86 - |
| Une phase liquide de couleur marron foncé, qui contient les acides gras libres et le glycérol qui n'a pas réagi. On sépare les deux produits dans des flacons différents. | - 86 - |
| Figure 4.6 : Schéma simplifier représentant les différentes étapes pour synthétiser les Glycérides hémi synthétiques. | - 87 - |
| 4.5.6. Paramètre de la réaction : | - 88 - |
| 4.5.6.1. Effet de la stoechiométrie : | - 88 - |
| Tableau 14 : pourcentage du glycérol utilisé à différente proportion. | - 89 - |
| 4.5.6.2. Effet de l'agitation : | - 89 - |
| 4.5.6.3. Effet du catalyseur : | - 89 - |
| 4.5.6.4. Effet de la température : | - 90 - |
| 4.5.6.5. Effet du temps : | - 90 - |
| CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS | - 91 - |
| 5.1. IDENTIFICATION PHYSICO CHIMIQUE DE QUELQUES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES INDUSTRIELLES :- | 91 - |
| Dans cette partie, on va analyser certains excipients par les méthodes décrites dans la pharmacopée européenne (indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et point de fusion) pour confirmer certains résultats, ainsi pour faire une comparaison avec nos résultats obtenus par la synthèse :..... | |
| 5.1.1. Indice de saponification : | - 91 - |
| Le calcul de l'indice de saponification des différentes glycérides hémi synthétiques industrielles à donner les résultats suivants :..... | - 91 - |
| Le calcul de l'indice d'hydroxyle à donner les résultats suivants :..... | - 92 - |
| 5.1.3. Indice d'acide : | - 94 - |
| Le calcul de l'indice d'acide à donner les résultats suivants :..... | - 94 - |
| 5.2. ETUDE DES RESULTATS OBTENU PAR LA SYNTHESE CHIMIQUE DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES :- | 96 - |
| 5.2.1. Résultats obtenus pour différentes proportions molaires à différentes conditions : .. | 96 - |
| 5.2.1.1. Proportion molaire : G/H 6 :1 | - 96 - |
| Tableau 19 : rendement de la proportion molaire G/H 6 :1 | - 96 - |
| Figure 5.5 : effet de la proportion molaire G/H 6 :1 sur le rendement..... | - 96 - |
| Tableau 20 : effet du catalyseur sur le point de fusion..... | - 97 - |
| Figure 5.6 : influence du catalyseur sur le point de fusion..... | - 97 - |
| 5.2.1.2. Proportion molaire : G/H 2,5 :1 | - 98 - |
| Tableau 21 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | - 98 - |
| Figure 5.7 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement..... | - 98 - |
| Tableau 22 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | - 99 - |
| Figure 5.8 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1..... | - 99 - |
| 5.2.1.3. Proportion molaire : G/H 1 :2,5 | - 100 - |
| Tableau 23 : rendement de la proportion molaire G/H 1:2,5..... | - 100 - |
| Tableau 24 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1:2,5 | - 101 - |
| Figure 5.10 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1: 2,5 | - 101 - |

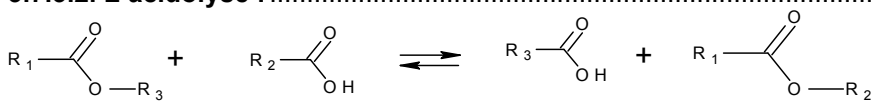
| | |
|---|--------------|
| Le point de fusion trouvée dans toutes les réactions de cette proportion ne sont pas conforme à la norme, du fait de la faible quantité du glycérol utilisé qui ne nous a pas permet de transformer une grande quantité d'acide gras..... | 101 - |
| 5.2.1.4. Proportion molaire : G/H 2 :1 | 102 - |
| Tableau 25 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1..... | 102 - |
| Figure 5.11 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement..... | 102 - |
| Tableau 26 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1 | 103 - |
| Figure 5.12 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1..... | 103 - |
| Cette proportion à donner un point de fusion parfait à un temps minimum, alors que dans la réaction de 30 min le point de fusion est inférieur. | 103 - |
| Conclusion générale de tous les résultats : | 104 - |
| Tableau 27 : résumé de tout les résultats des proportions étudiées..... | 104 - |
| Figure 5.13 : schéma comparatif des résultats obtenus pour différentes proportions molaires. ... | 104 - |
| 5.3. ÉTUDE : | 106 - |
| 5.3.1. PROPORTION MOLAIRE G/H 2 :1 | 106 - |
| 5.3.1.1. Effet de la stoechiométrie : | 106 - |
| Tableau 28 : rendement de la proportion G/H 2 :1..... | 106 - |
| Figure 5.14 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. | 106 - |
| Tableau 29 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | 107 - |
| Figure 5.15 : effet du rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | 107 - |
| 5.3.1.2. Effet du catalyseur : | 108 - |
| Tableau 30 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | 108 - |
| Figure 5.16 : représentation en histogramme de l'effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | 108 - |
| Tableau 31 : variation du point de fusion..... | 109 - |
| Figure 5.17 : variation du point de fusion dans l'intervalle [5-15min]. | 110 - |
| Tableau 32 : influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... | 110 - |
| Figure 5. 18 : influence de la soude sur le point de fusion..... | 111 - |
| 5.3.1.3. Effet du temps : | 111 - |
| 5.3.1.4. Propriété physico chimique des produits synthétisé : | 116 - |
| Tableau 33 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 116 - |
| Figure 5.19 : schéma de l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1- 116 - | 116 - |
| Tableau 34 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 117 - |
| Figure 5.20 : schéma de l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 117 - |
| Tableau 35 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 117 - |
| Figure 5.21 : Indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 118 - |
| Tableau 36 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2 :1 | 119 - |
| Figure 5.22 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 119 - |
| 5.3.2. Proportion molaire G/H 2,5 :1 | 120 - |
| 5.3.2.1. Effet de la stoechiométrie : | 120 - |
| Tableau 37 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel... - | 120 - |
| Figure 5.23 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. - | 120 - |
| Tableau 38 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 dans le cas de la soude..... - | 121 - |
| Figure 5.24 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas de la soude.- | 121 - |
| 5.3.2.2. Effet du catalyseur : | 121 - |
| Tableau 39 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2,5 :1 | 122 - |
| Figure 5.25 : schéma montre l'influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion..... - | 122 - |
| Tableau 40 : influence de la qualité de la soude sur le point de fusion..... - | 123 - |
| Figure 5.26 : schéma montre l'influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... - | 123 - |
| 5.3.2.3. Effet du temps | 123 - |
| 5.3.2.4. Propriété physico chimique des produits obtenus dans cette proportion :- | 127 - |
| Tableau 41 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | 127 - |
| Figure 5.27 : schéma montre l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... | 127 - |
| Tableau 42 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | 128 - |
| Figure 5.28 : schéma montre l'indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- 128 - | 128 - |
| Tableau 43 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | 129 - |
| Figure 5.29 : schéma montre l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- 129 - | 129 - |

| | |
|---|-------|
| Tableau 44 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2,5 :1 | 130 - |
| Figure 5.30 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | 130 - |
| L'identification des glycérides hémi synthétiques industriels par les méthodes physico chimiques (les différents indices et le point de fusion) décrites dans la pharmacopée européenne à donner des résultats conformes aux normes. | 131 - |
| L'application de la réaction de transestérification de l'huile de palme par le glycérol, a donné différents résultats pour diverses proportions molaires utilisées lors de la synthèse. | 131 - |
| Les produits que nous avons obtenus dans les conditions décrites et qui présentent un point de fusion inférieur à 35 °C peuvent être utilisés dans la confection des pommades et autres lait et gel, que se soit dans l'industrie pharmaceutique ou en cosmétologie. | 131 - |
| Conclusion et perspective : Ces conditions de travail nous ont permis d'obtenir un bon rendement et des caractéristiques physico chimiques semblable à celle de l'industrie malgré le fait que la littérature préconise qu'il faut travailler sous haute pression (nous avons travaillé à pression atmosphérique), paramètre important dans ce type de synthèse. | 132 - |
| Il serait intéressant d'étudier la composition chimique exacte des produits par les différentes méthodes physico chimiques d'analyse, pour confirmer la qualité des produits obtenus. | 132 - |

chapitre 5: résultats et discussions

| | |
|--|-------------|
| République Algérienne Démocratique et Populaire | 1 - |
| Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique | 1 - |
| Université Ferhat Abbas–SETIF | 1 - |
| 1. 1. GENERALITE : | 30 - |
| 1.1.1. Propriétés physiques : | 30 - |
| 1.1.2. Classement des corps gras : | 30 - |
| 1.1.2.1. Les graisses : | 30 - |
| 1.1.2.2. Les huiles : | 31 - |
| 1.2. LES ACIDES GRAS : | 31 - |
| 1.2.1. Définition : | 31 - |
| Les acides gras peuvent être dénommés ou décrits par plusieurs façons (tableau 1) par exemple l'acide gras saturé, à 18 atomes de carbone, a un nom commun (acide stéarique), et un nom systématique (acide octodécanoïque selon la nomenclature scientifique). Il est | 31 - |
| décrit dans la nomenclature générale par une notation abrégée dans laquelle le nombre des atomes de carbone est suivi par le signe de ponctuation deux points et par le nombre de doubles liaisons dans la molécule (18:0 pour l'acide stéarique) (Garret, 2000). | 32 - |
| Tableau 1 : nomenclature des principaux acides gras. | 32 - |
| Figure1.1 : les acides gras saturés | 33 - |
| Figure 1.2 : acide gras mono insaturé | 33 - |
| Figure1. 3 : acides gras poly insaturés (Qualimapa, 2001-2002) | 34 - |
| Figure1. 4 : schéma simplifier d'un acide gras mono insaturé « acide oléique » | 34 - |
| Tableau 2 : Points de fusion de quelques acides gras | 35 - |
| 1.3. LES HUILES VEGETALES : | 35 - |
| 1.3.1. Composition des huiles végétales : | 35 - |
| Les huiles végétales sont essentiellement formées de triglycérides, c'est à dire triesters du glycérol et d'acide gras, ces derniers présentent (90 -96%) en masse. | 35 - |
| Figure 1.5 : schéma simplifier de la composition des huiles végétales. | 36 - |
| A/Les triglycérides (fraction glycéridique) : | 36 - |
| Figure1.7 : exemple d'un triglycéride mixte d'une huile végétale. | 37 - |
| Tableau 4 : Point de solidification des huiles végétales courantes (Pryde, 1981) | 38 - |
| B/ fraction non glycéridique (les constituons mineurs) : | 38 - |
| 1.3.2. Le raffinage des huiles : | 38 - |
| *La décoloration | 39 - |
| 1.3.3. Les familles d'huiles et graisses végétales : | 39 - |
| 1.3.4. La réactivité des huiles végétales : | 40 - |
| 2.1. PROPRIETES PHYSIQUES : | 41 - |
| 2.2. PROPRIETES CHIMIQUES | 41 - |
| 2.2.1. Propriétés dues à la double liaison des acides gras : | 41 - |
| Figure 2.2 : exemple d'une réaction d'hydrogénation d'un triglycéride | 42 - |
| 2.2.2. Propriétés dues à la fonction ester : | 43 - |
| Figure2.3 : réactions d'hydrolyse partielle des esters. | 43 - |

| | |
|---|---------------|
| 2.3. HYDROGENATION : | - 43 - |
| 2.3.1. But de l'hydrogénation | - 43 - |
| 2.3.4. Processus de l'hydrogénation : | - 43 - |
| Figure 2.4 : hydrogénation des liaisons insaturées des huiles. | - 44 - |
| 2.4. HUILES HYDROGENEES : | - 44 - |
| 2.5. HUILE DE PALME : | - 45 - |
| 2.5.1. La chimie de l'huile de palme : | - 45 - |
| 2.5.2. Propriété de l'huile de palme | - 45 - |
| Tableau 5 : la distribution positionnel des acides gras % dans l'huile de palme (Tan, 1979). | - 46 - |
| liaisons | - 46 - |
| Total% | - 46 - |
| 9,57..... | - 46 - |
| 33,68..... | - 46 - |
| 34,12..... | - 46 - |
| 17,16..... | - 46 - |
| 5,47..... | - 46 - |
| Tableau 6 : composition es triglycérides de l'huile de palme. | - 46 - |
| 2.5.3. Propriétés physiques et chimiques : | - 47 - |
| Aspect..... | - 47 - |
| solide jaunâtre à 20°C | - 47 - |
| Tableau 7 : fiche de données de sécurité (selon 91/155/CEE) huile de palme (03/06/2003). | - 47 - |
| 2.5.4. Les Réactions chimiques : | - 48 - |
| 2.5.5. Rôle de l'huile de palme | - 48 - |
| 2.6. UTILISATION INDUSTRIELLE DES HUILES | - 49 - |
| Le biodiesel | - 50 - |
| Figure2.5 : alcoololyse des triglycérides | - 51 - |
| 2.7. UTILISATION DES HUILES DANS LA PRODUCTION DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES : | - 51 - |
| 3.1. LES GLYCERIDES NATURELS : | - 52 - |
| Figure 3.1 : schéma général représente les différentes structures des glycérides. | - 52 - |
| 3.2. GLYCERIDES DERIVES DES GLYCERIDES NATURELLES : | - 52 - |
| Figure 3.2 : schéma simplifier représente les étapes nécessaire pour effectuer la synthèse des glycérides hémi synthétiques (le Hir, 2001). | - 53 - |
| 3.3. LES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES «ADEPS SOLIDUS» : | - 53 - |
| 3.3.1 Caractère : | - 54 - |
| 3.3.2. Propriétés physico-chimiques de quelques glycérides hémi synthétiques industrielles : | - 54 - |
| 3.3.2.1. Principaux propriétés physico chimiques : | - 54 - |
| La pharmacopée européenne à donner les normes suivantes de quelques glycérides hémi synthétiques : | - 54 - |
| 3.3.2.2. Différents types de glycérides : | - 55 - |
| Figure 3.4 : β - monoglycéride | - 55 - |
| Figure 3.5 : α -monoglycéride | - 55 - |
| Isomère 1 : α mono glycéride | - 55 - |
| isomère2 : α' mono glycéride | - 55 - |
| Figure 3.6 : les différents isomères de α mono glycéride. | - 55 - |
| Figure 3.7 : isomère β - monoglycéride..... | - 56 - |
| Tableau 8 : points de fusion de quelques isomères des monoglycérides. (Krog, 1997). | - 56 - |
| Figure 3.8 : α , α' - diglycéride | - 56 - |
| Figure 3.9 : α , β - diglycéride | - 56 - |
| Figure 3.10 : les différents isomères de α , β -diglycéride. | - 57 - |
| Figure 3.11 : isomère 1,3 diglycéride | - 57 - |
| Acide gras | - 57 - |
| isomère1, 2..... | - 57 - |
| isomère1, 3..... | - 57 - |
| Tableau 9 : points de fusion de quelques isomères de diglycéride..... | - 57 - |
| Figure 3.12 : triglycéride homogène « simple ». | - 58 - |
| Figure3.13 : triglycéride hétérogène « mixte ». | - 58 - |
| Figure3.14 : exemples de triglycérides..... | - 58 - |
| Tableau 10 : point de fusion de quelque triglycéride homogène..... | - 59 - |
| 3.4. HYDROLYSE DES HUILES (TRIGLYCERIDES) : | - 59 - |
| Figure 3.15 : réaction d'hydrolyse d'une huile végétale. | - 59 - |
| Figure 3.16 : réaction d'une hydrolyse partielle d'une huile végétale. | - 60 - |
| 3.4.1. Hydrolyse chimique : | - 60 - |
| 3.4.2. L'hydrolyse enzymatique : | - 60 - |

| | |
|--|---------------|
| Figure 3.17 : réaction d'une hydrolyse enzymatique..... | - 60 - |
| 3.5. L'ESTERIFICATION : | - 61 - |
| Figure 3.18 : réaction d'estérification. | - 61 - |
| Figure 3.19 : synthèse d'une mono glycéride..... | - 61 - |
| Figure 3.20 : synthèse de di glycéride..... | - 62 - |
| Figure 3.21 : synthèse de triglycéride. | - 62 - |
| 3.7. ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION : | - 63 - |
| 3.7.2. But de la réaction de transestérification : | - 63 - |
| 3.7.3. Les différents types de la réactions de la transestérification : | - 64 - |
| 3.7.3.1. L'interestérification : | - 64 - |
| Figure 3.23 : les différentes réactions de l'interestérification. | - 65 - |
| 3.7.3.2. L'acidolyse : | - 65 - |
|  | |
| 3.7.3.3. Alcoolyse : | - 66 - |
| Figure 3.25 : méthanolyse des huiles..... | - 66 - |
| A. Processus catalysé par un acide : | - 67 - |
| Figure 3.26 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une mono glycéride catalysée par un acide..... | - 67 - |
| Figure 3.27 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par un acide..... | - 68 - |
| B. Processus catalysé par une base : | - 68 - |
| Figure 3.28 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par une base..... | - 69 - |
| Figure 3.29 : réaction de saponification résulter pour la formation des esters. | - 70 - |
| Figure 3.30 : réaction de carbonate de potassium par un alcool. | - 70 - |
| 3.7.3.4. Glycérolyse : | - 70 - |
| Figure 3.31 : glycérolyse des huiles..... | - 71 - |
| 3.8. CARACTERISTIQUES ET CINETIQUE DE LA REACTION : | - 71 - |
| 3.8.1. Effet du temps de réaction : | - 71 - |
| 3.8.2. Effet de la stœchiométrie : | - 71 - |
| 3.8.3. Effet de la température : | - 72 - |
| 3.8.4. Effet de l'agitation : | - 72 - |
| 3.8.5. Effet du catalyseur : | - 73 - |
| 3.8.5.1. Caractéristiques d'un catalyseur | - 73 - |
| Chapitre 4 : Partie expérimentale : | - 76 - |
| INTRODUCTION : | - 76 - |
| La pharmacopée européenne à donner une gamme de méthodes d'analyses avec des diverses préparations de solutions pour connaître les principaux propriétés physico chimiques des glycérides hémi synthétiques, qui se représentent en : indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et le point de fusion, ainsi la chromatographie sur couche mince pour faire l'identification des produits obtenus. | - 76 - |
| 4.1. METHODES PHYSICO CHIMIQUES : | - 76 - |
| 4.1.1. Indice de saponification : | - 76 - |
| Figure 4.1 : réaction de saponification d'un triglycéride..... | - 77 - |
| 4.1.2. Indice d'hydroxyle : | - 79 - |
| 4.1.3. Indice d'acide : | - 80 - |
| 4.1.4. Point de fusion : | - 82 - |
| 4.2. IDENTIFICATION : | - 83 - |
| 4.2.1. Chromatographie sur couche mince : | - 83 - |
| 4.3. IDENTIFICATION DE L'HUILE DE PALME : | - 85 - |
| 4.3.1. Introduction : | - 85 - |
| L'huile de palme est l'un des réactifs utilisé dans notre synthèse, en premier on étudie les différentes propriétés physico-chimiques selon les méthodes décrites en pharmacopée européenne : | - 85 - |
| 4.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile de palme : | - 85 - |
| Volume titré (ml) | - 85 - |
| Résultats expérimentaux | - 85 - |
| Résultats théoriques | - 85 - |

| | |
|---|---------------|
| Indice de saponification..... | - 85 - |
| 190-205 | - 85 - |
| Indice d'hydroxyle..... | - 85 - |
| 22,77..... | - 85 - |
| - | - 85 - |
| Indice d'acide | - 85 - |
| <0,5 | - 85 - |
| Point de fusion..... | - 85 - |
| - | - 85 - |
| 31°C..... | - 85 - |
| 35-40°C | - 85 - |
| 4.4. IDENTIFICATION DU GLYCEROL : | - 87 - |
| Le glycérol : appelé couramment glycérine, est constitué de propane triol : | |
| CH₂OH-CHOH-CH₂OH. | - 87 - |
| Figure 4.2 : structure du glycérol. | - 87 - |
| 4.5. REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE PALME PAR GLYCEROL : | - 88 - |
| 4.5.1. Introduction | - 88 - |
| Sachant que le glycérol est une réaction de transestérification qui est le déplacement d'un alcool en un ester par un autre alcool (dans notre cas c'est le glycérol), la réaction du glycérol selon (Akbas, 2001) est présentée comme suit :..... | - 88 - |
| Figure 4.3 : réaction de transestérification (glycérol) d'une huile végétale. | - 88 - |
| 4.5.2. But de travail : | - 89 - |
| 4.5.3. Matériels et méthodes : | - 89 - |
| 4.5.4. Mode opératoire : | - 90 - |
| Tableau 12 : tableau rassemble les différentes proportions molaires étudiées à différentes conditions. | - 91 - |
| 4.5.5. La séparation des phases : | - 91 - |
| A la fin de la réaction et après refroidissement, on obtient un mélange de deux phases bien séparées d'ou, La séparation se fait dans une ampoule à décanter et s'opère dès que l'agitation est arrêtée, et le temps de réaction est atteint c'est à dire à la fin de réaction..... | - 91 - |
| La séparation des phases solide et liquide est facile, il suffit de laisser le mélange réactionnel à un temps suffisant jusqu'à l'apparition des deux phases bien distinctes. | - 91 - |
| Une phase solide, jaunâtre, qui représente les glycérides hémi synthétiques, et d'odeur spécifique (éliminée par La suite par un processus de désodorisation). Cette phase a des caractéristiques d'hydrophobicité au toucher (elle ne laisse pas de traces grasses sur la peau) pour certaines proportions molaires. D'ou la densité de ce dernier est moins élevée que celle trouvé dans la phase liquide. | - 91 - |
| Une phase liquide de couleur marron foncé, qui contient les acides gras libres et le glycérol qui n'a pas réagi. On sépare les deux produits dans des flacons différents. | - 91 - |
| Figure 4.6 : Schéma simplifier représentant les différentes étapes pour synthétiser les Glycérides hémi synthétiques. | - 92 - |
| 4.5.6. Paramètre de la réaction : | - 93 - |
| 4.5.6.1. Effet de la stoechiométrie : | - 93 - |
| Tableau 14 : pourcentage du glycérol utilisé à différente proportion. | - 94 - |
| 4.5.6.2. Effet de l'agitation : | - 94 - |
| 4.5.6.3. Effet du catalyseur : | - 94 - |
| 4.5.6.4. Effet de la température : | - 95 - |
| 4.5.6.5. Effet du temps : | - 95 - |
| CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS | - 96 - |
| 5.1. IDENTIFICATION PHYSICO CHIMIQUE DE QUELQUES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES INDUSTRIELLES :- 96 - | |
| Dans cette partie, on va analyser certains excipients par les méthodes décrites dans la pharmacopée européenne (indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et point de fusion) pour confirmer certains résultats, ainsi pour faire une comparaison avec nos résultats obtenus par la synthèse :..... | - 96 - |
| 5.1.1. Indice de saponification : | - 96 - |
| Le calcul de l'indice de saponification des différentes glycérides hémi synthétiques industrielles à donner les résultats suivants :..... | - 96 - |
| Le calcul de l'indice d'hydroxyle à donner les résultats suivants :..... | - 97 - |
| 5.1.3. Indice d'acide : | - 99 - |
| Le calcul de l'indice d'acide à donner les résultats suivants :..... | - 99 - |

| | |
|---|-------|
| 5.2. ETUDE DES RESULTATS OBTENU PAR LA SYNTHÈSE CHIMIQUE DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES :- | 101 - |
| 5.2.1. Résultats obtenus pour différentes proportions molaires à différentes conditions :- | 101 - |
| 5.2.1.1. Proportion molaire : G/H 6 :1 | 101 - |
| Tableau 19 : rendement de la proportion molaire G/H 6 :1 | 101 - |
| Figure 5.5 : effet de la proportion molaire G/H 6 :1 sur le rendement..... | 101 - |
| Tableau 20 : effet du catalyseur sur le point de fusion..... | 102 - |
| Figure 5.6 : influence du catalyseur sur le point de fusion..... | 102 - |
| 5.2.1.2. Proportion molaire : G/H 2,5 :1 | 103 - |
| Tableau 21 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | 103 - |
| Figure 5.7 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement..... | 103 - |
| Tableau 22 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1 | 104 - |
| Figure 5.8 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1..... | 104 - |
| 5.2.1.3. Proportion molaire : G/H 1 :2,5 | 105 - |
| Tableau 23 : rendement de la proportion molaire G/H 1:2,5..... | 105 - |
| Tableau 24 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1:2,5 | 106 - |
| Figure 5.10 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1: 2,5 | 106 - |
| Le point de fusion trouvée dans toutes les réactions de cette proportion ne sont pas conforme à la norme, du fait de la faible quantité du glycérol utilisé qui ne nous a pas permis de transformer une grande quantité d'acide gras..... | 106 - |
| 5.2.1.4. Proportion molaire : G/H 2 :1 | 107 - |
| Tableau 25 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1..... | 107 - |
| Figure 5.11 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement..... | 107 - |
| Tableau 26 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1 | 108 - |
| Figure 5.12 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1..... | 108 - |
| Cette proportion à donner un point de fusion parfait à un temps minimum, alors que dans la réaction de 30 min le point de fusion est inférieur. | 108 - |
| Conclusion générale de tous les résultats : | 109 - |
| Tableau 27 : résumé de tout les résultats des proportions étudiées..... | 109 - |
| Figure 5.13 : schéma comparatif des résultats obtenus pour différentes proportions molaires. | 109 - |
| 5.3. ÉTUDE : | 111 - |
| 5.3.1. PROPORTION MOLAIRES G/H 2 :1 | 111 - |
| 5.3.1.1. Effet de la stoechiométrie : | 111 - |
| Tableau 28 : rendement de la proportion G/H 2 :1 | 111 - |
| Figure 5.14 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. | 111 - |
| Tableau 29 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | 112 - |
| Figure 5.15 : effet du rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude. | 112 - |
| 5.3.1.2. Effet du catalyseur : | 113 - |
| Tableau 30 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | 113 - |
| Figure 5.16 : représentation en histogramme de l'effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1 | 113 - |
| Tableau 31 : variation du point de fusion..... | 114 - |
| Figure 5.17 : variation du point de fusion dans l'intervalle [5-15min]. | 115 - |
| Tableau 32 : influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... | 115 - |
| Figure 5.18 : influence de la soude sur le point de fusion..... | 116 - |
| 5.3.1.3. Effet du temps : | 116 - |
| 5.3.1.4. Propriété physico chimique des produits synthétisés : | 121 - |
| Tableau 33 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 121 - |
| Figure 5.19 : schéma de l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1- | 121 - |
| Tableau 34 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 122 - |
| Figure 5.20 : schéma de l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 122 - |
| Tableau 35 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 122 - |
| Figure 5.21 : Indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 123 - |
| Tableau 36 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2 :1 | 124 - |
| Figure 5.22 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2 :1 | 124 - |

| | |
|--|---------|
| 5.3.2. Proportion molaire G/H 2,5 :1 | - 125 - |
| 5.3.2.1. Effet de la stoechiométrie : | - 125 - |
| Tableau 37 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel.... | - 125 - |
| Figure 5.23 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel. .- | - 125 - |
| Tableau 38 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 dans le cas de la soude. | - 126 - |
| Figure 5.24 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas de la soude.- | - 126 - |
| 5.3.2.2. Effet du catalyseur : | - 126 - |
| Tableau 39 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2,5 :1..... | - 127 - |
| Figure 5.25 : schéma montre l'influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion..... | - 127 - |
| Tableau 40 : influence de la qualité de la soude sur le point de fusion..... | - 128 - |
| Figure 5.26 : schéma montre l'influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion..... | - 128 - |
| 5.3.2.3. Effet du temps | - 128 - |
| 5.3.2.4. Propriété physico chimique des produits obtenus dans cette proportion :- | - 132 - |
| Tableau 41 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 132 - |
| Figure 5.27 : schéma montre l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1..... | - 132 - |
| Tableau 42 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 133 - |
| Figure 5.28 : schéma montre l'indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- | - 133 - |
| Tableau 43 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 134 - |
| Figure 5.29 : schéma montre l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1- | - 134 - |
| Tableau 44 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2,5 :1..... | - 135 - |
| Figure 5.30 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1 | - 135 - |
| L'identification des glycérides hémi synthétiques industriels par les méthodes physico chimiques (les différents indices et le point de fusion) décrites dans la pharmacopée européenne à donner des résultats conformes aux normes. | - 136 - |
| L'application de la réaction de transestérification de l'huile de palme par le glycérol, a donné différents résultats pour diverses proportions molaires utilisées lors de la synthèse. | - 136 - |
| Les produits que nous avons obtenus dans les conditions décrites et qui présentent un point de fusion inférieur à 35 °C peuvent être utilisés dans la confection des pommades et autres lait et gel, que se soit dans l'industrie pharmaceutique ou en cosmétologie. | - 136 - |
| Conclusion et perspective : Ces conditions de travail nous ont permis d'obtenir un bon rendement et des caractéristiques physico chimiques semblable à celle de l'industrie malgré le fait que la littérature préconise qu'il faut travailler sous haute pression (nous avons travaillé à pression atmosphérique), paramètre important dans ce type de synthèse..... | - 137 - |
| Il serait intéressant d'étudier la composition chimique exacte des produits par les différentes méthodes physico chimiques d'analyse, pour confirmer la qualité des produits obtenus. | - 137 - |

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie pharmaceutique utilise les glycérides hémi synthétiques comme excipients de base pour l'administration d'un grand nombre de médicaments sous forme de suppositoires et autres ovules (le Hir, 2001). Les suppositoires sont une forme galénique importante ; elle est très utilisée en pédiatrie, et surtout lorsque la forme buccale est indisponible.

La fabrication industrielle des glycérides hémi synthétiques n'est pas très développée. Elle est le fait d'un petit nombre d'entreprises, notamment européennes (*Gattefossé, witepsol et stéarinerie du bois*).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse des glycérides hémisynthétiques à partir d'huiles végétales hydrogénées ou partiellement hydrogénées ayant des propriétés physico-chimiques différentes.

Les glycérides hémisynthétiques solides sont des huiles hydrogénées contenant un mélange de triglycérides, de diglycérides et de monoglycérides (pharmacopée européenne). Les caractères physico-chimiques les plus importants sont leur hydrophilie et leur point de fusion.

Le but de la synthèse que nous nous sommes proposés de faire est de changer le caractère d'une huile, d'un état hydrophobe à un état hydrophile, en réduisant sa viscosité et en augmentant son point de fusion.

Le produit final obtenu (glycérides hémisynthétiques) est solide pour que l'on puisse l'utiliser pour la confection des suppositoires à haute stabilité qui fondent à la température du corps humain, et à caractère hydrophile pour qu'il puisse se déliter dans le rectum et libérer son principe actif.

Les techniques utilisées incluent généralement l'estérification partielle des acides gras libres avec du glycérol, l'hydrolyse partielle des triglycérides et la transestérification des huiles hydrogénées.

La réaction la plus efficace pour synthétiser les glycérides hémisynthétiques est la réaction de transestérification des huiles par le glycérol en présence d'un catalyseur approprié «réaction de glycérolyse».

L'objectif de notre travail est d'étudier le principe et la méthodologie d'application de la réaction de transestérification, et d'évaluer les différents paramètres susceptibles d'influencer cette réaction.

Un autre objectif, c'est analyser, sur la base des méthodes décrites dans la pharmacopée européenne, les propriétés physico-chimiques des glycérides obtenues et les comparer aux propriétés physico-chimiques des glycérides hémisynthétiques du commerce.

Les propriétés physico-chimiques recherchées vont des différents indices appliqués aux corps gras, au point de fusion et l'identification par la chromatographie sur couche mince.

L'exposé de ce travail sera élaboré en deux parties :

La première partie concerne une recherche bibliographique sur les corps gras et les huiles végétales : leurs principales propriétés, (en insistant notamment sur l'huile de palme), et sur les diverses réactions qui permettent de synthétiser les glycérides hémi synthétique (on insistera dans ce cas sur la réaction de transestérification).

La seconde partie concerne la synthèse chimique des glycérides hémi synthétique par la réaction de glycérolyse.

Dans **le premier chapitre**, nous décrirons l'origine des corps gras, leurs classements et leur composition.

Ensuite, nous nous intéresserons dans **le second chapitre** à présenter les propriétés générales des huiles végétales, notamment leurs propriétés physico chimiques. Nous traiterons aussi de l'huile de palme, sa composition et ses propriétés.

Dans **le troisième chapitre**, nous développerons l'étude des glycérides hémi synthétiques : leurs définition, caractères et propriétés physico chimiques décrites dans la pharmacopée.

Nous passerons en revue une étude des différents modes d'obtention des glycérides hémi synthétique notamment la transestérification.

La deuxième partie concerne la partie expérimentale.

Dans **le chapitre quatre**, nous exposerons en premier lieu les matériels et les méthodes appliquées pour faire des analyses aux produits industrielles et les produits synthétisés. Nous commencerons par une identification de l'huile de palme. Nous étudierons par la suite la réaction de transestérification et les différents paramètres qui peuvent l'influencer, notamment le rendement.

Le cinquième chapitre, sera consacré à l'identification de quelques glycérides hémi synthétiques industriels et la comparaison des résultats obtenus avec les normes décrites par la pharmacopée européenne.

Les paramètres utilisés dans la réaction de glycérolyse, notamment les performances et les caractéristiques de la réaction (proportion molaire, temps et vitesse d'agitation et

quantité de catalyseur utilisé) et les résultats obtenus seront étudiés. Ils sont considérés comme un objectif principal de cette étude

Enfin, nous caractériserons nos produits par quelques paramètres décrits dans la pharmacopée européenne (différents indices, point de fusion, rendement, CCM).

Une conclusion générale terminera ce travail.

1.1. GENERALITE :

Les corps gras font partie d'un ensemble complexe de composés organiques, les lipides : qui sont présent dans les tissus animaux et végétaux, caractérisés par leur insolubilité dans l'eau et leurs toucher onctueux (Gunstone, 1986).

Les corps gras peuvent avoir deux origines bien distinctes :

*Une origine animale (beurre, crème, graisse de bœuf ou d'oie...). La composition en acides gras, constituants fondamentaux des corps gras, varie selon les animaux (mammifères ou poissons...) et selon leur mode de vie (domestique ou sauvage...)

*Une origine végétale : Il s'agit des huiles et des margarines (Qualimapa, 2001-2002).

1.1.1. Propriétés physiques :

Les corps gras peuvent être concrets ou fluides ; ils sont tous plus légers que l'eau. Les corps gras sont moins denses que l'eau (<1) dans laquelle ils sont insolubles, mais complètement solubles dans l'éther sulfurique, le sulfure de carbone CS₂ et le tétrachlorure de carbone CCL₄,... etc.

L'alcool, le benzène les dissolvent très facilement. ◊

A la température ambiante, les lipides ne s'évaporent pratiquement pas et leurs structures qui leur communique quelque rigidité, leurs confèrent en même temps un pouvoir lubrifiant et la propriété de traverser par osmose la peau, ou d'imprégner certains colloïdes. Leur point de fusion est assez bas.

1.1.2. Classement des corps gras :

On classe les corps gras suivant le point de fusion en : graisses et huiles.

Chacune d'elle contient des acides gras qui varient selon la longueur de la chaîne de carbone qui les compose et suivant leur degré de saturation. (Point auquel les atomes d'hydrogène sont liés aux atomes de carbone dans la chaîne). Cette dernière caractéristique engendre des graisses qu'on appelle saturées (hydrogénation complète) ou insaturées (incomplète). La longueur de la chaîne et le degré de saturation influent tous deux sur le point de fusion. C'est leur tendance à contenir d'avantage des acides gras non saturés qui donnent aux huiles végétales leur aspect liquide à température ambiante.

1.1.2.1. Les graisses :

La première matière grasse utilisée par l'homme primitif fut la graisse fondue des carcasses d'animaux. Elle n'avait pas que des utilisations alimentaires, mais plusieurs d'autres applications.

Les graisses fondent entre 20 et 50 °C et les cires ne fondent qu'au-dessus de 60 °C. Ils laissent sur le papier une tache translucide qui ne s'en va pas à la chaleur.

1.1.2.2. Les huiles :

À l'échelle mondiale, les huiles les plus importantes aujourd'hui sont l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de colza. Les huiles sont d'origine végétale ou animale. Les premières huiles à être pressées furent probablement l'huile de sésame et l'huile d'olive. L'olivier était cultivé en Méditerranée il y a 6000 ans.

Dans les plantes, en général, l'huile est contenue dans la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouve enfermée dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. L'huile est une matière grasse onctueuse, insoluble dans l'eau et généralement liquide à la température ambiante.

1.2. LES ACIDES GRAS :

1.2.1. Définition :

Les acides gras naturels ont tous un nombre pair d'atomes de carbone, car ils sont synthétisés à partir de l'acide acétique $\text{CH}_3\text{-COOH}$, élément en C_2 . Ils sont des acides organiques, mono carboxyliques à chaîne hydrocarbonée longue, généralement linéaire. Leur formule générale est du type $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ présentant des liaisons saturées ou insaturées, leurs extrémités sont composées d'un groupement méthyle d'une part et d'une fonction carboxyle d'autre part (Du bois, 2005)

Ils sont des composants que l'on trouve dans les graisses ou huiles naturelles. Les atomes de carbone sont disposés en ligne et forment le squelette de la molécule également appelé chaîne carbonée (la queue) hydrophobe. Les atomes d'hydrogène saturent les liaisons disponibles sur chaque carbone. Les atomes d'oxygène sont fixés en bout de chaîne et confèrent le caractère acide (la tête) hydrophile.

1.2.2. Nomenclature :

Les acides gras peuvent être dénommés ou décrits par plusieurs façons (tableau 1) par exemple l'acide gras saturé, à 18 atomes de carbone, a un nom commun (acide stéarique), et un nom systématique (acide octodécanoïque selon la nomenclature scientifique). Il est

décrit dans la nomenclature générale par une notation abrégée dans laquelle le nombre des atomes de carbone est suivi par le signe de ponctuation deux points et par le nombre de doubles liaisons dans la molécule (18:0 pour l'acide stéarique) (Garret, 2000).

Les principaux acides gras : La nomenclature retenue pour les acides est la suivante (Norris, 2005). :

Cx : y avec **x** : nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

y (insaturés) : nombre de doubles liaisons.

Cx : y : z avec **x** : nombre d'atomes de carbone dans la molécule.

y (insaturés) : nombre de doubles liaisons.

z : numéro du carbone insaturé

| Nombre d'atomes de carbone | Nombre de doubles liaisons | Appellations communes | Dénominations chimiques | Formules simplifiées |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 4 | 0 | Butyrique | Butanoïque | 4:0 |
| 6 | 0 | Caproïque | Hexanoïque | 6:0 |
| 8 | 0 | Caprylique | Octanoïque | 8:0 |
| 10 | 0 | Caprique | Décanoïque | 10:0 |
| 12 | 0 | Laurique | Dodécanoïque | 12:0 |
| 14 | 0 | Myristique | Tétradécanoïque | 14:0 |
| 16 | 0 | Palmitique | Hexadécanoïque | 16:0 |
| 16 | 1 | Palmitoléique | 9-hexadécénoïque | 16:1 (n-7) |
| 18 | 0 | Stéarique | Octadécanoïque | 18:0 |
| 18 | 1 | Oléique | 9-octadécénoïque | 18:1 (n-9) |
| 18 | 2 | Linoléique | 9,12-octadécadiénoïque | 18:2 (n-6) |
| 18 | 3 | γ -linoléique | 6,9,12-octadécatriénoïque | 18:3 (n-6) |
| 18 | 3 | α -linoléique | 9,12,15-octadécatriénoïque | 18:3 (n-3) |
| 20 | 0 | Arachidique | Eicosanoïque | 20:0 |
| 20 | 1 | Gadoléique | 11-éicosénoïque | 20:1 (n-9) |
| 20 | 3 | Dihomo- γ -linoléique | 8,11,14-éicosatriénoïque | 20:3 (n-6) |
| 20 | 3 | | 5,8,11-éicosatriénoïque | 20:3 (n-9) |
| 20 | 4 | Arachidonique | 5,8,11,14-éicosatétraénoïque | 20:4 (n-6) |
| 20 | 5 | EPA | 5,8,11,14,17-éicosapentaénoïque | 20:5 (n-3) |
| 22 | 0 | Béhénique | Docosanoïque | 22:0 |
| 22 | 1 | Erucique | 13-docosénoïque | 22:1 (n-9) |
| 22 | 4 | | 7,10,13,16-docosatetraénoïque | 22:4 (n-6) |
| 22 | 5 | | 4,7,10,13,16-docosapentaénoïque | 22:5 (n-6) |
| 22 | 5 | | 7,10,13,16,19-docosapentaénoïque | 22:5 (n-3) |
| 22 | 6 | DHA | 4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque | 22:6 (n-3) |
| 24 | 0 | Lignocérique | Tétracosanoïque | 24:0 |
| 24 | 1 | Nervonique | 15-tétracosénoïque | 24:1 (n-9) |

Tableau 1 : nomenclature des principaux acides gras.

Trois paramètres différencient les acides gras :

La longueur de la chaîne : c'est à dire le nombre d'atomes de carbone. Ce nombre varie généralement entre 4 et 24. Les acides gras les plus courants en possèdent 16 ou 18.

De 6 à 10 atomes de carbone : acides gras à courte ou moyenne chaîne appelés acides butyreux.

De 12 à 22 atomes de carbone : acides gras à chaîne longue.

Plus de 22 atomes de carbone : acides gras à très longue chaîne appelés acides cireux.

Leur degré de saturation : c'est à dire le type de liaison entre les atomes. Ceci permet de différencier deux grandes classes d'acides gras :

Les acides gras saturés $C_nH_{2n}O_2$:

Les liaisons entre les carbones sont simples (pas de liaisons doubles) c'est à dire chaque atome de carbone est lié avec 4 atomes voisins, la chaîne carbonée est dite saturée (le carbone est tétravalent). (Qualimapa, 2001-2002)

Les acides gras saturés contiennent exclusivement des liaisons simples entre les atomes de carbone, le nombre d'atomes d'hydrogène liés à la chaîne carbonée ayant atteint son maximum (Norris, 2005 ; Qualimapa, 2001-2002).

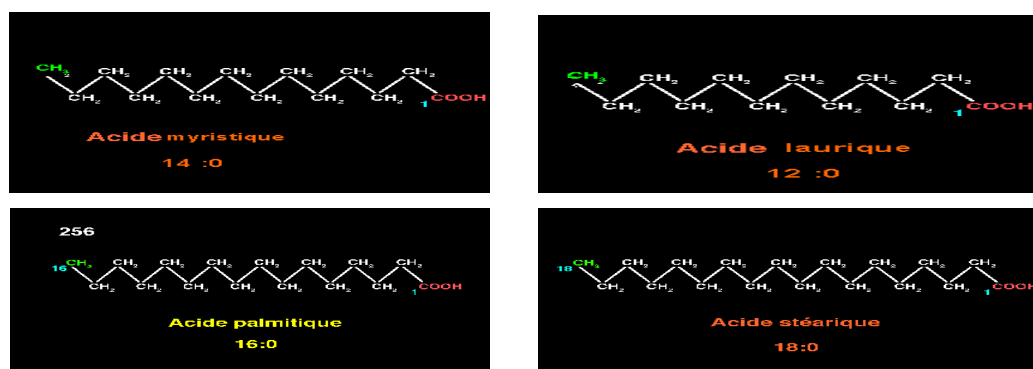


Figure 1.1 : les acides gras saturés

Acides gras mono insaturés :

Un acide gras mono insaturé contient une double liaison carbone-carbone.

Acide oléique = $C_{18}:1$ = acide 9-ène octadécanoïque

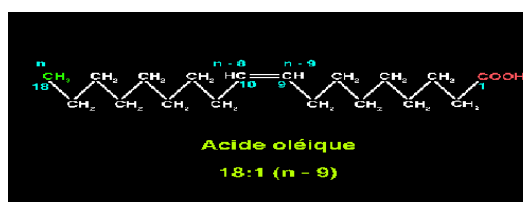


Figure 1.2 : acide gras mono insaturé

La présence de cette double liaison réduit le nombre d'atomes d'hydrogène qui peuvent se fixer à l'atome de carbone, diminuant ainsi la saturation en hydrogène.

Les acides gras insaturés :

Il arrive que des atomes de carbone présentent entre eux une double liaison, la chaîne est alors insaturée.

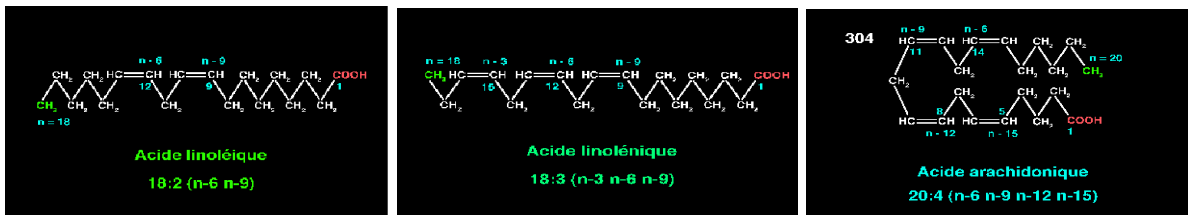


Figure1.3 : acides gras poly insaturés (Qualimapa, 2001-2002)

Leur point de fusion :

Le point de fusion des acides gras se diffèrent par leur nombre de doubles liaisons d'ou : Les acides gras saturés ont un point de fusion plus élevé que les acides gras insaturés dont la chaîne carboné est de même longueur. Cette caractéristique tient au fait qu'ils ont une conformation tridimensionnelle différente.

Les chaînes saturées atteignent leur niveau d'énergie minimum lorsqu'elles sont en pleine extension, elles s'empilent alors facilement.

Les acides gras empilés sont à l'état solide et la présence de liaison hydrogène entre les molécules faites que la liquéfaction exige un certain apport d'énergie, ce qui explique le point de fusion plus élevé.

Les acides gras insaturés comportent une ou plusieurs déviations à l'endroit où se trouvent les doubles liaisons le long de leur chaîne carbonée, ce qui provoque une inflexion de la chaîne (figure 1.4).

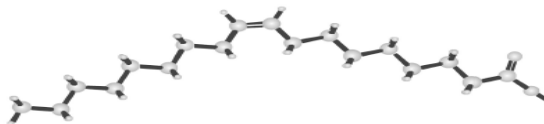


Figure1.4 : schéma simplifier d'un acide gras mono insaturé « acide oléique ».

ces inflexions donnent des molécules qui ne s'empilent pas très bien ; par conséquent, plus le nombre de doubles liaisons est élevé (c'est à dire plus la molécule est insaturée), plus il y a de chances que l'acide gras soit à l'état liquide à la température ambiante. Ainsi les triglycérides qui sont solides à cette température contiennent surtout des acides gras saturés, on les appelle « graisse », alors que ceux qui sont liquides contiennent surtout des acides gras insaturés, on les appelle « huiles ». (Norris, 2005).

Quelques points de fusion des acides gras (Haidara, 1996) sont donnés si dessous

| Acides gras | | point de fusion °C |
|-------------|-------------------|-----------------------|
| désignation | nombre de carbone | |
| Myristique | 14 | 57 |
| Palmitique | 16 | 63,5 |
| Stéarique | 18 | 73,1 |
| Oléique | 18 :1 | 5,5 |
| Linoléique | 18 : 2 | -13,1 |
| Linoléique | 18 : 3 | -24,2 |

Tableau 2 : Points de fusion de quelques acides gras

1.3. LES HUILES VEGETALES :

Les huiles naturelles utilisées comme excipients (solutions huileuses, pommades, ..) sont dans chaque pays les huiles courantes alimentaires.

Les huiles utilisées comme excipients sont obtenues en général à partir des graines ou parfois à partir du péricarpe des fruits (olive, palme,..). Ces huiles ne doivent pas être utilisés directement à leur état brut, il est nécessaire de procéder à un raffinage.

1.3.1. Composition des huiles végétales :

Les huiles végétales sont essentiellement formées de triglycérides, c'est à dire triesters du glycérol et d'acide gras, ces derniers présentent (90 -96%) en masse.

Une huile végétale est un mélange complexe de constituants que l'on peut regrouper selon leur nature, en deux fractions : la fraction glycéridique et la fraction non glycéridique.

La fraction glycéridique représente 98% en poids du corps gras et renferme surtout des triglycérides. La fraction non glycéridique ne représente que 0,5 à 2 % du corps gras représente les constituons mineurs. Les glycérides quand à eux, sont communs à toutes les huiles et ne varient que par leurs pourcentages respectifs. (Ludovic. 2004).

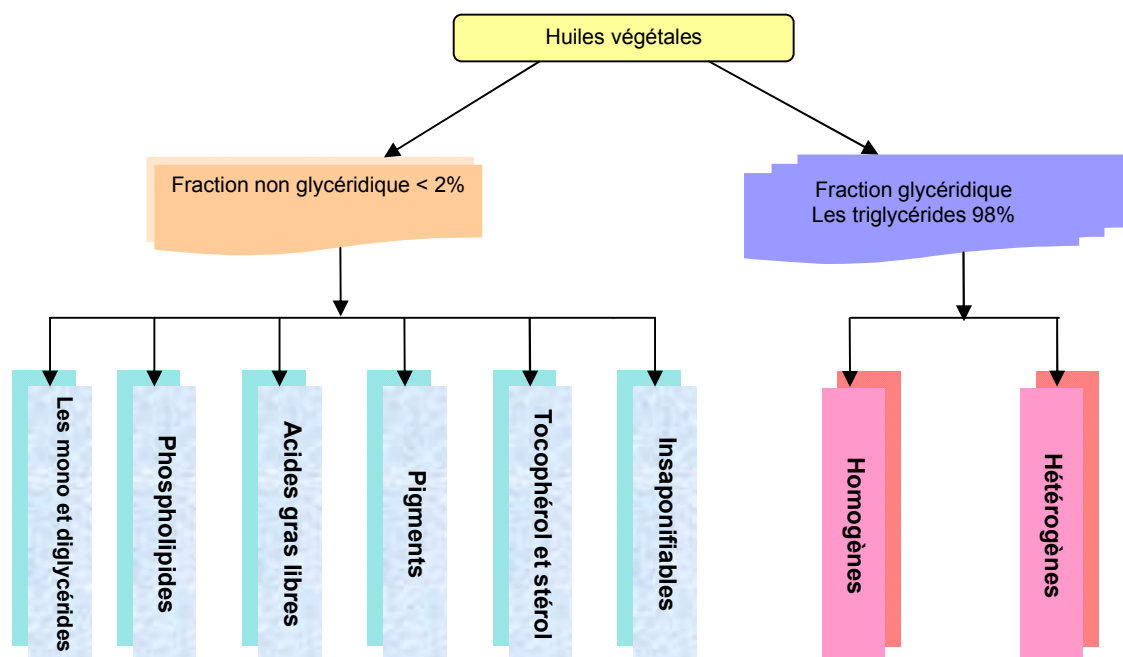


Figure 1.5 : schéma simplifier de la composition des huiles végétales.

A/ Les triglycérides (fraction glycéridique) :

Comme structure, un triglycéride est une molécule de glycérol connectée à trois molécules d'une longue chaîne d'acides mono carboxyliques, appelés acides gras. Contrairement aux hydrocarbures constitués exclusivement d'hydrogène et de carbone, les molécules d'une huile végétale contiennent de l'oxygène ont la structure chimique suivante (figure1.6) (Haidara. 1996)

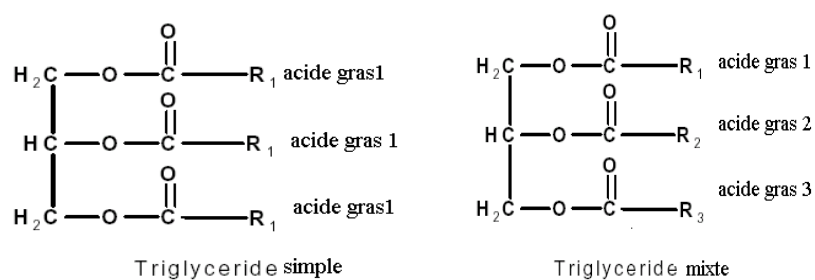


Figure1.6 : Structure générale d'une huile végétale.

$R_1 R_2 R_3$, désignent des chaînes d'acides gras et diffèrent en longueur et en nombre de doubles liaisons.

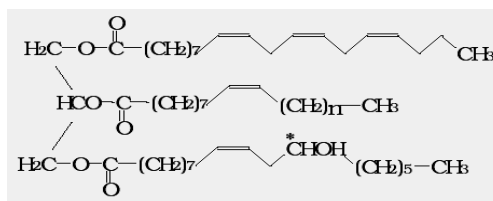


Figure1.7 : exemple d'un triglycéride mixte d'une huile végétale.

On caractérise une huile végétale par son degré d'insaturation qui revient à évaluer son indice d'iode qui est le nombre de grammes d'iode réagissant avec 100 g de l'huile ; c'est une réaction d'addition de l'iode sur les sites insaturés (doubles liaisons) présents dans les chaînes d'acides gras des huiles.

Plus l'indice d'iode est élevé, plus l'huile est insaturée, c'est à dire qu'elle a un nombre de doubles liaisons élevées, donc cette huile est siccative d'où elle est peu résistante à l'oxydation, dans ce cas le taux d'oxydation augmente avec le taux d'insaturation. Par contre une huile saturée, elle résiste à l'oxydation mais est souvent solide à la température ambiante.

Le tableau si dessous ; illustre que les acides gras saturés et insaturés sont rencontrés à des doses variées dans les diverses huiles végétales (Karleskind, 1992).

| Acides gras | | Palmiste | Coprah | Palme | Olive | Arachide | Colza classique | Tournesol classique | Soja | Coton | Suif de bœuf |
|--------------|-------|----------|--------|--------|---------|----------|-----------------|---------------------|--------|----------|--------------|
| caprylique | C8:0 | 2-5% | 6-10% | - | - | - | - | - | - | - | - |
| caprique | C10:0 | 3-5% | 6-10% | - | - | - | - | - | - | - | - |
| laurique | C12:0 | 44-51% | 39-54% | traces | - | - | - | - | - | - | 0-1% |
| myristique | C14:0 | 15-17% | 15-23% | 1-2% | - | - | 0-1% | - | traces | 0,5-1,3% | 2-6% |
| palmitique | C16:0 | 7-10% | 6-11% | 43-46% | 8-14% | 8-13% | 1-5% | 5-7% | 8-13% | 17-31% | 20-33% |
| stéarique | C18:0 | 2-3% | 1-4% | 4-6% | 3-6% | 3-4% | 0,5-2% | 4-6% | 2-5% | 1-3% | 14-29% |
| oléique | C18:1 | 11-18% | 4-11% | 37-41% | 61-80% | 43-66% | 50-65% | 15-25% | 17-26% | 13-21% | 35-50% |
| linoléique | C18:2 | 1-4% | 1-2% | 9-12% | 3-14% | 14-28% | 15-30% | 62-70% | 50-62% | 34-60% | 2-5% |
| linoléique | C18:3 | traces | traces | traces | < 1% | < 0,5 % | 6-13% | < 0,2% | 4-10% | <1% | 0.015 |
| eicosénoïque | C20:1 | - | - | - | < 0,4 % | 1-2% | 1-3% | < 0,5% | < 0,4% | - | - |
| béhénique | C22:0 | - | - | - | < 0,9% | 2-4% | 0.50% | < 1% | < 0,5% | - | - |
| érucique | C22:1 | - | - | - | - | - | 0-5% | - | - | - | - |

Tableau 3 : Composition des huiles et graisses classiquement utilisées pour des applications industrielles

Les huiles végétales constituées en prédominance d'acides gras saturés sont solides à la température ambiante, ceux constituée d'acides gras insaturés sont liquide ou peu solide. Les points de solidification élevés sont dus aux points de fusion élevés des acides gras saturés.

| Huiles | point de solidification [°C] |
|-----------------------------|------------------------------|
| Palme | 35 à 42 |
| Arachide | 2 - 4 |
| Carthame (linoléique élevé) | -13 à - 18 |
| Colza | -10 |
| coton | + 12 à -13 |
| Mais | -10 à-20 |
| Tournesol | -17 |
| Soja | -10 à-16 |
| Lin | -19 à -27 |

Tableau 4 : Point de solidification des huiles végétales courantes (Pryde, 1981)

B/ fraction non glycéridique (les constituons mineurs) :

A côté des triglycérides, les huiles végétales renferment également les constituons mineurs d'acides gras libres, les mono et diglycérides, de phospholipides et de substances non transformables en savons auxquelles on donne le nom insaponifiable. Celui-ci comprend notamment des pigments des stéroïdes et des vitamines liposolubles. Certains de ces substances (tocophérols, caroténoïdes....) jouent le rôle d'antioxygènes naturels et protège les huiles contre le rancissement (Le Hir, 1973).

1.3.2. Le raffinage des huiles :

Le raffinage purifie et améliore les huiles brutes, qui contiennent plusieurs précurseurs de couleur et de goût ainsi qu'une gamme de produits dégradés et décomposés.

En éliminant des substances qui ne sont pas sans effet néfaste sur la santé et dont la présence dans les huiles diminue, leur valeur nutritive, leur aptitude à la conservation ainsi que leur aspect.

Le raffinage permet d'offrir les meilleures spécifications de qualité possibles au niveau du goût, de la couleur, de l'aspect et de la stabilité. Le raffinage passe par les opérations de dégommeage, raffinage à l'alcali en neutralisation, hydrogénation, fractionnement et désodorisation :

* **Le dégomme** « Démucilagination » :

Élimine les impuretés solubles et non solubles qui donnent à l'huile une saveur et un parfum désagréables.

* **Le raffinage à l'alcali** « Neutralisation » :

A pour objet d'éliminer les acides gras libres nocifs formés par hydrolyse naturelle des triglycérides. Les acides gras sont combinés à un alcali (soude) pour donner une solution éliminée par la suite. Cette opération produit également une légère décoloration de l'huile.

***La décoloration**

La décoloration est le processus d'enlèvement des substances colorantes et de purification des graisses et des huiles.

* **La désodorisation** :

La désodorisation est effectuée par distillation à la vapeur sous vide pour faciliter le dégagement des composants volatils, éviter l'oxydation et l'hydrolyse de l'huile, et tirer le maximum de profit de la vapeur. Après désodorisation, l'huile est refroidie et stockée.

1.3.3. Les familles d'huiles et graisses végétales :

🌀 **Les huiles oléiques**

Huiles dont la teneur en acide oléique (C18 :1) est supérieure à 50 % comme l'huile d'olive, de tournesol oléique, d'arachide d'Afrique et de noisette.

🌀 **Les huiles linoléiques**

Huiles dont la teneur en acide linoléique (C18 :2) est supérieure à 50 % comme l'huile de tournesol, de maïs, de pépins de raisin.

🌀 **Les huiles linoléiques**

Huiles dont la teneur en acide linoléique (C18 :3) est supérieure à 5 % comme l'huile de lin, de soja et de noix.

🌀 **Les huiles "saturées"**

Huiles et graisses qui ont plus de 40 % d'acides gras saturés totaux comme le palme, le palmiste, le coprah, les beurres de cacao et de karité.

L'huile de colza est à la fois une huile oléique et linoléique puisqu'elle contient 60 % de C18 :1 et 10 % de C18 :3.

1.3.4. La réactivité des huiles végétales :

La réactivité est aussi influencée par la position et le nombre de double liaison présent dans les chaînes d'acides gras insaturés. Plus le degré d'insaturation est élevé, plus l'huile réagit avec un autre composé chimique (Swern, 1979). En effet, les doubles liaisons "fermement" arrangées sont plus réactives que celles qui sont isolées. Ainsi l'augmentation de la réactivité d'une huile conduit directement à sa polymérisation. Une forme de polymérisation courante accélérée par l'addition de la chaleur se produit quand l'oxygène atmosphérique réagit avec une double liaison.

2.1. PROPRIETES PHYSIQUES :

Les huiles sont fluides à température ambiante. Cela tient à la différence de composition en acides gras. Elles peuvent présenter la même composition en acides gras mais des propriétés physiques différentes. Cela est dû à des distributions d'acides gras dans les triglycérides. Selon que certains acides gras estérifient l'une et l'autre des trois fonctions alcools du glycérol.

Les triglycérides sont des composés polymorphes, en ce sens qu'ils revêtent plusieurs formes cristallines, selon les conditions de passage de l'état solide à l'état liquide, et inversement. Chaque forme cristalline a un point de fusion, le plus élevé étant celui de la forme la plus stable.

La viscosité des huiles est relativement élevée, elle croît avec le degré de saturation de l'huile. Mais du même ordre de grandeur dans un large domaine de température pour toutes les huiles, sauf l'huile de ricin, plus visqueuse.

Les corps gras sont des mélanges, ce qui explique leurs propriétés physiques mal définies. En effet, tous renferment plus d'un acide gras. De ce fait, le nombre de triglycérides différents est élevé. On considère que pour n acides gras, il se forme : $N = (n^3 + n^2) / 2$ triglycérides. Parmi lesquels se trouvent les triglycérides mixtes « acides gras différents » et les triglycérides homogènes « acides gras identiques » (Swern, 1982).

2.2. PROPRIETES CHIMIQUES

Les huiles (corps gras) sont des esters du glycérol et d'acides gras, donc possèdent les propriétés des esters et celles dues à la longue chaîne carbonée des acides gras.

En général, Ce sont des lipides neutres d'odeur agréable et généralement insolubles dans l'eau, mais très solubles dans les solvants organiques. De nombreux esters ont une odeur fruitée.

2.2.1. Propriétés dues à la double liaison des acides gras :

La chaîne saturée présente une inertie chimique relative. Par contre, la chaîne insaturée peut être le siège de nombreuses réactions au niveau de l'insaturation.

Du point de vue physique, les glycérides insaturés (huiles) possèdent un point de fusion beaucoup plus bas que leurs homologues saturés (graisses). Il est souvent intéressant de rechercher combien de liaison insaturée renferme une huile, en fixant sur

elles de l'iode. L'indice d'iode, en effet, permet la détermination du nombre de doubles liaisons des huiles.

Elle, dissous dans du chloroforme, est mis en contact avec une solution alcoolique d'iode. L'iode restant est titré, ce qui permet de connaître, par différence, la quantité d'iode fixée par les doubles liaisons. Il s'exprime en mg d'iode par 100 g d'huile.

Parmi les réactions qui s'opposent sur la double liaison, les réactions d'addition :

A/ l'époxydation : A l'origine du processus, une molécule d'oxygène se fixe en alpha de la double liaison :

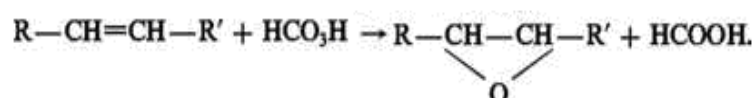


Figure 2.1 : réaction de l'époxydation

Il est connu depuis longtemps que les corps gras exposés à l'air et à la lumière subissent des phénomènes d'oxydation qui provoquent leur rancissement d'où l'autoxydation d'un corps gras est un phénomène purement chimique très complexe mettant en jeu des réactions radicalaires capables de s'auto entretenir et qui ne nécessitent que la présence de l'oxygène atmosphérique (oxygène activé bi radicalaire).

Ils se décomposent par chauffage et répandent une odeur âcre et irritante ainsi la formation de nouveaux composés. L'ensemble des réactions chimiques qui président à la dégradation des corps gras s'appelle autoxydation. Plus les doubles liaisons sont nombreuses, plus la vitesse d'autoxydation est élevée (Gunstone, 1983).

B. Hydrogénation catalytique :

Ce processus est appliqué à grande échelle pour durcir les huiles et les stabiliser par la saturation des doubles liaisons, en vue de leur utilisation en margarinerie en savonnerie, et en industrie pharmaceutique pour la préparation des médicaments à base des huiles hydrogénées ; en particulier pour désodoriser les huiles qui sont très insaturées.

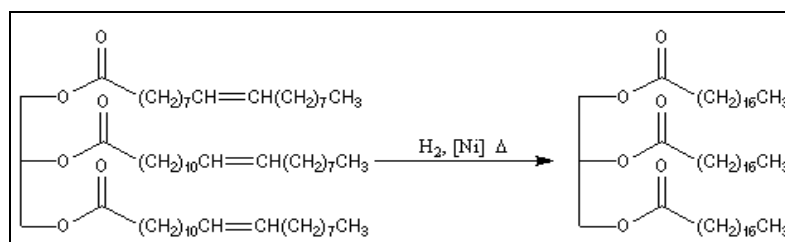


Figure 2.2 : exemple d'une réaction d'hydrogénation d'un triglycéride

2.2.2. Propriétés dues à la fonction ester :

Par action à chaud de l'eau et sous pression, les parties alcools (glycérol) et acide (acides gras) se séparent. C'est l'hydrolyse. La libération des acides gras est progressive et s'accompagne de la formation de glycérides partielles :

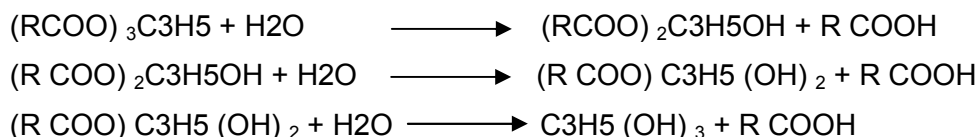


Figure2.3 : réactions d'hydrolyse partielle des esters.

Un résultat analogue est obtenu en traitant le corps gras par de la soude aqueuse, c'est la saponification, les sels de sodium des acides gras constituent le savon.

2.3. HYDROGENATION :

L'hydrogénation des huiles végétales contenant des triglycérides d'acide gras insaturés, est à la base de la préparation de plusieurs produits industriels que ce soit alimentaire, pharmaceutique ou pétrochimique.

Il est possible de transformer des huiles en graisses par hydrogénation de leurs doubles liaisons (ajout d'atomes d'hydrogène), ce qui correspond à une saturation des doubles liaisons.

2.3.1. But de l'hydrogénation

Le procédé a pour but d'élever le point de fusion des huiles et des graisses. Les huiles riches en acide linoléique sont modifiées et rendues plus stables. Ceci permet d'une part de diminuer l'autoxydation, d'autre part d'augmenter fortement la viscosité : celle-ci est fonction du taux d'hydrogénation.

L'hydrogénation permet de durcir un corps gras par saturation des chaînes insaturées d'acides gras qui le composent. Outre des caractéristiques de fusion modifiées, le corps gras hydrogéné présente une meilleure résistance à l'oxydation, ce qui permet notamment de limiter le rancissement. (Beisson, 2005)

2.3.4. Processus de l'hydrogénation :

L'hydrogénation est un processus industriel dans lequel l'huile est chauffée à une haute température (typiquement 260-270°C) sous pression, en présence de l'hydrogène et le nickel ou de tout autre catalyseur métallique.

Une huile végétale partiellement hydrogénée est pratiquement fade et a d'excellentes propriétés de conservation, lui faisant une matière de base idéale pour l'industrie. En particulier, des composants instables tels que l'acide linoléique et linoléique, enclin à l'oxydation et à la rancidité, sont détruits par le processus. A titre d'exemple : La trioléine peut être réduite en tristéarine.

Inconvénients :

Ce procédé présente un problème nutritionnel majeur : l'apparition d'acides gras « Trans » et de composés intermédiaires.

En effet, l'ajout des atomes d'hydrogène sur les doubles liaisons se fait plus ou moins rapidement sur les acides gras insaturés. Ainsi à la fin de l'étape d'hydrogénation, certains ne sont que partiellement hydrogénés. Ce sont les acides gras « trans ».

Ces acides gras sont déconseillés pour la santé, c'est pourquoi les industriels se tournent de plus en plus vers des procédés certes plus coûteux mais empêchant la formation de tels composés (Duranleau, 2005).

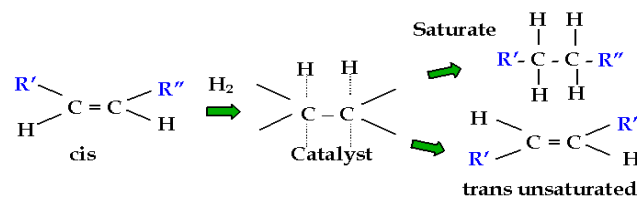


Figure 2.4 : hydrogénation des liaisons insaturées des huiles.

2.4. HUILES HYDROGENEES :

Les huiles hydrogénées sont des huiles, le plus souvent d'origine végétale dans lesquelles les doubles liaisons des acides gras ont été saturées par une hydrogénation catalytique (Le Hir, 2001).

Ces huiles ont subi une hydrogénation catalytique plus poussée en présence de nickel donc se sont des corps solides (huile concrète) utilisés en mélange pour épaissir les huiles liquides, dont le point de fusion varie suivant la nature de l'huile, solubles dans les solvants organiques mais insolubles dans l'eau.

En mélangeant des huiles naturelles et en réglant le degré d'hydrogénation, on obtient des produits cireux ressemblant au beurre de cacao et fondant aux environs de 33 à 37°C. Ils possèdent l'avantage de s'oxyder moins facilement.

2.5. HUILE DE PALME :

L'huile de palme est une huile végétale hydrogénée. Elle est solide ou partiellement solide à la température ambiante vu sa forte composition en acide gras saturé « l'acide palmitique ». Sa couleur varie entre le jaune et le rouge selon sa teneur en caroténoïdes.

Les épis du palmier portent des fruits, ces derniers donnent de l'huile. Avant de sortir l'huile des fruits, on sépare les fruits des épis. L'huile de palme est une huile extraite par pression à chaud de la pulpe des fruits du palmier.

Les fruits du palmier sont composés :

D'une pulpe : la pulpe est jaune et quand on l'écrase, elle donne l'huile de palme.

D'une graine : quand on casse la coque de la graine, on trouve le palmiste (amande).

Quand on écrase le palmiste, il donne l'huile de palmiste qui contient aussi le germe.

2.5.1. La chimie de l'huile de palme :

Comme toutes les huiles, les triglycérides sont les composants majeurs de l'huile de palme. 95% d'huile de palme consiste les mélanges de triglycérides, c'est à dire chaque molécule du glycérol est estérifié avec trois acides gras. Pendant l'extraction du mésocarpe de l'huile, les triglycérides hydrophobes attirent les autres composants pour construire une huile soluble. Ce sont les composants mineurs de l'huile de palme tels que phosphatides, stérols, pigments, tocophérols et les vitamines. Les autres composants dans l'huile de palme sont les mono glycérides, diglycérides et les acides gras libre. (Ravigadevi, 2000)

2.5.2. Propriété de l'huile de palme

La masse molaire de l'huile de palme est $M = 884 \text{ g / mol}$.

La masse volumique de l'huile de palme se trouve entre $900\text{-}920 \text{ kg/m}^3$ ($r = 0,90 \text{ g / mL}$).

La teneur en eau de l'huile de palme est limitée à 500 mg/kg .

L'huile de palme contient en moyenne 47% de l'ester de l'acide palmitique (chaîne en C16).

Les teneurs des différents acides gras exprimées en pourcentage sont données dans le tableau 3 (chapitre 1).

L'huile de palme est classée en fonction de son degré d'acidité, de sa couleur, de sa teneur en eau et en impuretés. Les teneurs en impuretés doivent être inférieures à 2%, l'huile doit être de couleur naturelle et sans mauvaise odeur.

L'huile de palme contient principalement trois types de diglycérides :

C32 {dipalmitinglycérides ou PP}, C34 {palmito-oléine glycéride ou PÔ} et C36 {dioléine glycéride ou OO}. Le DAG majeur est C34 à 54.4%, suivi par 33.0% de C36 et 12.6% C32 (Siew, 1994).

Les composants majeurs de C50 sont des {palmitine, palmitine, oléine : PPO et POP}. Les composants majeurs de C52 sont POO et OOP.

| Acide gras | Position 2(%) | Position 1,3(%) |
|------------|---------------|-----------------|
| C14 :0 | 0,96 | 1,42 |
| C16 :0 | 16,03 | 62,77 |
| C18 :0 | 01,37 | 5,73 |
| C18 :1 | 62,68 | 24,52 |
| C18 :2 | 18,95 | 5,52 |

Tableau 5 : la distribution positionnel des acides gras % dans l'huile de palme (Tan, 1979).

Comme déjà évoqué plus haut, l'huile de palme est composée de nombreux triglycérides.

On a pour n acides gras, il se forme : $N = (n^3 + n^2) / 2$ triglycérides.

L'huile de palme : n=5 acide gras donc N=environ 50 triglycérides.

Composition en triglycéride :

| | Pas de double liaison | une double liaison | Deux doubles liaisons | trois doubles liaisons | quatre doubles liaisons |
|---------------------|--|---|--|--|---------------------------------|
| Triglycérides formé | MPP PMP PPP PPS PSS PSP | MOP MPO POP POS PMO PPO PSO SOS SPO | MLP MOO PLP PLS PPL OSL SPL POO SOO OPO OSO PSL | MLO PLO POL SLO SOL OOO OPL MOL | PLL OLO OOL OLL LOL |
| Total % | 9,57 | 33,68 | 34,12 | 17,16 | 5,47 |

Tableau 6 : composition es triglycérides de l'huile de palme.

M: myristate. P: palmitate. S: stéarate. O : oléate. L : linoléate (Sow, 1979) .

D'une manière générale, à longueur de chaîne égale, un acide gras présentera un caractère plus acide s'il contient des doubles liaisons. En effet, la délocalisation des électrons favorisée par les doubles liaisons, renforcera le caractère acide.

De même, plus la chaîne aliphatique sera courte, plus le degré d'acidité sera marqué. Principalement les acides oléique et linoléique (représentant ± de 30 à 60% de la composition), qui seront responsables du degré d'acidité de l'huile de palme.

Il serait intéressant en génie biogénétique de pouvoir produire des variétés de palmier à huile dont les proportions en acides oléique et linoléique soient beaucoup plus faibles.

Cela permettrait de résoudre les problèmes de la polymérisation et de l'acidité. (Barthélemy, 2004).

Lorsque on chauffe à ébullition dans une casserole, les vapeurs qui s'en dégagent irritent les voies respiratoires. 48,3 % des asthmatiques exposés à ces vapeurs font des signes de l'asthme : toux. Le pH de l'huile à l'état liquide est de 3,50 à 3 minutes d'ébullition c'est à dire pH acide, tandis que celui des vapeurs, plus acide est de 2,60 au bout de 6 minutes d'ébullition. Ces pH ont été mis en évidence par la méthode de pH métrie. (Afané ZE, 1997)

2.5.3. Propriétés physiques et chimiques :

| Aspect | solide jaunâtre à 20°C |
|----------------------------|--|
| Odeur | caractéristique ou neutre |
| Point d'ébullition | > 350°C |
| Point d'inflammation | > 300°C |
| Point de fusion | 35 - 42°C |
| Pression de vapeur à 20 °C | < 1 mbar |
| Indice d'iode | 46 - 60 |
| Indice de saponification | 192- 205 |
| Solubilité | Insoluble dans l'eau ; Soluble dans les solutions lipophiles |
| viscosité | environ 70 mm ² /s (à 20°C) et 40 mm ² /s (à 40°C) |

Tableau 7 : fiche de données de sécurité (selon 91/155/CEE) huile de palme (03/06/2003)

La Polymérisation :

Une huile végétale, contenant des doubles liaisons, est assez fort sensible à ce phénomène de polymérisation. En effet, l'huile de palme à tendance, en présence de l'oxygène comme initiateur, d'additionner ses doubles liaisons et de former de plus longues chaînes hydrocarbonées. Le nombre de doubles liaisons contenues dans l'huile varie fortement suivant sa composition. Celle-ci varie en fonction des variétés de palmiers à huile. On peut classer les différentes huiles végétales en fonction des pourcentages de liaisons saturées, mono insaturés, bi-insaturées et tri-insaturées. L'huile de palme se situe dans la partie favorable au point de vue des liaisons saturées. Elle aura donc une faculté de moins polymériser que la majeure partie des autres huiles. (Barthélemy, 2004)

2.5.4. Les Réactions chimiques :

Hydrolyse :

L'huile de palme constitue 95% de triglycérides. Par conséquent, la chimie d'huile de palme est dominée par les réactions du groupe de l'ester. Les liaisons de l'ester dans triacylglycérols peuvent être hydrolyser et cède des glycérides partiels, des acides gras libres et du glycérol selon à quelle distance la réaction est permise à continuer.

Précisons qu'une huile chimiquement pure n'est pas acide. Elle devient acide lorsque l'ester s'hydrolyse pour régénérer ses constituants de départ.

Saponification

L'hydrolyse alcaline de l'huile de palme, ou la saponification produit un sel du métal alcalin (Savon) et glycérol. C'est la réaction de base dans la fabrication de savon d'huile de palme et la glycérine. L'indice de saponification théorique de huile de palme 192 et 205 (Tan, 2000).

2.5.5. Rôle de l'huile de palme

L'huile de palme est généralement toujours raffinée pour ses applications. Compte tenu de ses caractéristiques, elle est destinée à l'alimentation et l'industrie. Elle entre dans la composition des margarines et de nombreuses graisses végétales ainsi de la synthèse chimique ou enzymatique de nombreux glycérides hémi synthétique à des points de fusion différentes. Elle a des propriétés régénérant grâce à sa teneur en insaponifiables (environ1%).

2.6. UTILISATION INDUSTRIELLE DES HUILES

Le principal débouché de la majorité des huiles et graisses est l'alimentation humaine pour environ 76 % soit 81 millions de tonnes. Le reste se répartit entre l'alimentation animale (6,5 millions de tonnes) et les applications industrielles (19,5 millions de tonnes). L'essentiel des huiles utilisées pour les applications techniques est consommé par l'industrie lipochimique (ou oléo chimique), qui transforme les huiles et graisses en produit industriel. Le reste est majoritairement consommé pour la fabrication des savons.(Pel, 2001).

A l'alimentation :

Les corps gras constituent une source d'énergie : 9 kcal/g ou 38 kJ, soit deux fois plus que les sucres ou les protéines. Ils sont de plus une source de vitamines liposolubles (A.D.E) et d'acides gras dits essentiels, tel l'acide linoléique, que l'homme ne peut synthétiser. Cet acide gras présent dans de nombreuses huiles végétales, justifie l'usage de ces dernières en diététique. De plus, contrairement aux corps gras animaux, les huiles végétales ont un très faible rapport : acides gras saturés / acides gras insaturés, ce qui contribue à limiter l'accroissement du cholestérol sanguin.

Ce rapport tend à être maintenu dans les margarines riches en acides gras insaturés. La margarine, dont l'invention date de 1869, est due à un Français, Henri Mège-Mouriès. C'est une émulsion eau (16%) dans huile, obtenue par barattage à température contrôlée, en présence de mono glycéride comme émulsifiant. La phase aqueuse contient du lait écrémé, de l'amidon et du sel. La phase grasse est judicieusement choisie de façon à donner au produit fini plasticité, propriétés organoleptiques et qualité diététique attendue. En général, on utilise un mélange d'huiles végétales et de graisses hydrogénées.

A l'industrie :

Les corps gras et dérivés ont des qualités spécifiques intéressantes pour l'industrie :

*L'usage le plus ancien est la fabrication du savon, longtemps pratiquée en cuve par les « maîtres savonniers ». Le savon a fait place aux détergents pétrochimiques. Certains détergents sont cependant encore fabriqués à partir des corps gras en raison de leur biodégradabilité : sulfates d'alcools gras, éthers sulfates, esters alpha sulfonates, dérivés des amines et ammoniums quaternaires.

*Dans le domaine des produits de revêtement, les dérivés des corps gras tiennent encore leur place avec les peintures à l'huile, les résines alkyles et les dimères.

*une propriété est due à la présence des acides linoléique et linoléique ce qu'on appelle huiles siccatives, c'est-à-dire qu'elles sont capables de sécher à l'air lorsqu'elles sont déposée en couche mince, d'où son emploi dans l'industrie des peintures et vernis.

*En lubrification, les dérivés de l'huile de ricin, les sels de métaux lourds et divers esters de diacides ont toujours leurs usages particuliers.

*Dans les matières plastiques, les dérivés de corps gras sont surtout utilisés comme plastifiants stabilisants (soja époxydé, esters de diacides).

*De nombreux autres domaines font appel aux corps gras et à leurs dérivés. Produits respectant l'environnement, indéfiniment renouvelables et en constante mutation, les corps gras ne peuvent connaître qu'un plus grand développement à l'avenir. (Swern, 1982)

*La structure des dérivés constitués d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe, qui conditionne leur comportement à l'interface eau -huile

*Les glycérides sont utilisées dans la fabrication des cosmétiques tels que des rouges à lèvres, les fonds de teint, les dentifrices, les fards, les crèmes contre les taches de rousseur, les masques faciaux crème, des lotions et des produits pigmentés tels que les agents de texture et les émoullients. (Perrin, 1999)

*les huiles utilisée comme excipients sont nécessaires pour donner au médicament une forme utilisable, assurer sa conservation, lui donner un arôme ou une couleur.

*A partir de ces huiles végétales on peut synthétiser d'autres excipients qui sont les glycérides hémi synthétiques d'ou représentent notre bute de recherche.

*Un haut contenu énergétique qui permet de comprendre leur utilisation actuelle comme carburant dans les moteurs

Le biodiesel

L'obtention de biodiesel à partir d'une huile végétale est une nouvelle application qui se développe rapidement et qui est actuellement soumise à divers tests dans plusieurs pays.

Les huiles végétales sont une alternative prometteuse à combustible diesel parce qu'ils sont renouvelables dans la nature et peuvent être produit localement et de l'environnement amical aussi. (Ramadhas, 2004).

Le biodiesel est un carburant de remplacement à base d'ester méthylique ou éthylique produit à partir de multiples sources lipidiques renouvelables (graisses et huiles) en vue d'une utilisation dans tous les types de moteurs diesels. (Mélania, 2005)

Obtention du biodiesel :

Le procédé de traitement des huiles végétales pour une application comme biodiesel se base sur un ensemble de réactions chimiques.

Le processus chimique à mettre en place pour l'application des huiles végétales comme biodiesel est la transestérification, qui consiste à transformer, via un catalyseur et un alcool (méthanol) l'huile ou la graisse, ce qui libère les esters méthyliques des acides gras et la glycérine. Le processus transestérification consiste en une séquence de trois réactions réversibles consécutives. La première conversion est d'un triglycéride à un diglycéride, suivi par la conversion de diglycérides à mono glycérides. (Milford, 1999).

La réaction se produit en milieu alcalin et à basse température, entre 20 et 50 °C. Les procédés présentant ces caractéristiques peuvent être effectués en continu ou en discontinu les catalyseurs alcalins pouvant être utilisés sont l'hydroxyde sodique, potassique ou le méthylène sodique. La réaction chimique globale est la suivante :

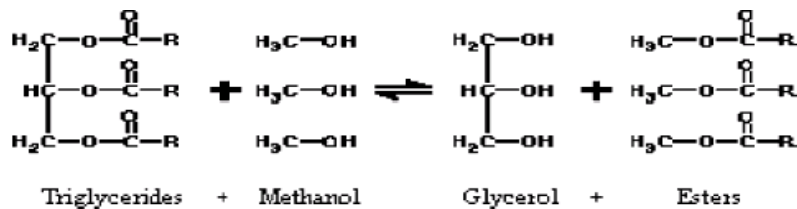


Figure2.5 : alcoolse des triglycérides

La réaction qui en résulte peut être divisée en trois phases :

Les triglycérides qui forment les acides constituants des huiles se transforment en esters méthyliques (biodiesel), et on obtient comme sous produits un mélange de glycérides.

Une fois le biodiesel et le glycéride séparée par décantation, on extrait le méthanol résiduel présent dans les deux éléments via un traitement à la vapeur.

La dernière étape consiste à séparer un déchet insoluble de biodiesel via filtration, afin d'obtenir un produit propre et homogène.

2.7. UTILISATION DES HUILES DANS LA PRODUCTION DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES :

Les huiles hydrogénées obtenues par un phénomène d'hydrogénation d'huile végétale nommé « glycérides héli synthétiques » sont utilisées notamment comme excipients pour suppositoires. Elles ont l'avantage de bien se conserver.

CHAPITRE 3 : DIFFERENTES VOIS DE SYNTHESE DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES

3.1. LES GLYCERIDES NATURELS :

Les glycérides peuvent être solides (graisses) ou liquides (huiles) à la température ambiante. Leur état dépend de leur composition en acides gras.

Les glycérides constituent une catégorie importante de composés soient les esters du glycérol. A l'heure actuelle, ils sont généralement produits de façon synthétique. Cependant, on les retrouve également dans le germe de blé sous forme de mono, di et triglycérides.

La différence entre les glycérides provient essentiellement de l'acide qui entre dans leur composition : l'acide palmitique donne de la palmitine, l'acide stéarique donne de la stéarine et l'acide oléique donne de l'oléine.

Les groupements hydroxyles du glycérol peuvent réagir avec le groupement acide des acides gras pour former une liaison ester. A un glycérol, peut donc se fixer de un à trois acides gras de formule $C_nH_{2n}O_2$.

Les molécules obtenues sont donc nommées en conséquence : mono glycérides, di glycérides et triglycérides.

Dans le cas des di- et triglycérides on dira qu'ils sont homogènes s'ils contiennent uniquement un acide gras c'est-à-dire ($R_1=R_2=R_3$) et hétérogène s'ils contiennent plusieurs acides gras c'est-à-dire ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$).

Structures générales des glycérides :

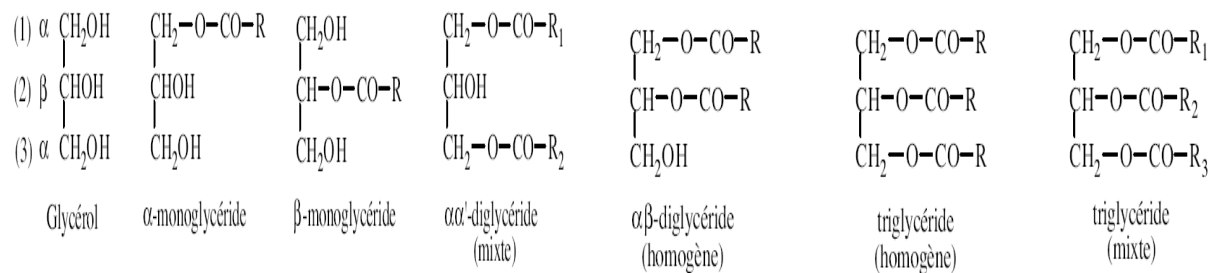


Figure 3.1 : schéma général représente les différentes structures des glycérides.

3.2. GLYCERIDES DERIVES DES GLYCERIDES NATURELLES :

A partir des huiles végétales tel que l'huile de palme, de palmiste et de coton par exemple, on obtient des glycérides aux propriétés nouvelles et très utilisés comme excipients selon la figure suivante :

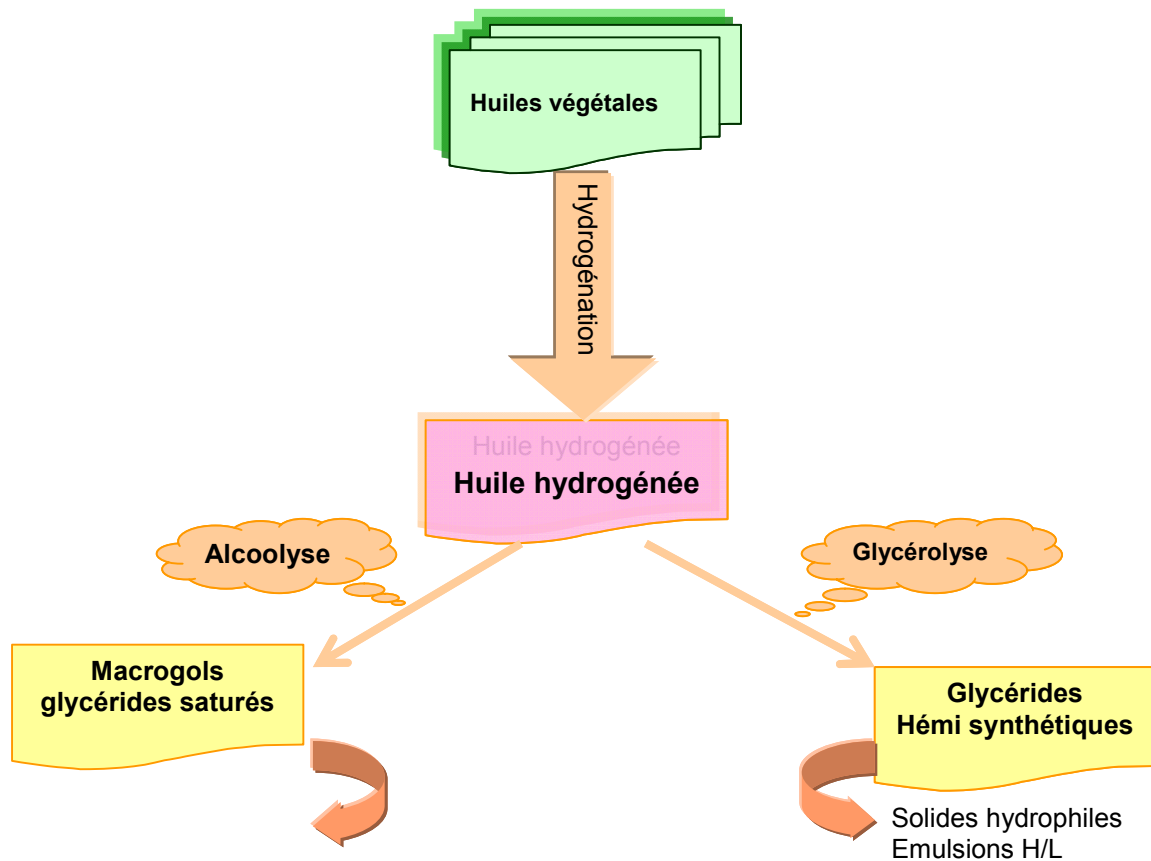


Figure 3.2 : schéma simplifier représente les étapes nécessaire pour effectuer la synthèse des glycérides héli synthétiques (le Hir, 2001).

3.3. LES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES «ADEPS SOLIDUS» :

Définition :

Les glycérides héli synthétiques sont des mélanges de triglycérides, de diglycérides et de mono glycérides, obtenus soit par estérification d'acides gras naturels avec du glycérol, soit par interestérification de corps gras naturels (pharmacopée européenne).

Ces derniers sont de bons émulsionnants H/L (hydrophilie/lipophilie). Les monoglycérides et les diglycérides confèrent aux glycérides héli synthétiques une certaine hydrophilie. Ce sont des huiles hydrophiles (Le Hir, 1973).

Les matières premières utilisées dans la fabrication du produit sont d'origine exclusivement végétale.

Leurs applications comme excipient pour suppositoires à cadence de production élevée pour principes actifs sensibles aux hydroxyles et abaissant le point de fusion.

3.3.1 Caractère :

Les glycérides hémi synthétiques sont des solides cireux, de couleur blanche ou sensiblement blanche, pratiquement inodores et insolubles dans l'eau mais peu solubles dans l'éthanol. Chauffés à 50°C, les glycérides hémi synthétiques solides fondent en donnant un liquide incolore ou faiblement jaunâtre. (Pharmacopée européenne 5.0)

Chaque type de glycérides hémi synthétiques est caractérisé par son point de fusion, son indice d'hydroxyle et son indice de saponification.

Le point de fusion doit être compris entre 30 et 45°C et ne doit pas s'écarter de plus de 2°C de valeur nominale.

Ils sont très utilisés comme excipients pour suppositoires, ovules vaginaux. Leur hydrophilie, en particulier, est un avantage très important par rapport au beurre de cacao. (Le Hir, 2001)

3.3.2. Propriétés physico-chimiques de quelques glycérides hémi synthétiques industrielles :

3.3.2.1. Principaux propriétés physico chimiques :

La pharmacopée européenne à donner les normes suivantes de quelques glycérides hémi synthétiques :

| | Produit | Indice d'acide mg KOH/g | Indice d'hydroxyle mg KOH/g | Indice d'iode gl2/100g | point de fusion (°C) | Indice de saponification mg KOH/g |
|------------|------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|---|
| WITEPSOL | H15 | ≤0.2 | 5–15 | ≤3 | 33.5–35.5 | 230–245 |
| | H35 | ≤0.2 | ≤3 | ≤3 | 33.5–35.5 | 240–250 |
| | H37 | ≤0.2 | ≤3 | ≤3 | 36–38 | 225–245 |
| | E75 | ≤1.3 | 5–15 | ≤3 | 37–39 | 220–230 |
| GATTEFOSSE | BCM | < 0,20 | < 10 | < 2 | 35,5-37,5 | 224 à 246 |
| | NCX | < 0,50 | 20 à 30 | < 3 | 38,0-41,0 | 214 à 236 |
| | WL 3264 | < 0,50 | 40-60 | < 3 | 32-35 | 215-235 |
| | WL2944 | < 0,50 | 50-70 | < 8 | 32,5-35,5 | 215-235 |

3.3.2.2. Différents types de glycérides :

LES MONO GLYCERIDES :

Un mono glycéride, ou le monoacylglycérol a seulement un radical d'acide gras par molécule de glycérol. Un ester du glycérol dans lequel seulement un groupe de l'hydroxyle a été estérifiée avec un acide gras. L'acide gras peut être attaché au carbone 1 ou 2 de la molécule du glycérol.

Ceux-ci existent dans deux formes selon que c'est l'hydroxyle primaire (α ou α') ou l'hydroxyle secondaire (β) qui sont acétylés. Il s'agit respectivement d'un β -mono glycéride (figure3.4) ou d'un α -monoglycéride (figure.3.5) (Scrimgeour, 2005)

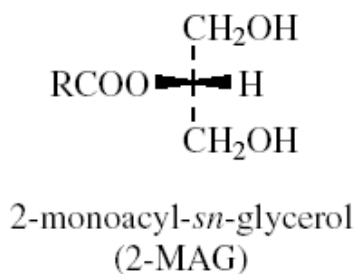


Figure 3.4 : β - monoglycéride

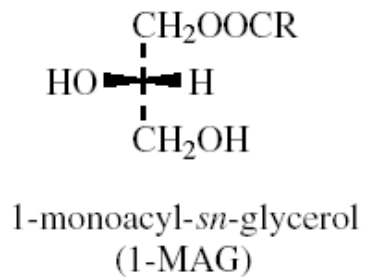
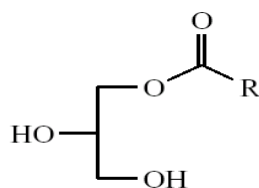
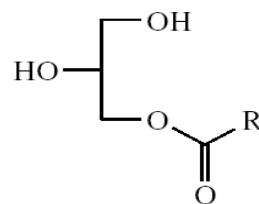


Figure 3.5 : α -monoglycéride

L'ester asymétrique est chiral, Il y a deux énantiomères selon que le groupe de l'acyle est dans le sn-1 c'est à dire la position α ou sn-3 c'est à dire la position α' le préfixe **sn** indique le numéro de carbone stéréospécifique dénote un énantiomère particulier, donc l'isomère α -monoglycéride expose dans plusieurs formes cristallines (Gunstone, 2000), c'est à dire qu'ils sont des polymorphiques.



Isomère 1 : α mono glycéride



isomère2 : α' mono glycéride

Figure 3.6 : les différents isomères de α mono glycéride.

L'isomère β - monoglycéride existe dans une seule forme cristalline. (Hasenheuttl, 1999)

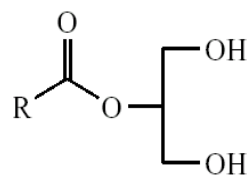


Figure 3.7 : isomère β - monoglycéride

Quelques points de fusion des isomères de monoacylglycerols sont les suivants :

| monoglycéride | Point de fusion°C | |
|----------------|--------------------------------------|-----------------|
| | α ou α' mono glycéride | B monoglycéride |
| mono laurine | 63 | 51 |
| monomyristine | 70 | 60 |
| mono palmitine | 77 | 69 |
| mono stéarine | 77 | 74 |
| mono oléine | 35 | 26 |
| mono linoléine | 14 | 9 |

Tableau 8 : points de fusion de quelques isomères des monoglycérides. (Krog, 1997).

Les monoglycérides sont des molécules avec des parties hydrophiles et hydrophobes. Ce sont des agents tensioactifs non ioniques.

LES DIGLYCERIDES :

Un diglycéride, ou diacylglycérol (DAG), a deux radicaux d'acide gras et existe sous la forme 1.2 et la forme 1.3 selon la façon dont les acides gras sont attachés à la molécule de glycérol. Les figures (3.8) et (3.9) représentent les deux types de diglycérides (Scrimgeour, 2005). Si les deux acides gras sont identiques ($R_1 = R_2$), c'est un diglycéride homogène. Dans le cas contraire, il s'agit d'un diglycéride hétérogène.

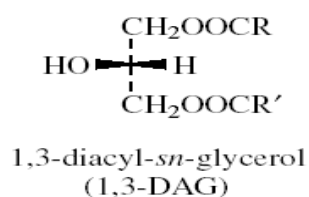


Figure 3.8 : α , α' - diglycéride

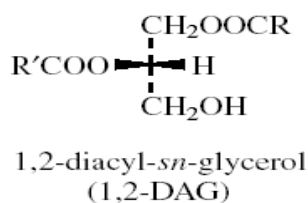


Figure 3.9 : α , β - diglycéride

Les composés du sn-1,2 et sn-2,3 sont des isomères énantiomères (α,β -diglycérade).

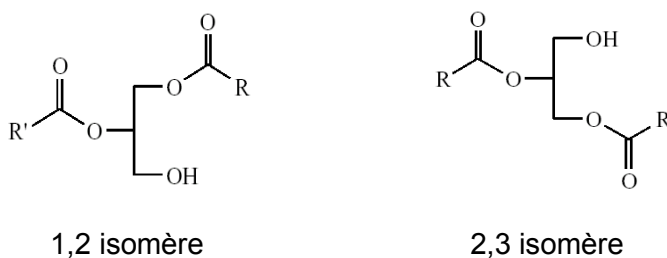


Figure 3.10 : les différents isomères de α,β -diglycérade.

Le composé sn-1,3 (α, α' - diacylglycérade) est un autre isomère. Les isomères 1,2 et (2,3) aisément inter convert avec le composé 1,3 qui est l'isomère le plus stable. (Bittman, 1999)

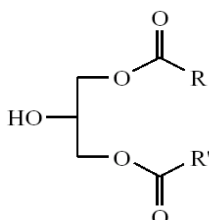


Figure 3.11 : isomère 1,3 diglycérade

Les points de fusion de quelque diglycérades (Bittman, 1999) sont donnés :

| Acide gras | isomère1, 2 | isomère1, 3 |
|------------|-------------|-------------|
| Caprique | - | 44°C |
| Laurique | 20, 39°C, | 58°C |
| Myristique | 54, 59°C, | 67°C |
| Palmitique | 50, 66°C, | 73°C |
| Stéarique | 59, 71°C, | 81°C |
| Oléique | - | 27°C |

Tableau 9 : points de fusion de quelques isomères de diglycérade.

LES TRIGLYCERIDES :

Un triglycérade aussi appelé triacylglycérade est constitué d'une molécule de glycérade estérifié par trois molécules d'acides gras semblables ou différents. Les triglycérades se présentent de (95 à 98%) dans les lipides. Si les acides gras sont identiques, il s'agit d'un

triglycéride homogène, sinon, c'est un triglycéride hétérogène. Les triglycérides peuvent être saturés, mono insaturés ou poly insaturés.

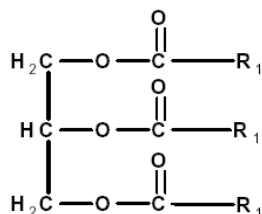


Figure 3.12 : triglycéride homogène « simple ».

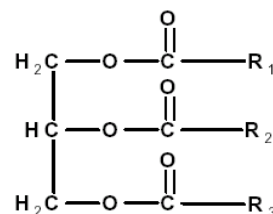
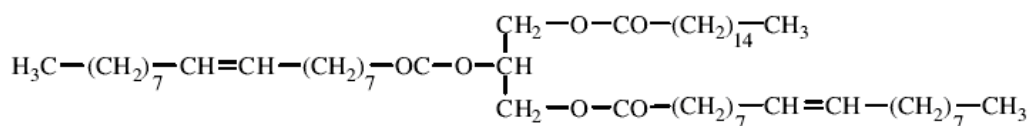
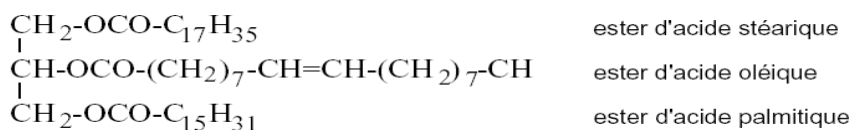


Figure 3.13 : triglycéride

hétérogène « mixte ».



1-palmityl-2,3-dioléyl-*sn*-glycérol



2-oléo-palmito-stéarine.

Figure 3.14 : exemples de triglycérides

La grande majorité des triglycérides naturels contiennent les cinq acides gras les plus courants en proportion diverses : l'acide palmitique C16:0 et les quatre acides en C18 c'est à dire l'acide stéarique C18:0 l'acide oléique C18:1, l'acide linoléique C18:2, l'acide linoléique C18:3 (Salager, 2002).

Les triglycérides se produisent largement dans les plantes et les animaux dans les organes de stockage (graisses de dépôt, etc). Ils sont connus communément comme graisses et huiles selon qu'ils sont solides ou liquides à température ambiante. Ils fournissent une source effective d'énergie (9 kcal/g) et aussi servent comme isolants et protecteurs. Les composés solides montrent une forme cristalline polymorphe parce qu'ils existent dans plusieurs formes à des points de fusion différents.

Quelques triacylglycérols homogènes avec seulement un genre d'acide gras ayant des points de fusion plus élevés : (Bittman, 1999).

| triglycéride | Point de fusion |
|----------------|-----------------|
| trimyristine | 56°C |
| tri palmitine | 66°C |
| tristéarine | 73°C |
| tri arachidine | 78°C |
| trioléine | 5°C |

Tableau 10 : point de fusion de quelque triglycéride homogène.

3.4. HYDROLYSE DES HUILES (TRIGLYCERIDES) :

L'hydrolyse des glycérides donne naissance à un mélange de glycérol et d'acides gras, de mono et de diglycérides dont les propriétés tensioactives sont intéressantes en pharmacie galénique.

Les huiles constituent 95-98% de triglycérides. Par conséquent, la chimie des huiles est dominée par les réactions du groupement ester. Les liaisons de l'ester dans les triglycérides peuvent être hydrolysés donc cèdent des glycérides partiels, des acides gras libres et des glycérol selon à quelle distance la réaction est autorisée à continuer. (Ravigadevi, 2000)

Alors cette réaction soit traitée par étapes, à partir des triglycérides pour obtenir des diglycérides, des monoglycérides ou glycérol. À chaque étape, il y a libération des acides gras. (Ackelsberg, 1958)

Si l'hydrolyse est complète, on obtient du glycérol et les différents acides gras. (Sonntag .1988)

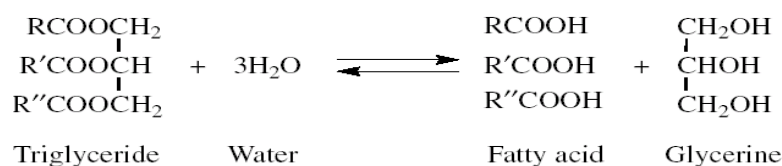


Figure 3.15 : réaction d'hydrolyse d'une huile végétale.

Si l'hydrolyse est incomplète, on obtient toutes les molécules possibles par hydrolyse d'une ou plusieurs liaisons ester sur chaque glycéride (Scrimgeour, 2005).

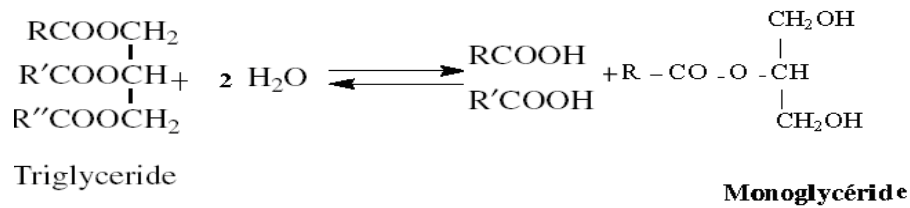


Figure 3.16 : réaction d'une hydrolyse partielle d'une huile végétale.

L'hydrolyse peut être catalysée par des catalyseurs chimiques (acides ou bases) ou catalyseurs enzymatiques (lipases).

3.4.1. Hydrolyse chimique :

L'hydrolyse alcaline est exécutée avec seulement un excès léger d'alcali, typiquement 1M hydroxyde du potassium dans 95% éthanol. (Christie, 2002)

La production industrielle des acides gras est la réaction directe entre l'eau et graisses à une température de 250°C et une pression de 2–6 MPa (20-60 bar). Sous ces conditions, l'eau est modérément soluble dans la phase huileuse, et l'hydrolyse du triglycéride continue sans l'aide d'un catalyseur.

3.4.2. L'hydrolyse enzymatique :

L'hydrolyse enzymatique est un processus industriels important conduit à l'obtention des produits, glycéride partiels (mono et diglycéride), acide gras et glycérol qui sont des matières de base pour une grande gamme d'applications. L'hydrolyse enzymatique est provoquée par la lipase, une enzyme du suc pancréatique, qui hydrolyse les triglycérides en mono glycérides + 2 acides gras (Chong, 1993).

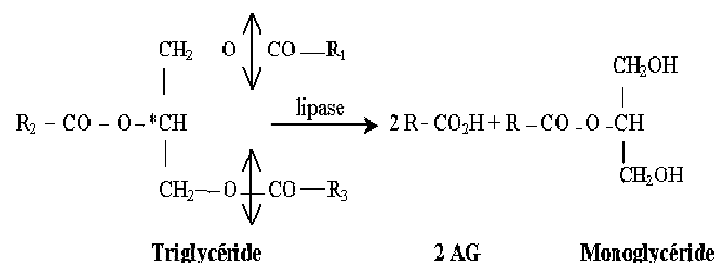


Figure 3.17 : réaction d'une hydrolyse enzymatique.

But de l'hydrolyse :

Ce processus est commercialement important parce que les acides gras sont employés pour la production du savon, les détergents synthétiques (Noor, 2002), les émulseurs et les produits oléo chimiques.

Ainsi ils sont utilisés comme une réserve de l'alimentation pour la production des produits oléo chimique tel que : les esters gras, alcools gras,... Qui sont utilisés comme lubrifiants, les produits de beauté, et plusieurs autres produits. (Reinish, 1956; Swern, 1979).

Les glycérides partiels et le glycérol sont utilisés en cosmétologie et en pharmacie.

3.5. L'ESTERIFICATION :

L'estérification est une transformation capitale en chimie organique, c'est à dire la transformation d'une fonction acide carboxylique ou d'un dérivé d'acide carboxylique en un ester.

La réaction d'estérification est généralement catalysée. En l'absence de catalyseur, la réaction est lente. De plus, il existe un équilibre entre les réactifs et les produits finaux : ceci oblige à éliminer l'un des produits de réaction (généralement l'eau) ou à introduire un des réactifs en excès afin d'obtenir un rendement acceptable.

Cette réaction est décrite par le schéma suivant :

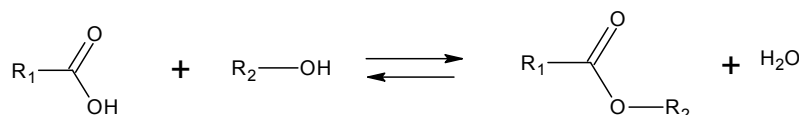


Figure 3.18 : réaction d'estérification.

Elle est peut être catalysée par les acides ou les bases (Christie, 1993)

Les schémas réactionnels qui suivent montrent la synthèse d'un mono, di et d'un triglycéride par estérification :

Synthèse d'une mono glycéride : estérification de glycérol par un acide gras :

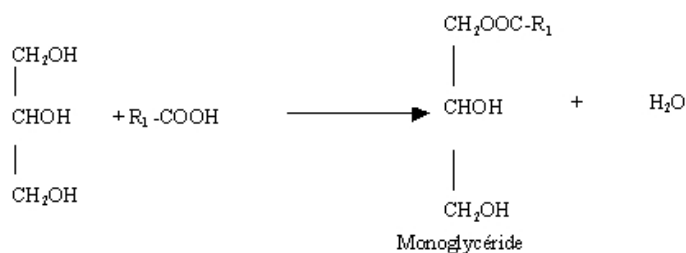


Figure 3.19 : synthèse d'une mono glycéride.

Synthèse de diglycérides : estérification de glycérol avec deux acides gras ou d'un mono glycéride par un acide gras :

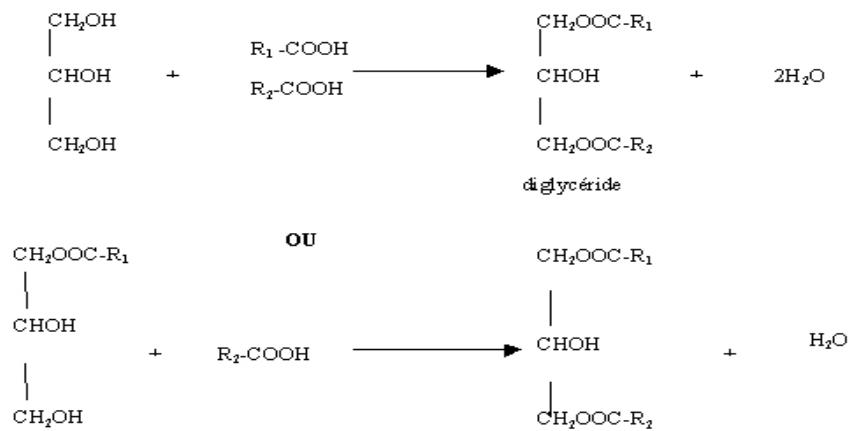


Figure 3.20 : synthèse de di glycéride.

Synthèse de triglycérides : estérification de glycérol avec trois acides gras ou d'un diglycérider par un acide gras :

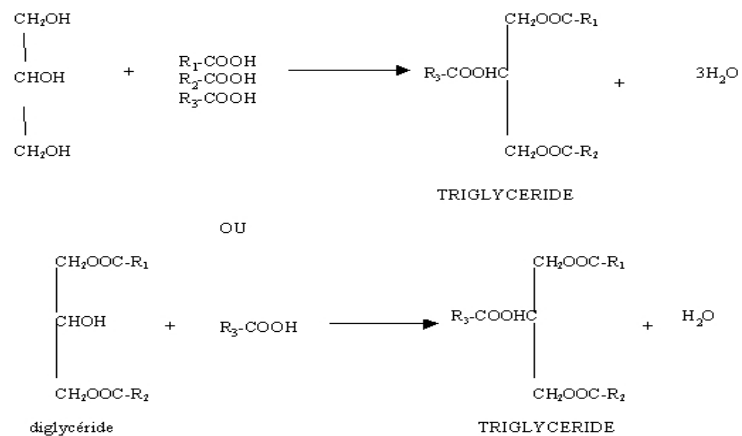


Figure 3.21 : synthèse de triglycéride.

3.7. ETUDE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION :

3.7.1. Définition :

La transestérification est le processus qui consiste en l'échange d'un alkoxy (RO) d'un composé ester par un alcool. Ces réactions sont souvent catalysées par l'addition d'un acide ou d'une base.

Les produits de transestérification sont généralement obtenus en chauffant l'huile végétale choisie avec du glycérol. Ceci peut être effectué à température élevée en présence d'un catalyseur approprié, sous une atmosphère inerte et avec une agitation continue. En plus des composants mono, di et de triglycéride, les produits de transestérification comportent également des quantités mineures de glycérol libre.

3.7.2. But de la réaction de transestérification :

La décomposition thermique d'une huile, conduit à la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme excipients pour certains médicament ; l'étude conduit en même temps à :

- ↳ l'élimination totale de la glycérine.
- ↳ la diminution du point d'ébullition de l'huile et la réduction de leur viscosité (Jaturong, 2006)
- ↳ l'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique.
- ↳ l'utilisation des sous produits dans l'industrie du savon et des détergents.
- ↳ l'augmentation du point de fusion des produits synthétisés.

La réaction de transestérification permet de raffiner l'huile puisque la plus grande partie des phospholipides et des acides gras libres seront éliminés. L'acide gras libre disparaît complètement avec les catalyseurs basiques. En catalyse acide, l'ester reste encore acide, ce qui risque de poser des problèmes. Lors de la réaction, il se forme de mono et diglycérides.

3.7.3. Les différents types de la réactions de la transestérification :

Le terme transestérification sous entend trois réactions distinctes (Sébastien Bancquart, 2002)

3.7.3.1. L'interestérification :

Tous les triglycérides naturels présentent une distribution particulière des acides gras sur le glycérol estérifié. L'interestérification est une réaction échangeant des acides gras sur la colonne vertébrale du glycérol d'un triglycéride. (Scrimgeour. 2005).

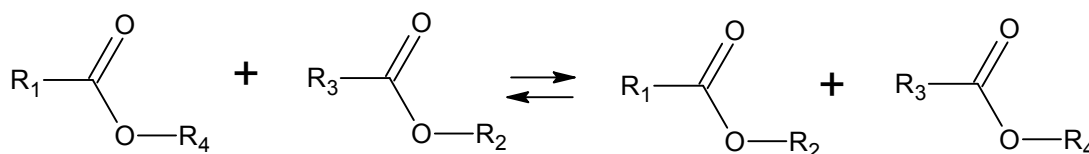
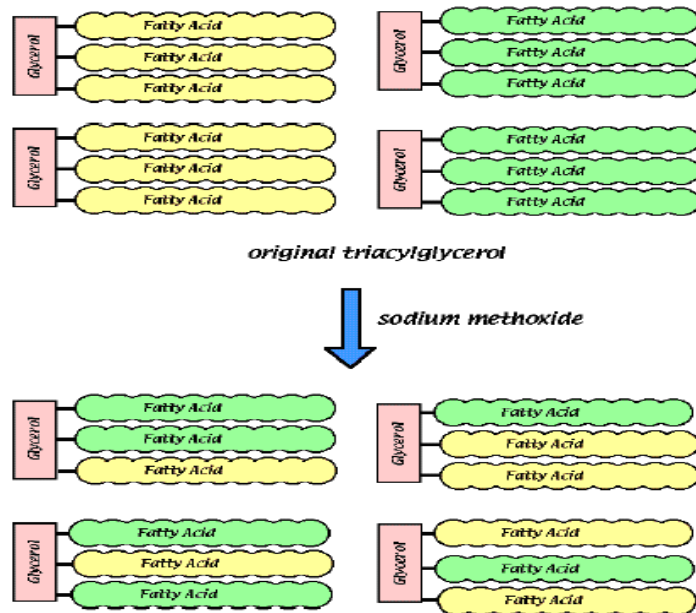


Figure 3.22 : Réaction d'interesterification entre deux esters ou

Donc elle consiste à modifier la structure glycéridique par réarrangement moléculaire des acides gras sur le glycérol. Ceci entraîne des modifications importantes du comportement à la fusion d'un corps gras sans modifier la nature de ses acides gras, seule leur « distribution » sur le glycérol étant changée. L'huile doit être raffinée avec soin et doit être séchée avant d'ajouter le catalyseur.

On refroidit, le mélange de la réaction de la phase saturé se cristallise. Le reste de la phase liquide est randomisé par une réaction supplémentaire à haute fonte. les produits continuent à cristalliser, en menant finalement à un solide.

Soient par exemple deux triglycérides différents, celle de couleur jaune est la tri oléine, et de couleur verte est la tri stéarine, c'est-à-dire respectivement les esters des acides oléique et stéarique du glycérol, on peut écrire :



Triglycéride avec une distribution aléatoire des acides gras.

Figure 3.23 : les différentes réactions de l'interesterification.

Avantages :

L'interesterification devient une technique de transformation de plus en plus importante qui a pour but de modifier le comportement de la fusion d'une huile ou d'une graisse sans modifier la composition des acides gras. Souvent, le point de fusion s'élève.

Par exemple : L'huile de soja : le point de fusion passe de -7°C à 6°C

L'huile de palme : le point de fusion passe de $+40^{\circ}\text{C}$ à $+47^{\circ}\text{C}$.

L'huile de coprah : le point de fusion passe de $+26^{\circ}\text{C}$ à $+28^{\circ}\text{C}$.

Les graisses liquides peuvent être durcies par le processus d'interesterification avec les graisses complètement saturées.

Le terme interesterification désigne habituellement la production d'esters en présence d'un catalyseur alcalin ou enzyme. Le catalyseur alcalin est habituellement un métal alcalin (0.2–0.3%) et la réaction est effectuée généralement à $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ sur une demi-heure. Utilisant des huiles et graisses (c'est à dire mélanges de triglycérides) l'interesterification mène à la randomisation des groupes alkyle.

3.7.3.2. L'acidolyse :

Cette réaction peut être catalysé par un acide ou un enzyme, elle est utilisée pour modifier la composition du triglycéride. L'acidolyse d'une huile qui contient seulement C16 et C18 acides gras avec les huiles riche en acide laurique (par exemple, huile de palmiste) résulte un triglycéride enrichi par les acides gras de moyenne chaîne (Scrimgeour, 2005).

La formation d'esters à travers la réaction d'acidolyse, tel qu'un triglycéride avec un acide gras et en présence d'un catalyseur acide ou enzyme. Les résultats de la réaction sont les échanges des groupes de l'acyle. Par exemple c'est possible dans ce chemin à introduisez de l'acide laurique dans des graisses naturelles qui contiennent des acide gras C16 et C18 enchaîne et a faites des esters du vinyle de longue chaîne d'acide gras et acétate du vinyle. Un exemple d'un processus enzymatique implique la production de stéarine oléine stéarine StOSt (un composant de chocolat) d'huile du tournesol de haute proportion en acide oléique (riche dans trioléine) et d'acide stéarique sous l'influence d'une lipase. (Gunstone, 2000)

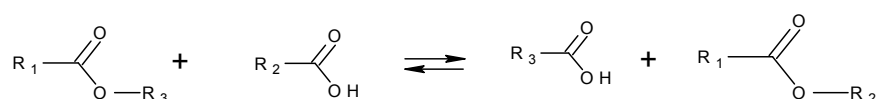


Figure 3.24 : Réaction entre un acide et un ester ou acidolyse.

3.7.3.3. Alcoolyse :

L'alcoolyse est le déplacement d'un ester par un alcool pour obtenir un autre ester, le processus est semblable à l'hydrolyse, mais un alcool est employé au lieu d'eau. Les alcools convenables incluent le : propanole, butanole, éthanol et méthanol sont fréquemment utilisé, surtout méthanol à cause de son coût bas et son avantage physique et chimique (Clark, 1984). Ce processus a été utilisé largement pour réduire la viscosité des triglycérides.

Ce type de réaction est effectuée pour la fabrication des esters de méthyle (connu comme BIODIESEL combustible) qui est un produit industriel issu de la méthanolyse d'huiles végétales

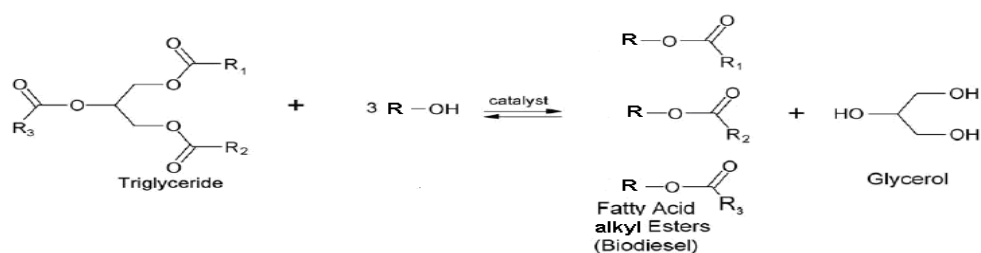


Figure 3.25 : méthanolyse des huiles

L'alcoolyse d'un triglycéride (huile) par un alcool et en présence des catalyseurs chimiques tel que les acides (acide sulfurique, chlorure de l'hydrogène, trifluorure du bore) ou alcalin (méthoxide du sodium) ou des catalyseurs enzymatique appropriées est utilisé pour préparer des esters alkylique. (Christie, 2002). Avec les catalyseurs alcalins qui donnent des réactions plus rapides.

A. Processus catalysé par un acide :

Le procédé de transestérification est catalysé par des acides, en donnant un électron au groupe alkoxy de préférence par un acide sulfonique HSO₂OH (Stern, 1990) et l'acide sulfurique H₂SO₄ (Freedman, 1986)

Ces catalyseurs sont très réactifs et donnent des rendements très élevés en esters alkylés mais les réactions sont lentes, exigeant des températures élevées, au dessus de 100°C et plus de 3 h pour atteindre une conversion complète. (Freedman, 1984).

Le mécanisme de la transestérification des huiles végétales catalysée par un acide est décrit dans l'arrangement ci-dessous :

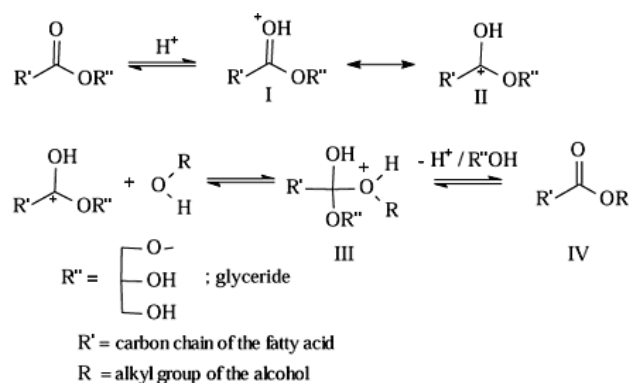


Figure 3.26 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une mono glycéride catalysée par un acide.

Une mono glycéride peut être transformé en di et en triglycéride (Stoffel, 1959). La protonation par H⁺ du groupe carbonyle C=O de l'ester mène à un carbocation II qui, après une attaque nucléophile de l'alcool, produit l'intermédiaire tétraédrique III, qui élimine le glycérol pour former le nouvel ester IV et pour régénérer le catalyseur H⁺.

Selon ce mécanisme, des acides carboxyliques peuvent être constitués par la réaction du carbocation II avec de l'eau dans le mélange de la réaction. Ceci suggère qu'une transestérification catalysée par un acide devrait être effectuée en l'absence d'eau, afin d'éviter la formation concurrentielle des acides carboxyliques qui réduisent les rendements d'esters alkylés (Schuchardt, 1997).

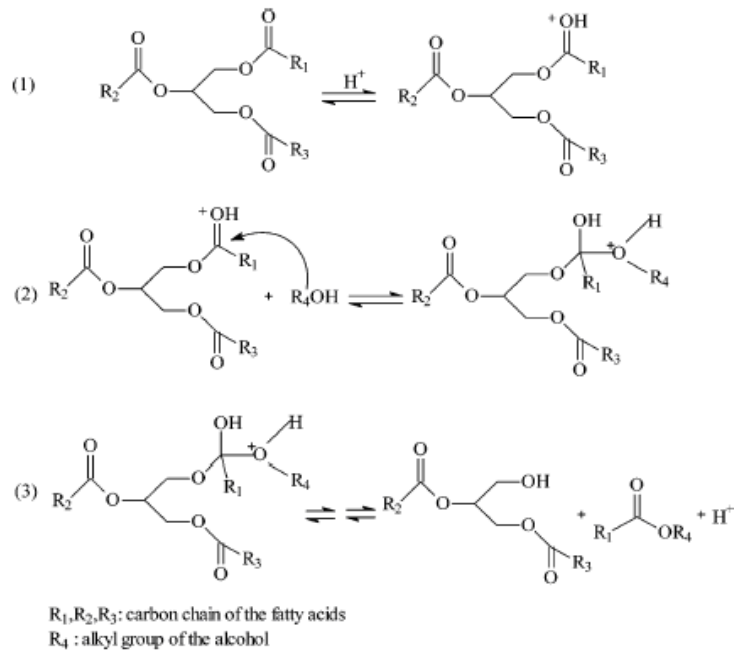


Figure 3.27 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par un acide.

Un triglycéride peut être transformé en di et en mono glycéride. La protonation par H^+ du groupe carbonyle $C=O$ de l'ester mène à un carbocation(1), qui après une attaque nucléophile de l'alcool, produit l'intermédiaire tétraédrique (2) qui élimine l'ester méthylique pour former le nouvel ester, et pour régénérer le catalyseur H^+ .

B. Processus catalysé par une base :

La transestérification d'huiles végétales catalysée par une base en enlevant un électron de l'alcool, procède plus rapidement que la réaction catalysée par un acide. Pour cette raison, mais aussi du fait que les catalyseurs alcalins tels que les métaux alcalins alkoxydes (Freedman, 1984) et hydroxydes ou bien le sodium ou le carbonate potassium, (Graille, 1987) sont moins corrosifs que les composés acides.

Le mécanisme de la transestérification d'huiles végétales catalysée par une base est montré dans l'arrangement suivant :

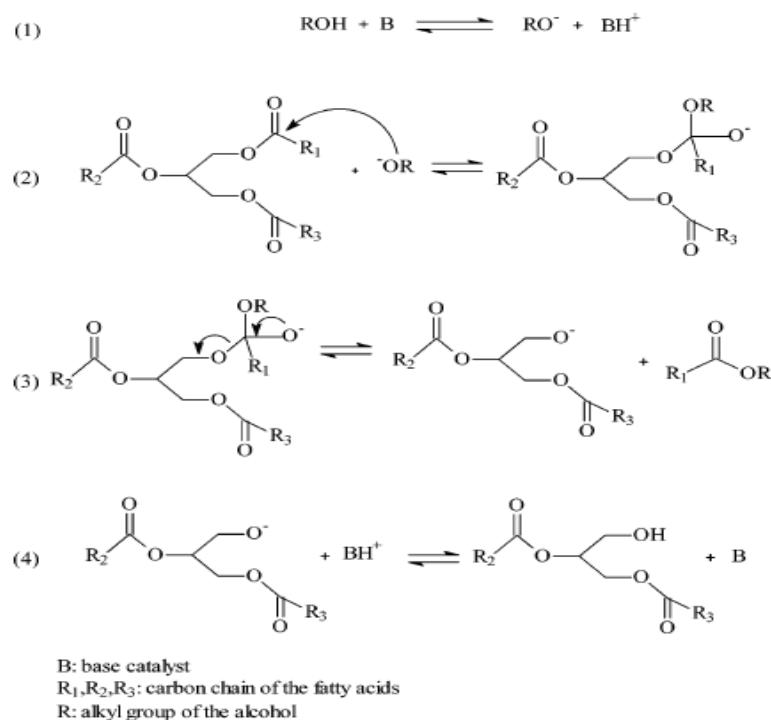


Figure 3.28 : mécanisme réactionnel de la transestérification d'une huile végétale catalysée par une base.

La première étape (1) est la réaction de la base avec de l'alcool, produisant un alkoxyde et un catalyseur protoné. L'attaque nucléophile de l'alkoxyde sur le groupe carbonyle du triglycéride produit un intermédiaire tétraédrique (2) (Taft, 1991) résultant en la formation l'ester alkylique et de l'anion du diglycéride correspondant (3). Le catalyseur est ensuite déprotoné, régénérant de ce fait l'espèce active (4), qui peut maintenant réagir avec une deuxième molécule de l'alcool, commençant un autre cycle catalytique. Les diglycérides et les mono glycérides sont convertis par le même mécanisme en un mélange d'esters alkyliques et glycérol.

Les alkoxydes alcalins en métal (comme le NaOH pour la méthanolyse) sont les catalyseurs les plus actifs, puisqu'ils donnent des rendements très élevés (> 98%) dans des temps de réaction courts (30 minutes) même s'ils sont appliqués à basses concentrations molaires (0,5mol%).

Cependant, les catalyseurs basiques exigent l'absence d'eau. Les hydroxydes alcalins en métal (KOH et NaOH) sont moins actifs que des alkoxydes en métal. Néanmoins, ils ont une bonne alternative puisqu'ils peuvent donner les mêmes conversions élevées d'huiles végétales juste en augmentant la concentration en catalyseur à 1 ou 2 moles %.

Cependant, même si un mélange sans eau alcool/huile est employé, une certaine quantité d'eau est produite dans le système par la réaction de l'hydroxyde avec l'alcool. La

présence de l'eau provoque l'hydrolyse d'une partie de l'ester produit, avec la formation consécutive de savon (Freedman, 1984).

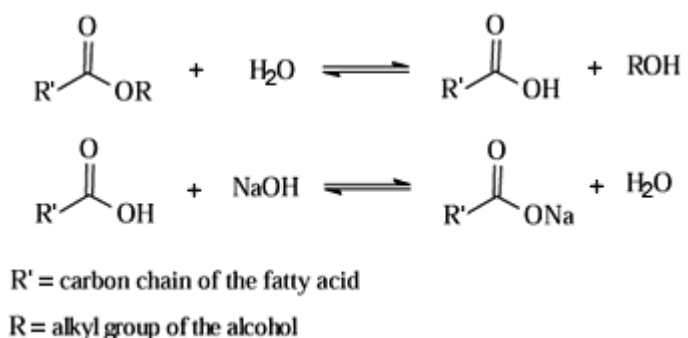


Figure 3.29 : réaction de saponification résulter pour la formation des esters.

Cette réaction indésirable de saponification réduit les rendements et augmente considérablement les difficultés d'obtention de l'ester, ainsi que le rétablissement du glycérol par la formation d'émulsion.

Le carbonate de potassium, catalyseur utilisé à la concentration de 2 ou 3 mole % donne des rendements élevés d'esters alkyliques d'acide gras et réduit la formation de savon. Ceci peut être expliqué par la formation du bicarbonate - au lieu de l'eau- qui n'hydrolyse pas les esters. (Schuchardt ,1997)



Figure 3.30 : réaction de carbonate de potassium par un alcool.

3.7.3.4. Glycérolyse :

Le traitement des triglycérides avec le glycérol et un catalyseur de base (hydroxyde du sodium, méthoxide du sodium) ou métal (nickel, palladium,...), sont utilisés pour produire un mélange de mono, diglycérides et triglycérides sur une échelle industrielle (Meffert, 1984) qui sont nommé par la pharmacopée glycéride hémi synthétique.

La réaction de triglycéride par glycérol qui cède des glycérides partielles se fait normalement à haute température (250°C) pour augmenter la solubilité du glycérol dans l'huile qui est seulement approximative à cette température.

La réaction selon (Akbas, 2001) est effectuée comme suit :

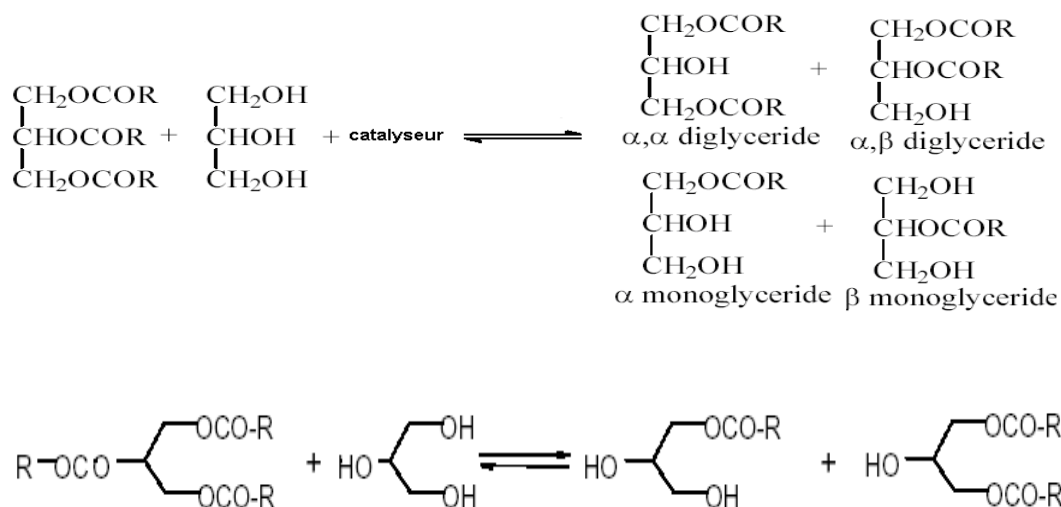


Figure 3.31 : glycérolyse des huiles.

À la fin du temps de la réaction, le catalyseur s'est neutralisé et le mélange de la réaction est refroidi rapidement. Ce pas est crucial à minimiser la réversion de la réaction, parce que le glycérol sépare dans une couche plus lourde, inférieure sur la réduction de la température.

Le produit résultant est un mélange de monoglycérider MG, diglycérider DG et triglycérider TG, aussi bien qu'acides gras libres (FFA) et leur savon métallique. (Temelli, 1996)

Ce mélange est largement utilisé comme agent émulsionnant (Lauridsen, 1976) dans plusieurs applications, tel que : la préparation de certaines pommades cosmétiques la préparation de certains médicaments (suppositoires, pommades, gélules...). (Scrimgeour, 2005).

3.8. CARACTERISTIQUES ET CINÉTIQUE DE LA RÉACTION :

3.8.1. Effet du temps de réaction :

Le taux de conversion est en relation au temps (Freedman, 1984). Le temps de réaction est un facteur très important dans cette réaction

3.8.2. Effet de la stœchiométrie :

Une des variables les plus importantes qui affectent le rendement et la formation des glycérides partielles est le ratio molaire de glycérol par rapport à l'huile végétale.

Le haut ratio molaire de glycérol vers l'huile aide à déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite pour un maximum de conversion au produit final, ainsi augmente l'avantage de séparation des triglycérides, parce qu'il y a une augmentation de la solubilité de ce derniers dans l'huile, quand la glycérine est minimale dans la solution donc aide à conduire l'équilibre à en arrière c'est à dire vers la gauche. (Tomsevic, 2003)

La réaction de transestérification a été étudiée par rapport à la quantité stœchiométrique du glycérol utilisé.

3.8.3. Effet de la température

La transestérification peut se produire à différentes températures selon l'huile et l'alcool utilisé, généralement, la réaction se fait au voisinage de la température d'ébullition de l'alcool (glycérol) (Fuls, 1981). Donc, c'était logique avec le fait qu'une haute température est nécessaire pour augmenter la solubilité du glycérol dans l'huile, vu la grande viscosité de l'huile de palme, la réaction du glycérolyse exige qu'il faut la faire à haute température pour le transformer à l'état liquide.

La littérature a révélé que le taux de réaction est influencé fortement par la température de la réaction. (Freedman, 1984). La température est le facteur le plus critique pour accomplir la conversion de TG. (Temelli, 1996)

La plus haute température induit aussi un impact négatif sur le rendement de l'ester du à l'accélération de la saponification de triglycéride.

3.8.4. Effet de l'agitation :

Pendant la réaction de transestérification, initialement, les réactifs forment un système liquide biphasé. L'agitation joue un rôle considérable dans la vitesse de la réaction. (Barnwal, 2005).

La réaction de transestérification ne peut se dérouler sans une bonne agitation du mélange réactionnel pendant les premières minutes où le mélange est effectué. Toutefois après quelques minutes d'agitation (5-15 minutes), lorsque le mélange réactionnel devient homogène, le pourcentage de conversion est en fonction de l'agitation, même si la superémulsification est dû grâce à une haute agitation.

L'agitation est importante pour éviter les problèmes de saponification lors l'utilisation d'un catalyseur alcalin tel que la soude ou la potasse, elle doit continuer quelque soit l'homogénéité du milieu réactionnel et cela jusqu'à la fin de la réaction.

3.8.5. Effet du catalyseur

Le catalyseur est une substance qui accélère la réaction chimique sans apparaître dans l'équation bilan.

Le catalyseur est utilisé habituellement pour améliorer le taux de conversion de la réaction et le rendement, un excès de catalyseur est utilisé pour que la réaction sera déplacé vers le sens de la production des produits ainsi qu'elle devenu irréversible. (Fangrui, 1999). Il modifie le mécanisme réactionnel de la réaction, c'est à dire qu'il modifie la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits.

Une réaction catalysée par un métal est plus rapide que celle catalysé par un alcalin que celle catalysé par un acide. (Freedman, 1984).

Un excès de catalyseur est utilisé pour que la réaction sera déplacée vers le sens de la production des produits, ainsi la vitesse de la réaction chimique augmente avec la concentration du catalyseur.

Le nickel est trouvé pour être un catalyseur de la transestérification plus efficaces que les catalyseurs alcalins KOH et NaOH, bien qu'ils puissent aussi être utilisés. (Galen, 2003)

3.8.5.1. Caractéristiques d'un catalyseur

Une des caractéristiques les plus importantes de la réaction de transestérification est la nature et la qualité du catalyseur. La revue de la littérature nous donne une large vision sur les divers catalyseurs utilisées jusque là pour mener cette réaction. La catalyse peut être alcaline ou acide selon les types d'huiles utilisées, et, particulièrement selon leur acidité.

1. Catalyseurs homogènes :

De nombreux catalyseurs homogènes sont décrits dans la littérature.

A. Catalyseurs acides :

Ces catalyseurs ont l'avantage d'accroître fortement la vitesse de la réaction. En excès l'un des deux réactifs, la réaction peut être totale.

Il est couramment employé des acides minéraux tels l'acide phosphorique, sulfonique, sulfurique ou hypochlorique (Pastor, 1995) ainsi que des acides organiques comme l'acide para toluène sulfonique ou méthane sulfonique

La réaction en catalyse acide est utilisée lorsque les huiles utilisées sont faibles en gras, ont un degré d'acidité élevé ou alors contiennent de l'eau. Les acides gras pourraient désamorcer le catalyseur alcalin et le rendre alors inactif. Il est connu que la catalyse alcaline est beaucoup plus rapide que la catalyse acide alors qu'à température ambiante,

la réaction en catalyse basique se déroule rapidement, la réaction en catalyse acide nécessite une température supérieure à 100°C pour se dérouler. Le temps de réaction peut varier de 3 à 48 heures sauf lorsque la réaction se passe à haute température et à haute pression

(Pryde, 1981), rapportent que seulement des traces d'esters sont formées avec 1% d'acide sulfurique après 1 heure de réaction.

B. Catalyseurs basiques :

Les hydroxydes alcalins (soude ou potasse) sont très efficaces en transestérification, notamment pour la préparation d'esters d'alcools légers tel que les esters méthyliques utilisée comme carburant (Stem, 1992). Les carbonates peuvent aussi catalyser la transestérification (Bajwa, 1987). De plus, le carbonate de potassium est plus efficace que le carbonate de sodium, (Peterson, 1984), de par sa plus grande basicité, et peut-être aussi sa plus grande solubilité.

Les alcoolates, notamment le méthylate de sodium, sont couramment utilisés comme catalyseurs de transestérification (Kalerskind, 1992).

C. les enzymes :

L'utilisation des enzymes en transestérification est largement développée. En effet, ce sont des catalyseurs sélectifs à température ambiante, mais généralement, conduisant à un faible rendement en mono glycérides. De plus, Pastor et coll (Pastor, 1995) ont montré la possibilité de moduler la sélectivité de certains enzymes en travaillant dans divers solvants. La chimie des enzymes ne se limite plus maintenant aux enzymes naturelles, mais aussi à des enzymes modifiées. Ainsi, Bakker et coll ont modifié des enzymes afin de les rendre tensioactives, favorisant ainsi leur approche des réactifs et augmentant leur activité (Bakker, 2001) lorsque le catalyseur est une enzyme, la réaction est dite : ENZYMATIQUE.

2. Catalyseurs hétérogènes :

L'utilisation des catalyseurs hétérogènes permet généralement d'obtenir un procédé industriel plus propre puisque, pour la plupart d'entre eux, une séparation par filtration ou décantation suffit pour récupérer un catalyseur réutilisable, ce qui entraîne une formation moindre de déchets.

A. Acide de Lewis

Certains acides de Lewis ($ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$, $TiCl_4$) catalysent la transestérification. Cependant, ils sont peu efficaces, donc peu employés. (Abedi. 1989)

B. Les guanidines

Les guanidines sont des bases très forte, caractérisées par la présence d'une fonction azourée (azo-urée : fonction urée dont l'oxygène est substitué par un azote)

Cette dernière est d'activité similaire aux catalyseurs basiques homogènes. D'autre part, elle est efficace en transestérification du stéarate de méthyle par le glycérol (5%massique de catalyseur, 110°C, 50% conversion, sélectivité en mono glycéride 90%) (Guimaraès, 1998) Ces études semblent monter que la structure de la guanidine utilisée n'influe sur la réactivité que par sa basicité.

Les catalyseurs métalliques :

La transestérification des triglycérides par méthanol et faite en présence des catalyseurs métallique tel que le Nickel (Galen, 2003) d'ou le meilleur rendement et la meilleurs qualité des produits synthésisé est obtenu par ce derniers.

Le sulfate de nickel est un solide cristallisé, il est formé par dissolution d'oxyde ou d'hydroxyde de nickel dans de l'acide sulfurique.

Il est employé comme un catalyseur pour la synthèse des glycérides hémi synthétique par une réaction d'alcoololyse.

Conclusion :

La transestérification d'huiles végétales avec des alcools peut être effectuée en utilisant les catalyseurs homogènes et hétérogènes. L'utilisation des catalyseurs homogènes exige des étapes de traitement et de purification pour les produits de réaction pour séparer les catalyseurs à la fin de la réaction. En revanche, des catalyseurs hétérogènes sont facilement enlevés du mélange de la réaction, rendant l'opération de purification beaucoup plus simple.

La réaction de transestéfication peut donner des bons rendements de conversion avec les aussi bien en catalyse basique qu'en catalyse acide. Cependant, la catalyse acide consomme beaucoup d'alcool même si elle donne des hauts taux de conversion pour les huiles fortement acides. (Haidara, 1996)

INTRODUCTION :

La pharmacopée européenne à donner une gamme de méthodes d'analyses avec des diverses préparations de solutions pour connaître les principales propriétés physico chimiques des glycérides hémi synthétiques, qui se représentent en : indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et le point de fusion, ainsi la chromatographie sur couche mince pour faire l'identification des produits obtenus.

4.1. METHODES PHYSICO CHIMIQUES :

4.1.1. Indice de saponification :

4.1.1.1. Définition :

Le terme saponification signifie la décomposition d'un triglycéride (triestre d'acide gras) par l'action de NaOH ou de KOH.

Lorsqu'elle est appliquée aux graisses et aux huiles, la réaction donne comme résultats la formation d'un savon (sel alcalin d'acides gras) et de la glycérine. L'indice de saponification est défini de la façon suivante :

"L'indice de saponification (I_s), exprime la quantité de potasse (en milligrammes) nécessaire pour saponifier un gramme d'huile ou de graisse (c'est à dire pour faire passer à l'état de savon aussi bien les acides gras combinés que les acides gras libres). Cet indice est aussi appelé équivalent de saponification, c'est à dire le nombre de grammes d'acide gras saponifié par mole d'hydroxyde de potassium.

La pharmacopée européenne donne la définition suivante :

L'indice de saponification I_s est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyle de potassium nécessaire à :

- La neutralisation des acides libres.
- La saponification des esters.

Présents dans 1g de substance.

4.1.1.2. PRINCIPE :

C'est un dosage colorimétrique qui se base sur la neutralisation des acides gras combinés sous l'action de la chaleur par de la potasse alcoolique. L'excès de potasse est dosé par de l'acide chlorhydrique en présence de phénolphtaléine.

La réaction se déroule selon l'équation suivante.

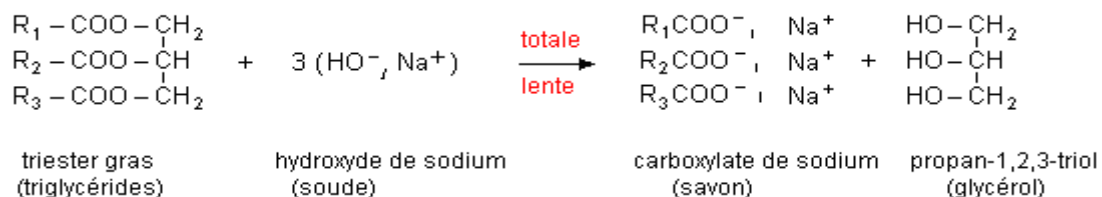


Figure 4.1 : réaction de saponification d'un triglycéride

4.1.1.3. Manipulation :

La saponification doit se faire dans un erlenmeyer résistant de 250 ml.

L'ébullition doit se faire lentement lors du chauffage. Le condenseur utilisé doit avoir une longueur suffisante pour éviter l'échappement des vapeurs dans lesquelles peuvent exister des esters de bas point d'ébullition.

- Prise d'essai : 2g
- Les réactifs :
 - NaOH alcoolique (0,5M).
 - Phénolphtaléine R1.
 - Acide chlorhydrique (0,5M).

Préparation des réactifs :

* **NaOH alcoolique (0,5M)** : 33g de la soude concentré qui correspondre à 78,57ml et on complète jusqu'à 500ml d'éthanol.

NaOH concentrée : on dissout 42g de NaOH dans 100ml d'eau distillé.

* **Phénolphtaléine R1** : on dissout 1g de phénolphtaléine R [C₂₀H₁₄O₄] dans 100ml d'éthanol 750g/l TS.

Acide chlorhydrique 1M on prend 103g d'acide chlorhydrique de densité 1,18 qui correspondre à 87,29ml et on complète à 1000ml d'eau.

Méthode de normalisation : on dissout 1g de carbonate de sodium RV Na₂CO₃ dans 50ml de l'eau R. on ajoute 0,1ml de solution de méthylorange R et on titre par l'acide chlorhydrique jusqu'au début du virage au rouge-jaune. On chauffe à ébullition pendant 2min, la solution devient jaune. On refroidit et on titre jusqu'à coloration rouge-jaune.

Le volume de l'acide chlorhydrique 1M titré est : **V_{HCL}=37,8 ml**

***Acide chlorhydrique (0,5M)** : on prend 250ml d'eau et on ajoute 250ml d'acide chlorhydrique 1M.

Méthode de normalisation : on dissout 0,1g de carbonate de sodium RV Na_2CO_3 dans 20ml de l'eau R. on ajoute 0,1ml de solution de méthylorange R et on titre par l'acide chlorhydrique jusqu'au début du virage au rouge-jaune.

On chauffe à ébullition pendant 2min, la solution devient jaune. On refroidit et on titre jusqu'à coloration rouge-jaune.

4.1.1.4. Mode opératoire :

Dans une fiole de 250ml de verre et munie d'un réfrigérant à reflux on introduit 2g de substance (huile) et on ajoute 25ml de NaOH alcoolique 0,5M et quelques billes de verre ou pierres poncés.

On adapte le réfrigérant et on chauffe à reflux pendant 30 min, en agitant fréquemment le contenu de la fiole d'un mouvement circulaire ;

On ajoute 1ml de phénolphaléine R1 et on titre immédiatement la solution qui est encore chaude par l'acide chlorhydrique 0,5M [n1 ml d'HCL 0, 5M].

On effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions [n2 ml d'HCL 0, 5 M].

*** Loi de calcul :**

$$I_s = (n_2 - n_1) * 0,02805 * 1000 / m \text{ (g)}$$

n2= volume en ml de HCl 0.5M consommé pour le titrage du blanc (**n2= 73,8 ml**).

n1 = volume en ml de HCl 0,5M consommé pour le titrage de la substance.

m = masse en g de substance.

Is = indice de saponification.

4.1.2. Indice d'hydroxyle :

4.1.2.1 Définition :

L'indice d'hydroxyle I_{OH} est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation de l'acide qui se combine par acylation à 1g de substance.

4.1.2.2. Principe :

C'est un dosage colorimétrique qui se base sur la neutralisation des groupement hydroxyle par de la potasse alcoolique 0,5M en présence de phénolphtaléine.

4.1.2.3. Manipulation :

- Prise d'essai : 2g
- Les réactifs :
 - Pyridine R
 - Anhydride acétique R1
 - Alcool R
 - Phénolphtaléine R1
 - Hydroxyde de potassium alcoolique 0,5M

Préparation des réactifs :

* Anhydride acétique R1 :

On dissolvé 25 ml d'anhydride acétique R ($C_4H_6O_3$) dans la pyridine anhydre R C_5H_5N et on complète à 100 ml avec le même solvant.

* **Phénolphtaléine R1** : on dissout 1g de phénolphtaléine R [$C_{20}H_{14}O_4$] dans 100ml d'éthanol 750g/l TS.

Préparation de l'éthanol 710g/l TS : on prend 950 ml d'éthanol 750g/l TS et on complète à 1000ml d'eau.

* Hydroxyde de potassium alcoolique 0,5M :

On dissout 28,05g d'hydroxyde de potassium en pastilles dans 1000ml d'éthanol 710g/l TS.

Méthode de normalisation : on sèche environ 5g de phtalate acide de potassium R à $105^\circ C$ pendant 3 heures, si le phtalique acide de potassium se présente sous forme de gros cristaux, on les écrase avant de les faire sécher. On dissolvé 75ml d'eau exempte d'anhydride carbonique R et on titre avec la solution d'hydroxyde de potassium en prenant

de la phénolphaléine dans l'éthanol TS comme indicateur, la couleur obtenue est violet, et le volume de titrage est :

$V_{KOH\ 0,5M}$ titré = 57 ml.

4.1.2.4. Mode opératoire :

Dans un ballon à acétylation muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit la prise d'essai 2g et on ajoute 5ml Anhydride acétique R1.

On chauffe le bain-marie pendant 1h, en ayant soin de maintenir le niveau de l'eau à 2,5 cm environ au-dessus du niveau du liquide contenu dans le ballon. On retire le ballon et on le laisse refroidir. On ajoute par l'extrémité supérieure du réfrigérant 5ml d'eau. Si l'addition de l'eau produit un trouble, on ajoute la quantité suffisante de la Pyridine R (5-7ml) pour le faire disparaître.

On agite, on réchauffe le ballon au bain-marie pendant 10min. On retire le ballon et on le laisse refroidir. On rince le réfrigérant et le ballon avec 5ml d'éthanol, puis l'addition de 0,2ml Phénolphaléine R1. On titre par Hydroxyde de potassium alcoolique 0,5M [n1 ml Hydroxyde de potassium alcoolique 0,5M].

On effectue un essai à blanc dans les mêmes conditions n2 ml Hydroxyde de potassium alcoolique 0,5M (**n2 = 60,1 ml**).

Loi de calcul :

$$IOH = 28,05(n_2 - n_1)/m(g) + IA$$

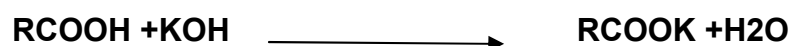
4.1.3. Indice d'acide

4.1.3.1. Définition :

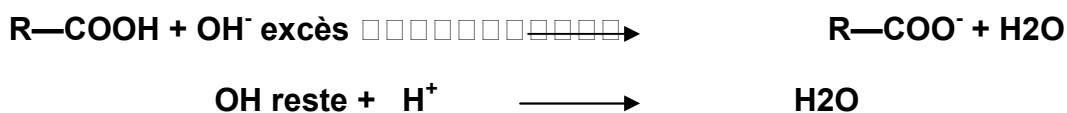
L'indice d'acide I_A est le nombre qui exprime en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres présents dans 1g de substance.

4.1.3.2. Principe :

C'est un dosage colorimétrique qui se base sur la neutralisation des acides gras libres par de la potasse alcoolique. L'excès de potasse est dosé par l'acide chlorhydrique en présence de phénolphaléine.



Les équations du dosage.



4.1.3.3. Manipulation :

- Prise d'essai : 10g
- Les réactifs :
 - Hydroxyde de potassium 0,1M.
 - Phénolphtaléine R1.
 - Ether C₄H₁₀O.
 - Ethanol 750 g/l TS (éthanol à 95% R C₂H₅OH).

Préparation des réactifs :

***Hydroxyde de potassium 0,1M :** on dissolvé 5,61g d'hydroxyde de potassium en pastille dans 1000ml d'eau distillé.

Méthode de normalisation : on sèche 5g de phtalate acide de potassium pendant 3h à 105°C et on le dissolvé dans 75ml d'eau distillé, on ajoute 0,5ml de phénolphtaléine R1 comme indicateur puis on titre avec KOH 0,1M jusqu'à coloration rose.

Le volume de titrage trouvé : $V_{\text{KOH (0,1M)}} = 235\text{ml}$.

***Phénolphtaléine R1 :** on dissout 1g de phénolphtaléine R [C₂₀H₁₄O₄] dans 100ml d'éthanol 750g/l TS.

4.1.3.4. Mode opératoire :

Dans une fiole de 500ml, on dissolvé 10g de substance dans 50 ml d'un mélange à volumes égaux d'éthanol R et d'éther R. On chauffe le contenu si nécessaire pour la dissolution complète, on le laisse refroidir.

On ajoute 1ml de phénolphtaléine R1, ensuite, on titre le contenu par l'hydroxyde de potassium 0,1M.

Le titrage est terminé lorsque la couleur rose persiste pendant 15s au moins (n ml hydroxyde de potassium 0,1M).

Loi de calcul :

$$I_A = 5,610 \cdot n/m$$

4.1.4. Point de fusion :

4.1.4.1. Définition :

Le point de fusion des glycérides hémi synthétiques solides est de 32°C à 45°C et ne s'écarte pas plus de 2°C de la valeur nominale.

Le point de fusion est déterminé par la méthode au tube capillaire correspond à la température à laquelle la dernière particule solide de substance introduite dans un tube en colonne compacte passe à l'état liquide.

Le point de fusion des graisses, cires, etc. est la température corrigée à laquelle la colonne de substance dans le tube capillaire devient transparente ou se déplace vers le haut, quant

4.1.4.2. Appareillage :

On utilise un appareillage semblable à celui qui est décrit ci-dessus sous « Détermination de la température et de l'intervalle de fusion des substances pulvérisables », avec les modifications suivantes :

*Le récipient de chauffage devra contenir de l'eau ;

*On emploiera un thermomètre étalonné avec précision, allant de -10à +100°C ;

*Un tube capillaires de verre, ouverts aux 2extrémités, de 80mm environ de longueur, de 1,4mm à 1,5mm de diamètre extérieur et de 1,0mm à 1,2mm de diamètre intérieur.

4.1.4.3. Mode opératoire :

Dans 3 de ces tubes, on introduit la substance préalablement traitée dans les conditions prescrites, en quantité suffisante pour former dans chaque tube une colonne de 10mm de hauteur environ.

On conserve les tubes à la température et pendant le temps prescrits

On fixe un des tubes à un thermomètre gradué en 0,2°C de façon que la substance soit proche du réservoir à mercure. On introduit le thermomètre et le tube capillaire dans un vase cylindrique large, de façon que la distance entre le fond du récipient et l'extrémité du réservoir soit de 1cm

On introduit de l'eau dans le vase jusqu'à 5cm du fond.

On élève progressivement la température de l'eau à raison de 1°C par minute.

La température à laquelle la substance commence à s'élever dans le tube capillaire est considérée comme le point de fusion

4.2. IDENTIFICATION :

4.2.1. Chromatographie sur couche mince :

4.2.1.1. Définition :

La chromatographie sur couche mince est une technique de séparation dans laquelle une phase stationnaire, constituée d'un matériau approprié, est répandue en une couche mince et uniforme sur un support (plaque) de verre, de métal ou de plastique. Des solutions d'analyses sont appliquées sur la plaque avant le développement. La séparation repose sur les mécanismes d'adsorption, de partage ou d'échange d'ions ou sur des combinaisons de ces mécanismes et elle s'effectue par migration (développement) de solutés (solutions

d'analytes) dans un solvant ou un mélange de solvants approprié (phase mobile) à travers la couche mince (phase stationnaire).

Si Le chromatogramme obtenu présente une tache à un Rf de 0,6 environ, cette tache correspond aux triglycérides et les taches correspondant respectivement aux 1,3 diglycérides Rf 0,5 et aux 1,2 diglycérides Rf 0,3.

Le chromatogramme peut également présenter une tache correspondant aux 1-monoglycéride Rf 0,05.

4.2.1.2. Appareillage :

Une cuve à chromatographie à fond plat ou à double bac, en matière transparente et inerte, de dimensions appropriées aux plaques utilisées et munie d'un couvercle assurant une fermeture étanche.

Des micropipettes, microseringues, capillaires calibrés jetables ou tout autre dispositif d'application adapté au dépôt correct des solutions.

Les analyses en CCM ont été réalisées avec Des plaques recouvertes de gel de silice.

La révélation a été effectuée par les vapeurs d'iode.

4.2.1.3. Mode opératoire :

Solution à examiner : on dissolvé 1,0g de produit obtenue (glycérides hémi synthétiques) solides dans du chlorure d'éthylène R et on complète à 10ml avec le même solvant. On dépose sur la plaque 2 μ l de solution à examiner.

On développe sur un parcours de 12cm avec un mélange de 10 volumes d'éther R et de 90 volumes de chlorure d'éthylène R. on laisse sécher la plaque à l'air et exposer la à des vapeurs d'iode jusqu'à l'apparition des taches. On examine à la lumière du jour.

4.3. IDENTIFICATION DE L'HUILE DE PALME :

4.3.1. Introduction :

L'huile de palme utilisée est une huile raffinée et hydrogénée, du fait du faible nombre de doubles liaisons sur sa chaîne (huile saturée).

L'huile de palme est l'un des réactifs utilisé dans notre synthèse, en premier on étudie les différentes propriétés physico-chimiques selon les méthodes décrites en pharmacopée européenne :

4.3.2. Propriétés physico-chimiques de l'huile de palme :

Les diverses caractéristiques physiques de l'huile de palme seront déterminées pour les comparer à celles obtenues dans la littérature, les différentes caractéristiques étudiées sont :

- ☞ Indice de saponification,
- ☞ Indice d'hydroxyle,
- ☞ l'indice d'acidité,
- ☞ Point de fusion.
- ☞ Chromatographie sur couche mince.

Les résultats expérimentaux trouvés sont :

| | Volume (ml) | titré | Résultats expérimentaux | Résultats théoriques |
|--------------------------|------------------------|--------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Indice de saponification | 60,2 | | 190,74 | 190-205 |
| Indice d'hydroxyle | 58,5 | | 22,77 | - |
| Indice d'acide | 0,6 | | 0, 336 | <0,5 |
| Point de fusion | - | | 31°C | 35-40°C |

Tableau 11 : résumé des différents résultats expérimentaux.

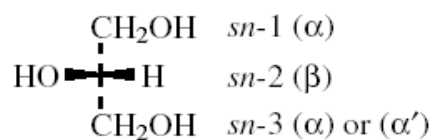
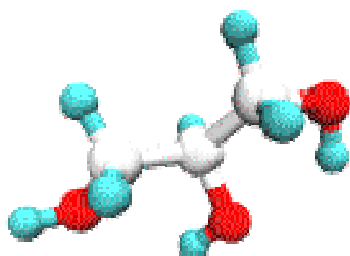
Identification de l'huile de palme par chromatographie sur couche mince :

L'analyse par chromatographie de l'huile de palme donne trois taches à des Rf différents et de dimensions diverses d'où la première tache apparaît à un Rf 0,25 probablement indique la présence des constituants mineurs tel que : les acides gras libres et les diglycérides.

Une deuxième tache à un Rf 0,45 montre qu'on a les 1,3-diglycérides cette tache est de dimension un peu grande que la première et la dernière tache la plus grande et la plus importante montre qu'il y a beaucoup des triglycérides.

4.4. IDENTIFICATION DU GLYCEROL :

Le glycérol : appelé couramment glycérine, est constitué de propane triol : CH₂OH-CHOH-CH₂OH.



stereospecific numbering
of glycerol backbone

Figure 4.2 : structure du glycérol

Caractères :

Aspect: liquide sirupeux, onctueux au toucher, incolore ou sensiblement incolore, limpide, très hygroscopique. (Le Hir. 1973)

Solubilité: mixible à l'eau et à l'alcool, peu soluble dans l'acétone, pratiquement insoluble dans les huiles grasses et dans les huiles essentielles.

Propriétés :

- ↪ Sa masse molaire est de : 92,09 g.mol⁻¹
- ↪ Température de fusion : 17,8 °C
- ↪ Température d'ébullition : 290 °C
- ↪ Masse volumique : 1,261 Kg / m⁻³ = 92,09 g/mol.
- ↪ Viscosité dynamique à 20 °C : 1,49 P.a.s
- ↪ Densité : 1,261

4.5. REACTION DE TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE DE PALME PAR GLYCEROL :

4.5.1. Introduction

Les glycérides hémi synthétique sont obtenues par une synthèse chimique à partir d'une huile végétale hydrogénée ou partiellement hydrogénée.

Plusieurs méthodes décrites en dessus, sont possibles pour effectuer la synthèse des glycérides hémi synthétiques. Parmi les, on a choisi le glycérolyse de l'huile selon le Hir ainsi du fait qu'on a les produits nécessaire pour opérer la réaction.

Des essais ont été effectués sur les produits obtenus pour confirmer la consistance et la qualité. Ces essais, conduisant à l'amélioration de certaines propriétés (point de fusion, indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide, indice d'iode, CCM et viscosité...)

Sachant que le glycérolyse est une réaction de transestérification qui est le déplacement d'un alcool en un ester par un autre alcool (dans notre cas c'est le glycérol), la réaction du glycérolyse selon (Akbas, 2001) est présenté comme suit :

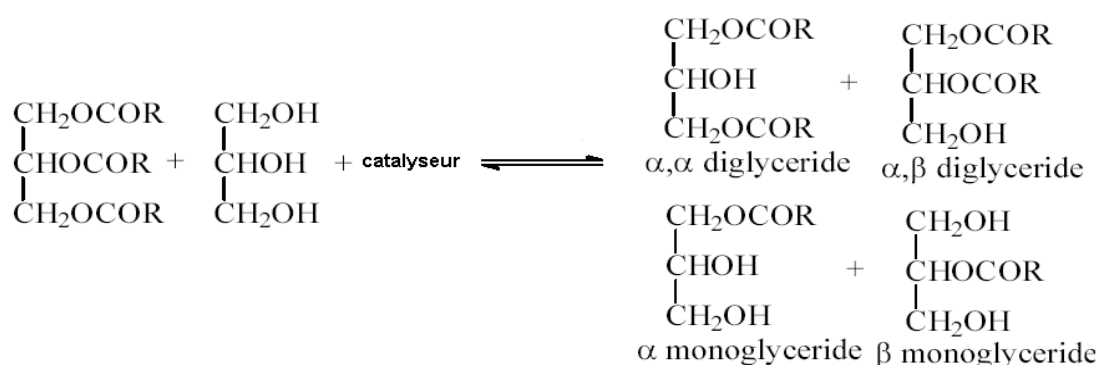


Figure 4.3 : réaction de transestérification (glycérolyse) d'une huile végétale.

Le glycérolyse consiste à traiter l'huile de palme raffiné par un alcool (glycérol) à des conditions différents : proportion molaire, agitation, température, temps de réaction et le catalyseur.

Des essais ont été effectués sur les produits obtenus pour confirmer la consistance et la qualité, ces essais conduisant à l'amélioration de certaines propriétés (point de fusion, indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et la chromatographie sur couche mince).

4.5.2. But de travail :

📖 Notre but de travail est de synthétiser des excipients à partir d'une huile hydrogénée qui sont les glycérides hémi synthétiques qu'ils ont des propriétés physico chimique différentes, surtout le **point de fusion** car elle est le paramètre le plus important dans notre synthèse.

📖 Savoir le principe et la méthodologie d'application de la réaction de transestérification et les différents paramètres qui leur influence.

📖 Savoir faire la caractérisation (aspect, couleur et solubilité).

📖 L'objectif de ce travail c'est savoir appliquer les méthodes décrites en pharmacopée européenne pour quelques propriétés physico chimiques, tel que les différents indices ainsi le point de fusion et de faire l'identification par la chromatographie sur couche mince décrite en dessus de quelques glycérides hémi synthétiques industrielles ainsi de nos produits synthétisés.

📖 Le but de cette réaction est de réduire la viscosité des huiles, solidifier le produit synthétisé et changer le caractère de l'huile d'un caractère hydrophobe à un caractère hydrophile et surtout augmenter le point de fusion.

4.5.3. Matériels et méthodes :

🔧 **Le matériel utilisé est composé essentiellement d'un(e) :**

- Ballon de 250 ou 500 ml,
- Agitateur magnétique et barreaux magnétiques,
- Agitateur à haute vitesse,
- Thermomètre de 300°C,
- Ampoule à décantation,
- Plaque chauffante.

🔧 **Les réactifs nécessaires pour effectuer la réaction du glycérolyse sont :**

- Huile de palme.
- Glycérol.

🔧 **Les catalyseurs utilisés sont :**

Parmi les catalyseurs favorable trouvés pour effectuer cette réaction, les métaux, tel que le fer, le palladium et le nickel. Le plus efficace de ces derniers étant le Nickel, vu qu'il est meilleur pour la conversion des huiles en glycérides partielles (Galen, 2003).

Le Nickel utilisé est trouvé sous forme d'un sel : Nickel II sulfate cristallisé ($\text{NiO}_4\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) qui est un solide cristallisé, il est formé par dissolution d'oxyde ou d'hydroxyde de nickel dans de l'acide sulfurique. (Pichard, 2006)

Un autre catalyseur est utilisé pour confirmer la vitesse de la réaction, le taux de conversion et le point de fusion des glycérides hémi synthétiques obtenu est l'hydroxyde de sodium (Akbas, 2001). Hydroxyde de sodium en pastilles $M=40\text{g/mol}$.

Ces deux catalyseurs sont dissout aussi rapidement que possible dans l'eau distillé que dans l'alcool.

Préparation des catalyseurs :

- ❖ 1% de Nickel (0,5 g/ml Ni) : on dissout 0,5g de $\text{NiO}_4\text{S}\cdot \text{H}_2\text{O}$ dans 1ml d'eau distillée.
- ❖ 3% de Nickel (1,5 g/ml Ni) : on dissout 1,5g de $\text{NiO}_4\text{S}\cdot \text{H}_2\text{O}$ dans 1ml d'eau distillée.
- ❖ 1% de NaOH (0,5 g/ml NaOH) : on dissout 0,5g de NaOH dans 1ml d'eau distillée.

4.5.4. Mode opératoire :

On pèse 50 g d'huile de palme raffinée puis on ajoute la quantité du glycérol qui varie d'une proportion molaire à l'autre on aura deux phase non mixible, ce mélange est versé dans un ballon puis on ajoute le catalyseur qui représente de 1-3% c'est à dire 0,5-1,5 g en poids par rapport à la masse d'huile utilisé.

On chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition à une température supérieure à 160°C et à un temps environ 10 minutes. L'agitation est faite à l'aide d'un agitateur à haute vitesse.

La température du mélange réactionnel est alors maintenu à $190 - 205^\circ\text{C}$.

Maintenu dans cet état, la réaction est terminée à 15 min, 30 min et 1 heure.

Les différentes conditions de la réaction sont résumées dans le tableau ci dessous :

| Proportion molaire | Temps de réaction | Catalyseur | Agitation (Tr/min) |
|--------------------|-------------------|-------------|--------------------|
| G/H 6 :1 | 30 min | 0,5 g/ml Ni | 1600 |
| G/H 6 :1 | 1 heure | | |
| G/H 1 :2,5 | 30 min | | |
| G/H 1 :2,5 | 1 heure | | |
| G/H 2,5 :1 | 30 min | | |
| G/H 2,5 :1 | 15min | | |
| G/H 2,5 :1 | 30 min | 1,5 g/ml Ni | 11000 |
| G/H 2,5 :1 | 15 min | | |
| G/H 1 :2,5 | 15 min | | |
| G/H 1 :2,5 | 30 min | | |
| G/H 2 :1 | 15 min | | |
| G/H 2 :1 | 30 min | | |

Tableau 12 : tableau rassemble les différentes proportions molaires étudiées à différentes conditions.

4.5.5. La séparation des phases :

A la fin de la réaction et après refroidissement, on obtient un mélange de deux phases bien séparées d'où, La séparation se fait dans une ampoule à décanter et s'opère dès que l'agitation est arrêtée, et le temps de réaction est atteint c'est à dire à la fin de réaction.

La séparation des phases solide et liquide est facile, il suffit de laisser le mélange réactionnel à un temps suffisant jusqu'à l'apparition des deux phases bien distinctes.

Une phase solide, jaunâtre, qui représente les glycérides hémi synthétiques, et d'odeur spécifique (éliminée par la suite par un processus de désodorisation). Cette phase a des caractéristiques d'hydrophobicité au toucher (elle ne laisse pas de traces grassieuses sur la peau) pour certaines proportions molaires. D'où la densité de ce dernier est moins élevée que celle trouvée dans la phase liquide.

Une phase liquide de couleur marron foncé, qui contient les acides gras libres et le glycérol qui n'a pas réagi. On sépare les deux produits dans des flacons différents.

On présente ci après un schéma simplifier rassemblant tout les étapes nécessaire pour notre synthèse :

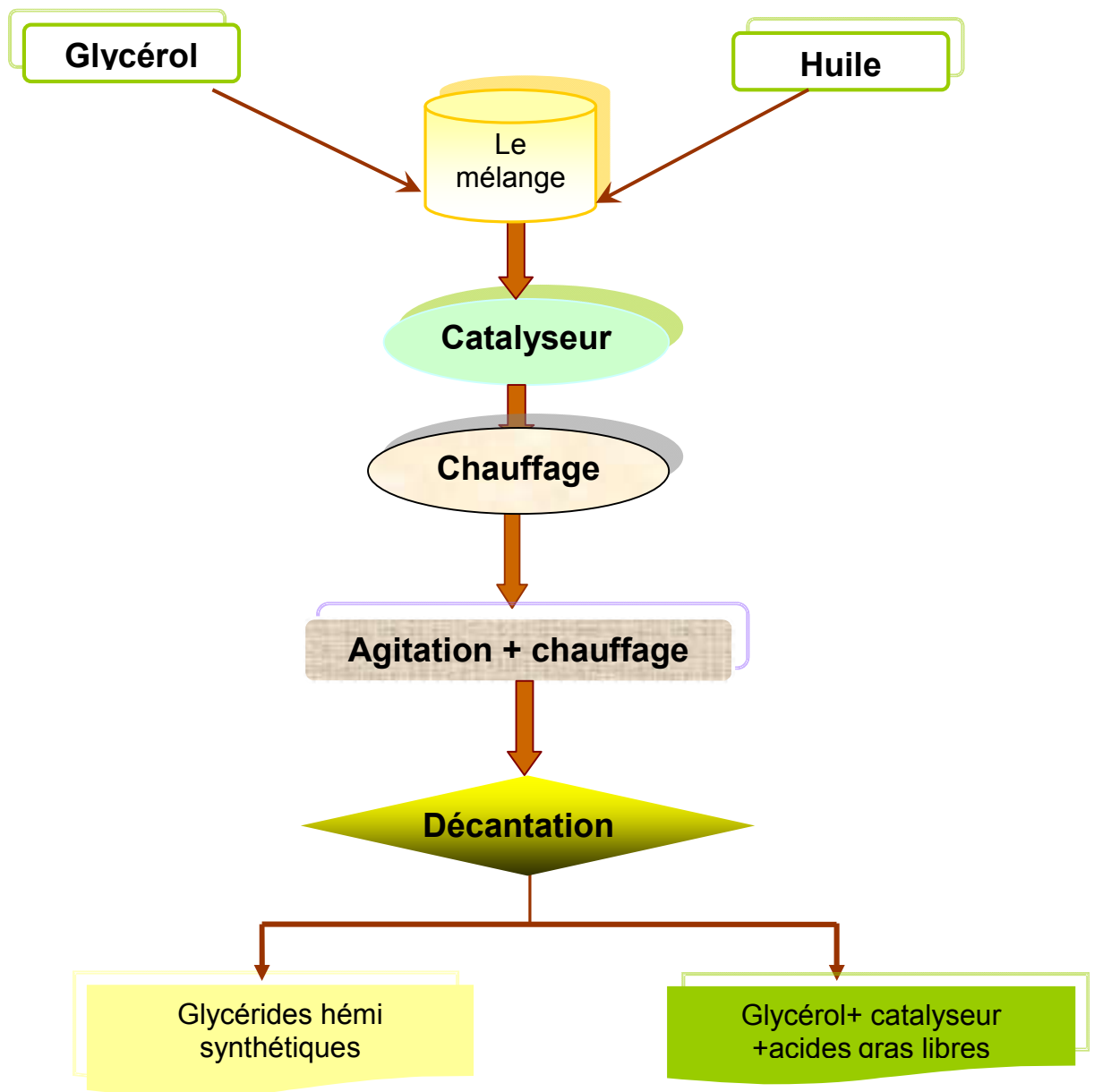


Figure 4.6 : Schéma simplifier représentant les différentes étapes pour synthétiser les Glycérides hémi synthétiques.

4.5.6. Paramètre de la réaction :

Cette étude commence par la détermination de divers paramètres qui influencent la qualité de la réaction de transestérification « glycérolyse » à savoir la stoechiométrie, l'agitation, la température, le catalyseur et le temps de réaction.

4.5.6.1. Effet de la stoechiométrie :

La réaction de transestérification a été étudiée par rapport à la quantité stoechiométrique du glycérol utilisé.

Le coefficient de la stoechiométrie pour la réaction de transestérification exige trois moles d'alcool pour une mole de triglycéride (huile) conduisant à trois moles d'esters d'acide gras et une mole de glycérol. Le ratio molaire est associé avec le type de catalyseur utilisé. Une réaction catalysé par un acide a besoin d'une proportion molaire : Alcool /Huile 30 :1 pendant qu'une réaction catalysée par un alcalin ou autre exige seulement une proportion molaire alcool /Huile 6 :1 ratio accomplit le même rendement de l'ester pour un temps de la réaction donné (Freedman, 1986).

Des échantillons de 50g d'huile de palme raffiné ont été transestérifiés pour étudier l'effet de la proportion molaire (glycérol/huile) sur la réaction de transestérification en effet, en utilisant les catalyseurs, Nickel et la soude. La soude a été utilisée pour comparer et vérifier la rapidité, le rendement et le point de fusion.

L'effet stoechiométrique n'a pas un effet sur les indices, cependant le haut ratio molaire de glycérol vers l'huile aide à déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite, pour un maximum de conversion au produit final, ainsi augmente l'avantage de séparation des triglycérides, parce qu'il y a une augmentation de la solubilité de ce derniers dans l'huile, quand la glycérine est minimale dans la solution, donc aide à conduire l'équilibre à en arrière c'est à dire vers la gauche. (Tomsevic, 2003).

Nous avons essayé un certain nombre de conditions réactionnelles, dans lesquelles les proportions de glycérol et d'huile, la vitesse de mélange, la température et le temps de réaction.

Les différents pourcentages de glycérol utilisé dans chaque proportion sont résumés dans le tableau suivant :

| Proportion molaire | pourcentage du glycérol (%) |
|---------------------------|------------------------------------|
|---------------------------|------------------------------------|

| | |
|------------|-------|
| G/H 6 :1 | 38,43 |
| G/H 3 :1 | 23,71 |
| G/H 2,5 :1 | 20,63 |
| G/H 2 :1 | 17,21 |
| G/H 1:2,5 | 04 |

Tableau 14 : pourcentage du glycérol utilisé à différente proportion.

4.5.6.2. Effet de l'agitation :

La réaction de transestérification ne peut se dérouler sans une bonne agitation réactionnelle pendant les premières minutes ou le mélange est effectué, toute fois, après quelques minutes d'agitation (temps nécessaire pour la réaction) lorsque le mélange réactionnel devient homogène, le pourcentage de conversion est en fonction de l'agitation, elle est importante pour éviter les problèmes de saponification dans le cas de la soude, elle doit continuer quelques soit l'homogénéité du mélange et cela jusqu'à la fin de la réaction.

Un haut pourcentage de conversion pourrait être obtenu seulement si le mélange huile et glycérol forme une phase homogène, cela exige une agitation extrêmement vigoureuse ainsi la superémulsification est du grâce à ça.

Les premiers teste ont été réalisé à une agitation de 1600 tr/min, la conversion des huiles n'était pas parfaite malgré qu'on a obtenu des glycéride hémi synthétique et pour cette raison qu'on augmente l'agitation et à l'aide d'un agitateur à haute vitesse à une valeur de 11000 tr/min on effectue tout nos expériences. Dans ce cas la, la conversion est bonne et le mélange est parfait.

4.5.6.3. Effet du catalyseur :

Le catalyseur est utilisé habituellement pour améliorer le taux de conversion de la réaction et le rendement, un excès de catalyseur est utilisé pour que la réaction sera déplacé vers le sens de la production des produits ainsi qu'elle devenu irréversible. (Fangrui, 1999)

Une réaction catalysée par un métal est plus rapide que celle catalysé par un alcalin que celle catalysé par un acide. (Freedman, 1984).

Une concentration dans la gamme de 0,5–1,5g/ml qui correspond à un pourcentage de 1-3% par rapport à la masse d'huile utilisée a été étudiée pour donner 70-83% de glycéride hémi synthétiques à la conversion d'huile végétale.

Parmi les plus importants paramètres qui caractérisent la synthèse des glycérides hémi synthétique pour la bonne conversion de l'huile de palme est la nature et la quantité du catalyseur utilisé.

4.5.6.4. Effet de la température :

La température du milieu réactionnel au moment où s'effectue le mélange est très importante, car le mélange tend à se solidifier à la température ambiante.

La transestérification peut se produire à différentes températures selon l'huile et l'alcool utilisé, généralement, la réaction se fait au voisinage du température d'ébullition de l'alcool (glycérol) qui est au voisinage de 290 °C (Fuls, 1981)

Toutes les expériences ont été menées à 195-205 °C. Or, la température pourrait avoir un effet sur la sélectivité de la réaction. En effet, une augmentation de température implique une bonne mixibilité des réactifs huile et glycérol, ainsi qu'une diminution de la viscosité du milieu. Donc la température est un facteur critique pour accomplir la conversion des triglycérides.

Parmi le but d'augmenter la température c'est de diminuer le temps de réaction exigé pour atteindre la bonne conversion.

4.5.6.5. Effet du temps :

Le temps de réaction est un facteur très important dans notre étude puisque le taux de conversion se détermine aussi par le temps de réaction d'où l'élévation ou la diminution du temps influence sur le rendement de la réaction.

Ainsi le point de fusion est caractérisé par le temps de réaction sa dépend des autres paramètres (catalyseurs et proportion molaire).

D'autres résultats sont exprimés grâce au temps, c'est la détermination de la composition des glycérides hémi synthétique en terme mono, di ou triglycérides par une analyse chimique de la chromatographie sur couche mince.

Nous avons employé la méthode de la chromatographie sur couche mince pour l'identification et la séparation des composants de nos produits obtenus par la réaction de transestérification de l'huile de palme.

CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. IDENTIFICATION PHYSICO CHIMIQUE DE QUELQUES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES INDUSTRIELLES :

Dans cette partie, on va analyser certains excipients par les méthodes décrites dans la pharmacopée européenne (indice de saponification, indice d'hydroxyle, indice d'acide et point de fusion) pour confirmer certains résultats, ainsi pour faire une comparaison avec nos résultats obtenus par la synthèse :

5.1.1. Indice de saponification :

Le calcul de l'indice de saponification des différentes glycérides hémi synthétiques industrielles à donner les résultats suivants :

| Glycérides hémi synthétiques | indice de saponification Calculé (mg KOH/g) | Normes (mg KOH/g) |
|------------------------------|---|-------------------|
| NCX | 214,58 | 214-236 |
| BCM | 245,43 | 224-246 |
| WL 3460 | 220,59 | 215-225 |
| E 75 | 221,59 | 220-230 |
| H 15 | 242,63 | 235-245 |
| H 37 | 228,6 | 225-245 |

Tableau 15 : indice de saponification calculé des glycérides hémi synthétiques.

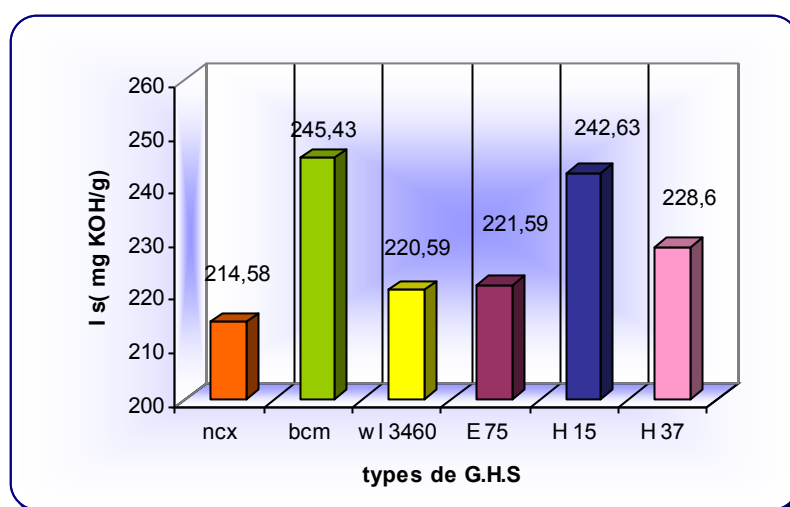


Figure 5.1 : indice de saponification calculé des glycérides hémi synthétiques.

A partir de ces résultats, on remarque que la BCM et la H15 ont des indices de saponification plus élevée par rapport aux autres.

L'indice de saponification le plus bas est celui de la NCX. Les deux autres glycérides E75 et WL 3460 ont des valeurs proches.

5.1.2. Indice d'hydroxyle :

Le calcul de l'indice d'hydroxyle à donner les résultats suivants :

| Glycérides héli synthétiques | indice d'hydroxyle calculé (mg KOH/g) | Norme (mg KOH/g) |
|------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| NCX | 27,15 | 20 à 30 |
| BCM | 15,59 | < 10 |
| WL 3460 | 56,6 | 40-60 |
| E 75 | 13,85 | 5-15 |
| H 15 | 11,83 | 5-15 |
| H 37 | 3 | ≤3 |

Tableau 16 : indice d'hydroxyle des glycérides héli synthétiques.

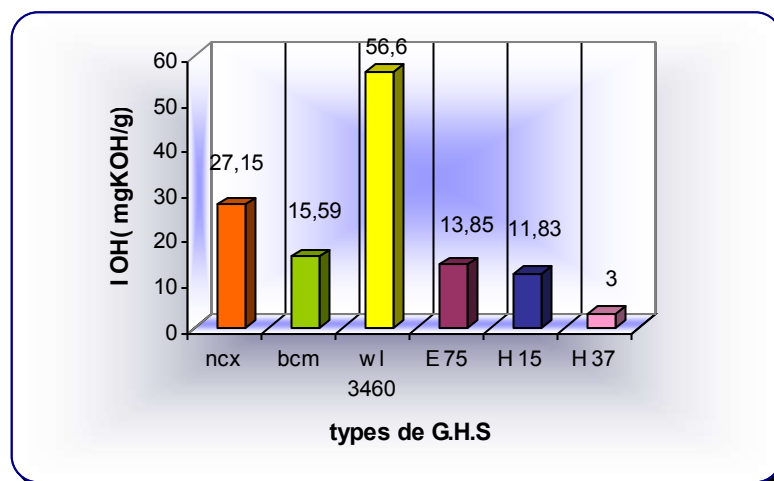


Figure 5.2 : indice d'hydroxyle des glycérides héli synthétiques.

A partir de ces résultats, on remarque que l'indice d'hydroxyle de la WL 3460 est d'une valeur maximale par rapport au autre, et la valeur minimale est celle de la H 37.

Tout les résultats trouvé sont conforme aux normes donner par la pharmacopée européenne.

5.1.3. Indice d'acide :

Le calcul de l'indice d'acide à donner les résultats suivants :

| Glycérides hémi synthétiques | indice d'acide mg KOH/g | Normes mg KOH/g |
|------------------------------|-------------------------|-----------------|
| NCX | 0,505 | < 0,50 |
| BCM | 0,168 | < 0,20 |
| WL 3460 | 0,505 | < 0,50 |
| E 75 | 1,234 | ≤1.3 |
| H 15 | 0,168 | ≤0.2 |
| H 37 | 0,196 | ≤0.2 |

Tableau 17 : indice d'acide des glycérides hémi synthétiques

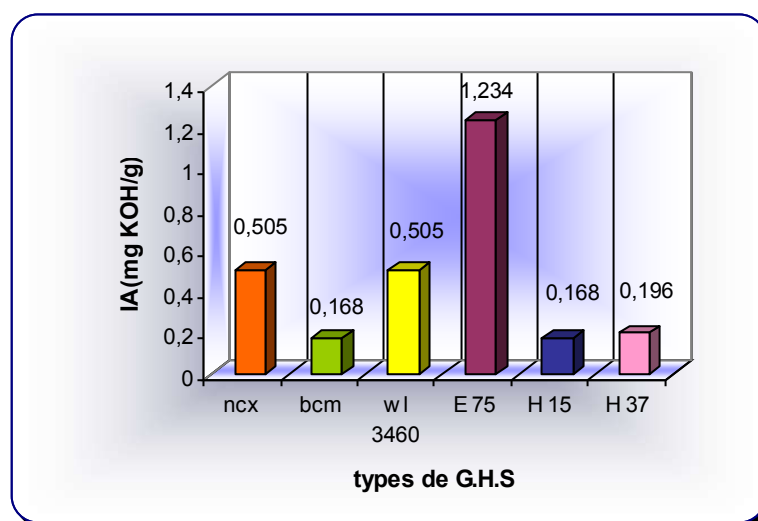


Figure 5.3 : indice d'acide des glycérides hémi synthétiques

L'analyse des différentes glycérides hémi synthétiques industriels par les méthodes décrites dans la pharmacopée européenne à donner des résultats conformes aux normes.

5.1.4. Point de fusion :

Les résultats du point de fusion sont exprimés dans le graphe suivant :

| Glycérides hémi synthétiques | point de fusion (°C) | Normes (°C) |
|------------------------------|----------------------|-------------|
| NCX | 38,33 | 38,0-41,0 |
| BCM | 35,5 | 35,5-37,5 |
| WL 3460 | 36,33 | 32-35 |
| E 75 | 39,66 | 37-39 |
| H 15 | 34,84 | 33.5-35.5 |
| H 37 | 37 | 36-38 |

Tableau 18 : point de fusion des glycérides hémi synthétiques.

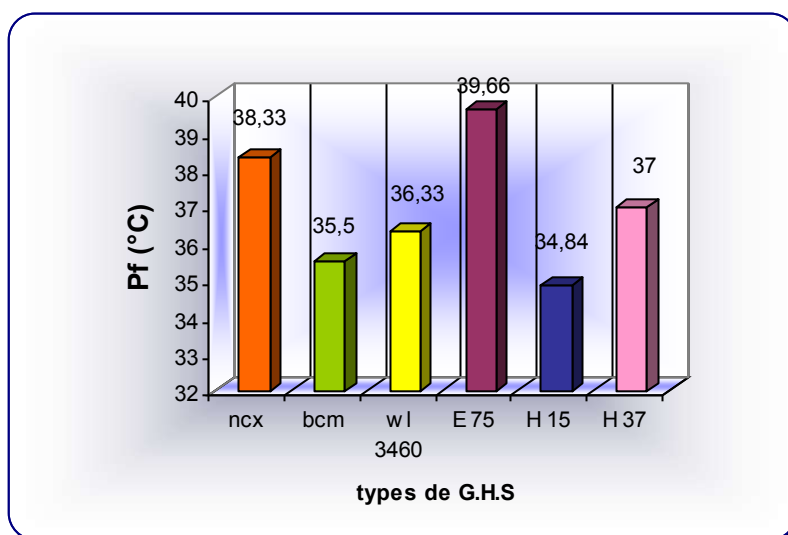


Figure 5.4 : point de fusion des glycérides hémi synthétiques.

A partir de ces résultats, le point de fusion le plus élevé est celui de la E 75, contrairement à la H 15 qui a une valeur minimale.

On conclusion :

L'analyse des glycérides hémi synthétiques par les différentes méthodes décrites par pharmacopée européenne sont conforme à leurs normes.

5.2. ETUDE DES RESULTATS OBTENU PAR LA SYNTHÈSE CHIMIQUE DES GLYCERIDES HEMI SYNTHETIQUES :

5.2.1. Résultats obtenus pour différentes proportions molaires à différentes conditions :

5.2.1.1. Proportion molaire : G/H 6 :1

Agitation : 1600 tr/min.

Température : 190-205 °C

Effet de la stoechiométrie :

Le rendement :

| 0,5g/ml Ni | | |
|------------------|--------|---------|
| | 30 min | 1 heure |
| Le rendement (%) | 47 | 58 |

Tableau 19 : rendement de la proportion molaire G/H 6 :1

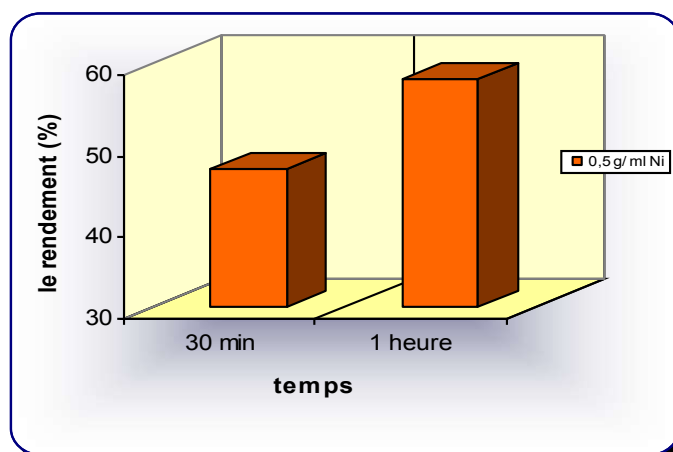


Figure 5.5 : effet de la proportion molaire G/H 6 :1 sur le rendement.

A partir de ces résultats, on remarque que le rendement trouvé dans la réaction d'1 heure est supérieur à celui trouvé dans la réaction de 30 min.

Vu que le rendement de ces deux réactions n'est pas élevé, on peut dire que la conversion de l'huile de palme par glycérolyse en glycérides partielles n'est pas complète du fait la faible vitesse d'agitation.

Effet du catalyseur :

Les résultats trouvés pour 0,5g/ml Ni :

| | 30 min | 1 heure |
|----------------------|--------|---------|
| Point de fusion (°C) | 32 | 30 |

Tableau 20 : effet du catalyseur sur le point de fusion.

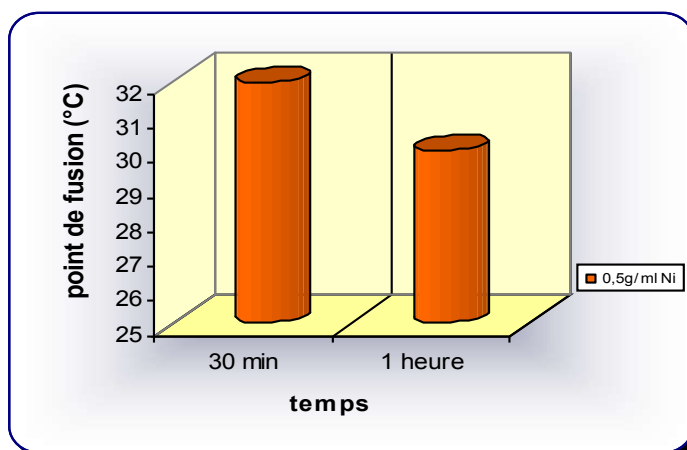


Figure 5.6 : influence du catalyseur sur le point de fusion

Sachant que le point de fusion des glycérides hémi synthétiques données par la pharmacopée européenne est de 32-45°C, par comparaison à nos résultats, on tient compte que le point de fusion trouvée dans la réaction de 30 min est identique à la valeur minimale des normes alors que dans la réaction d' 1 heure est inférieur.

5.2.1.2. Proportion molaire : G/H 2,5 :1

Agitation : 11000 tr/min.

Température : 190-205 °C

Effet de la stoechiométrie :

Le rendement

| | 0,5g/ml Ni | | 1,5 g/ml Ni | |
|------------------|------------|--------|-------------|--------|
| | 15 min | 30 min | 15 min | 30 min |
| Le rendement (%) | 77 | 79 | 77 | 76 |

Tableau 21 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1

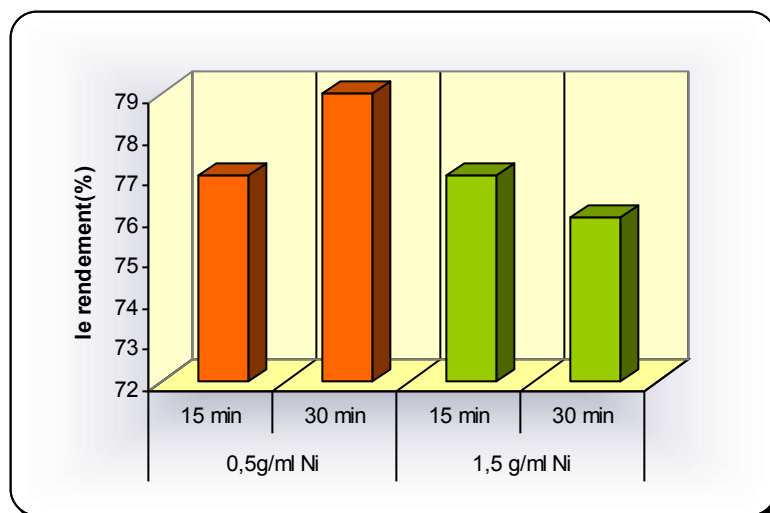


Figure 5.7 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement.

Pour cette proportion, dans le cas de 0,5 g/ml Ni, la réaction de 30 min a donné un rendement plus élevé que dans la réaction de 15 min, donc le rendement augmente avec l'augmentation du temps. Dans ce cas, on peut dire qu'on a une bonne conversion de l'huile en glycérides hémi synthétiques.

Un rendement est trouvé identique dans les deux quantités de catalyseur à un temps de réaction équivalent (15 min).

Dans le cas de 1,5 g/ml, le rendement de la réaction de 15 min est supérieur à celui de la réaction de 30 min donc, la transformation de l'huile de palme en glycéride partielle est mieux que dans la réaction de 30 min.

Effet du catalyseur :

Effet de la quantité du catalyseur :

Point de fusion :

| | 0,5 g/ml Ni | | 1,5 g/ml Ni | |
|----------------------|-------------|--------|-------------|--------|
| | 15 min | 30 min | 15 min | 30 min |
| Point de fusion (°C) | 32,5 | 30,33 | 35 | 33 |

Tableau 22 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1

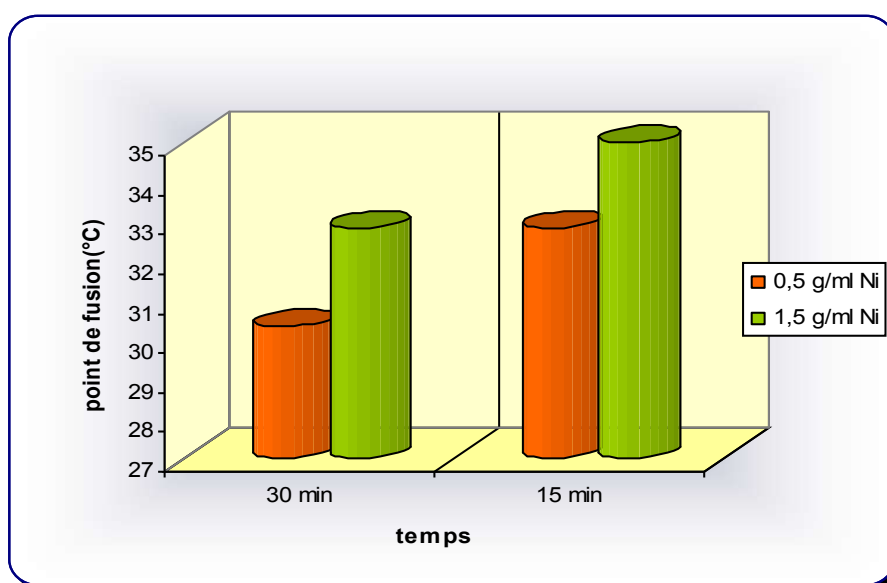


Figure 5.8 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2,5 :1.

Dans cette proportion, le point de fusion diminue avec l'augmentation du temps pour les deux quantités du catalyseur utilisées.

Dans le cas de 1% Ni, le point de fusion de la réaction de 15 min est conforme à la norme. Pour la réaction de 30 min le point de fusion n'est pas valable car il est inférieur à la norme.

Dans le cas de 3% Ni, le point de fusion trouvée dans les deux réactions est conforme à la norme. Le meilleur point de fusion est remarqué dans la réaction de 15 min à 1,5g/ml Ni.

A partir de ces deux résultats, point de fusion et rendement, on conclue que la réaction de 15 min à 1,5g/ml Ni à donner un résultat parfait qui est le point de fusion.

5.2.1.3. Proportion molaire : G/H 1 :2,5

Agitation : 11000 tr/min.

Température : 190-205 °C

Effet de la stoechiométrie :

Le rendement :

| | 0,5g/ml Ni | | 1,5 g/ml Ni | |
|------------------|------------|---------|-------------|--------|
| | 30 min | 1 heure | 15 min | 30 min |
| Le rendement (%) | 90 | 91 | 72 | 56 |

Tableau 23 : rendement de la proportion molaire G/H 1:2,5

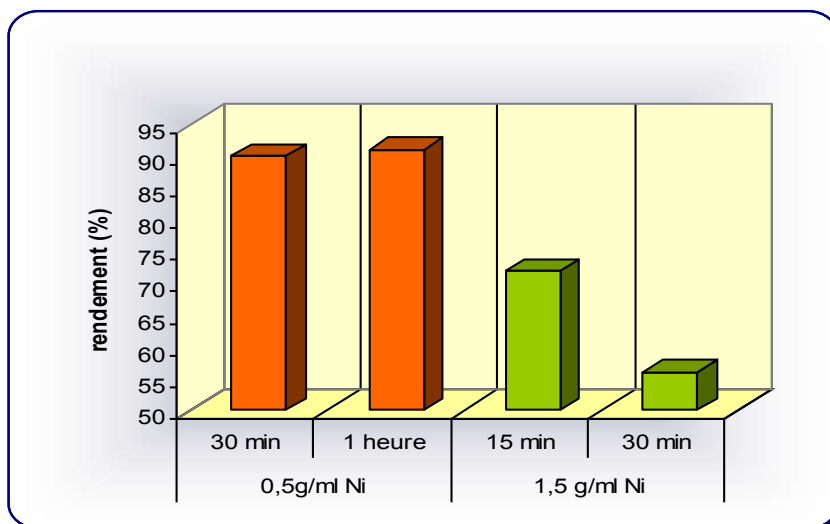


Figure 5.9 : effet de la proportion molaire G/H 1:2,5 sur le rendement.

Pour cette proportion, le rendement est en pourcentage très élevé dans le cas de 0,5 g/ml Ni d'où le rendement dans les deux réactions 15 min et 30 min est presque identique, ce qui explique que la conversion de l'huile de palme est presque totale.

Pour le cas de 1,5 g/ml Ni, le rendement diminue dans les deux réactions. Dans la réaction de 15 min le rendement est supérieur que celui de la réaction de 30 min, donc la conversion est beaucoup mieux dans la réaction de 15 min.

Effet du catalyseur :

Effet de la quantité du catalyseur :

| | 0,5 g/ml Ni | | 1,5 g/ml Ni | |
|----------------------|-------------|---------|-------------|--------|
| | 30 min | 1 heure | 15 min | 30 min |
| Point de fusion (°C) | 22,5 | 22 | 30 | 22 |

Tableau 24 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1:2,5

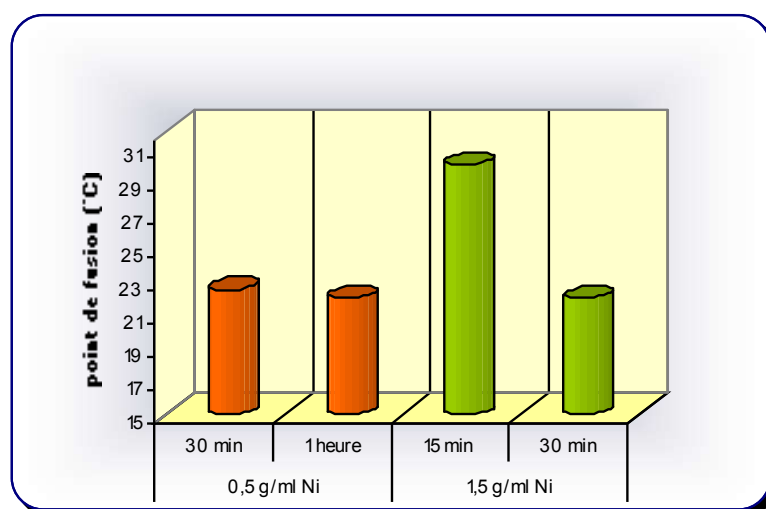


Figure 5.10 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 1: 2,5

Pour cette proportion, on remarque que le point de fusion diminue avec l'augmentation du temps.

Le point de fusion trouvée dans toutes les réactions de cette proportion ne sont pas conforme à la norme, du fait de la faible quantité du glycérol utilisé qui ne nous a pas permet de transformer une grande quantité d'acide gras.

Donc on peut dire pour cette proportion qu'on ne peut pas utilisé un excès d'huile par rapport au glycérol.

5.2.1.4. Proportion molaire : G/H 2 :1

Agitation : 11000 tr/min.

Température : 190-205 °C

Effet de la stoechiométrie :

Le rendement :

| | 1,5 g/ml Ni | |
|---------------|-------------|--------|
| | 15 min | 30 min |
| Rendement (%) | 83 | 78 |

Tableau 25 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1.

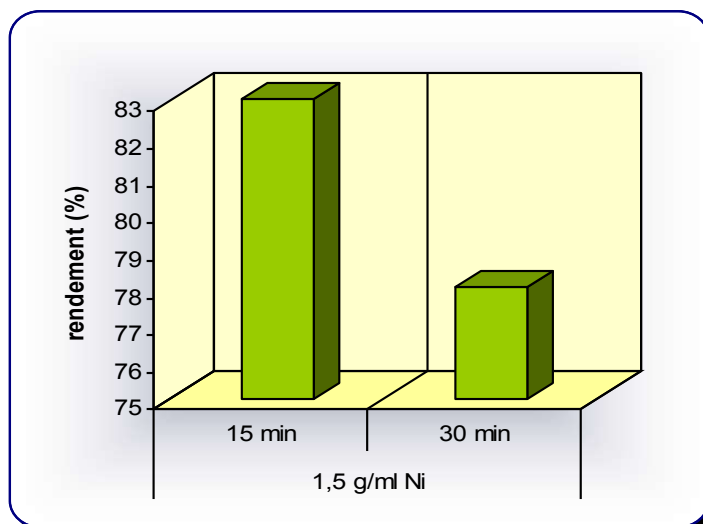


Figure 5.11 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement.

Le rendement de cette proportion pour la réaction de 15 min est parfait que celui de la réaction de 30 min. Donc la conversion de l'huile dans la réaction de 15 min est très importante par rapport à l'autre réaction, pour cette raison, on peut dire que la réaction de 15 min est parfaite.

Effet du catalyseur :

| | 1,5g/ml Ni | |
|----------------------|------------|--------|
| | 15 min | 30 min |
| Point de fusion (°C) | 39,66 | 31,33 |

Tableau 26 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1

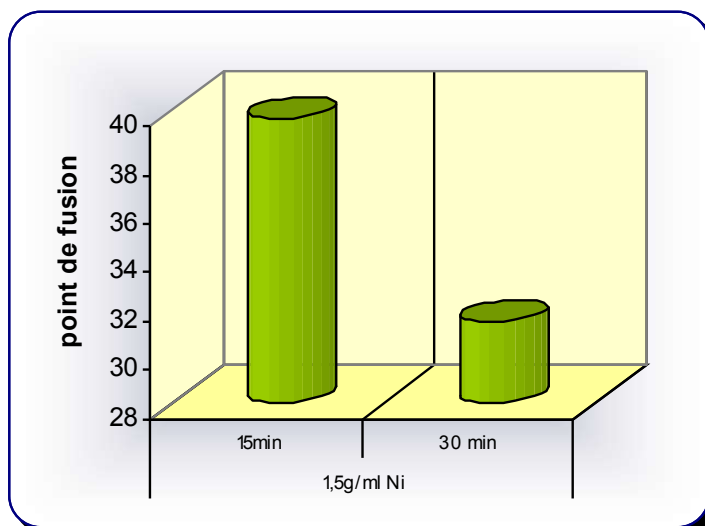


Figure 5.12 : influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion de la proportion molaire G/H 2 :1.

Cette proportion à donner un point de fusion parfait à un temps minimum, alors que dans la réaction de 30 min le point de fusion est inférieur.

Conclusion générale de tous les résultats :

| | Proportion molaire | Temps réaction | de Rendement (%) | Point de fusion (°C) |
|-------------|--------------------|----------------|------------------|----------------------|
| 0,5 g/ml Ni | G/H 6 :1 | 30 min | 47 | 32 |
| | G/H 6 :1 | 1 heure | 58 | 30 |
| | G/H 1 :2,5 | 30 min | 90 | 22,5 |
| | G/H 1 :2,5 | 1 heure | 91 | 22 |
| | G/H 2,5 :1 | 30 min | 79 | 30,33 |
| | G/H 2,5 :1 | 15min | 77 | 32,5 |
| 1,5 g/ml Ni | G/H 2,5 :1 | 30 min | 76 | 33 |
| | G/H 2,5 :1 | 15 min | 77 | 35 |
| | G/H 1 :2,5 | 15 min | 72 | 30 |
| | G/H 1 :2,5 | 30 min | 56 | 22 |
| | G/H 2 :1 | 15 min | 83 | 39,66 |
| | G/H 2 :1 | 30 min | 78 | 31,33 |

Tableau 27 : résumé de tout les résultats des proportions étudiées.

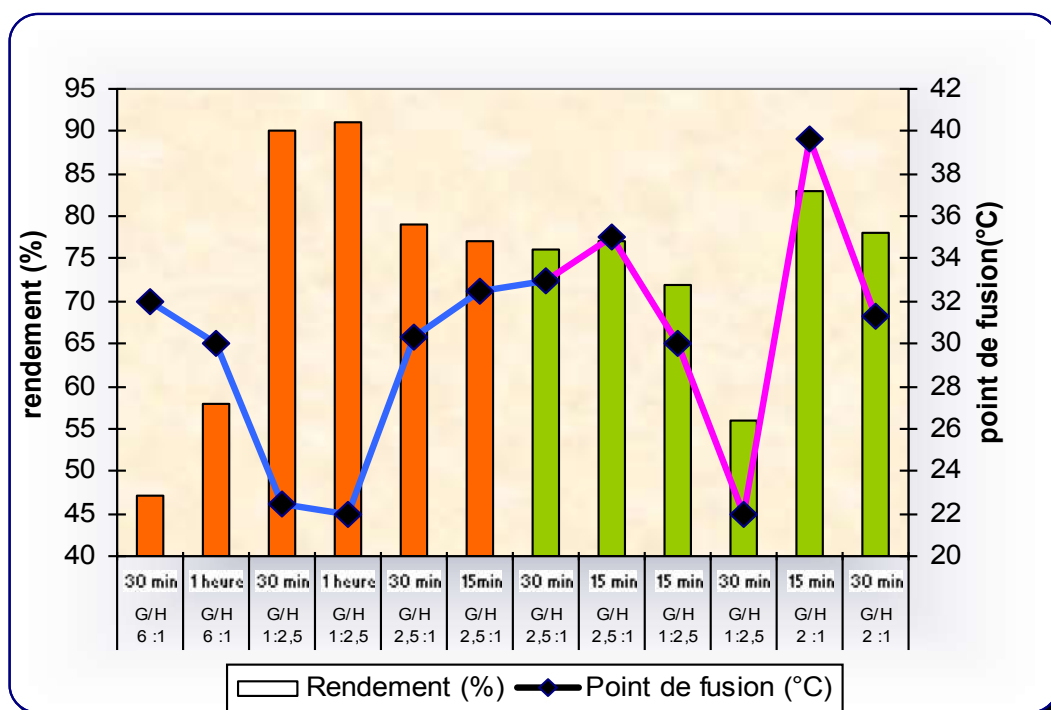


Figure 5.13 : schéma comparatif des résultats obtenus pour différentes proportions molaires.

Vu que le point de fusion des glycérides hémi synthétique est de 32-45°C, on conclut :

A partir de tous ces résultats, et par comparaison des meilleurs rendements et points de fusion favorables pour synthétiser un certain genre d'excipient : les glycérides hémi synthétiques, nous avons arrivé à une conclusion que les deux meilleures proportions qui ont donné des résultats parfaites sont : G/H 2 :1 et G/H 2,5 :1

Et pour cela, on va faire une étude complète sur ces deux proportions pour voir leurs différentes propriétés.

5.3. ÉTUDE :

5.3.1. PROPORTION MOLAIRE

G/H 2 :1

Agitation : 11000 tr/min.

Température : 190-205 °C

5.3.1.1. Effet de la stoechiométrie :

1. le rendement :

Le calcul du rendement pour cette proportion à différentes quantités du catalyseur de Nickel et un autre catalyseur comparatif ainsi à des périodes de temps (15 min, 30 min et 1 heure) a donné ces résultats résumés dans les tableaux (28) et (29) ci dessous :

1^{er} cas : calcul du rendement à différents quantités du catalyseur (Ni) :

| | | 15 min | 30 min | 1Heure |
|------------------|------------|--------|--------|--------|
| Le rendement (%) | 0,5g/ml Ni | 81 | 79 | 76 |
| | 1,5g/ml Ni | 83 | 78 | 78 |

Tableau 28 : rendement de la proportion G/H 2 :1

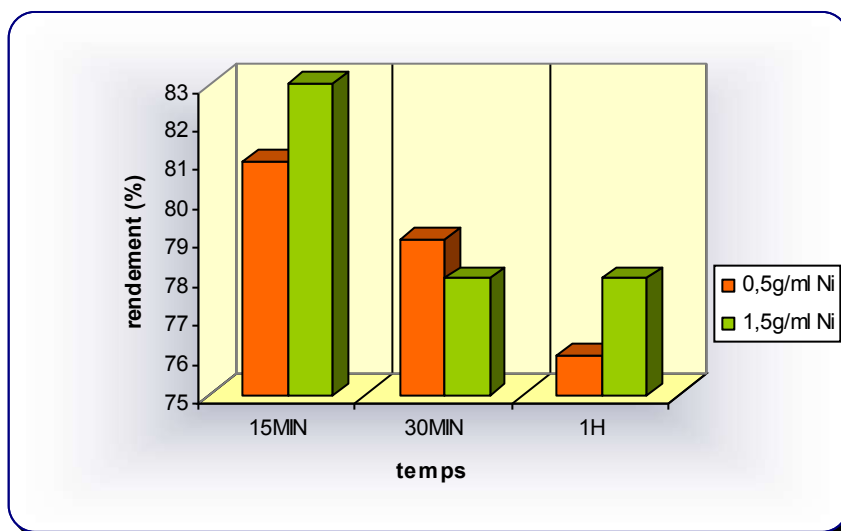


Figure 5.14 : effet de la proportion molaire G/H 2 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel.

A partir de ces résultats, on remarque que les rendements obtenus dans les réactions de 15 min sont les plus élevés que ceux trouvés dans les réactions de 30 min et d'une heure dans les deux quantités du catalyseur utilisé.

L'utilisation de 1% de Ni qui correspond à 0,5 g par rapport à la masse d'huile utilisé à donné un bon rendement dans la réaction de 15 min qui tend à diminuer dans les réactions de 30 min et d'une heure.

L'augmentation du pourcentage du catalyseur utilisé à 3% Ni c'est à dire 1,5 g en masse par rapport à la masse d'huile utilisé à donner une très bonne conversion de l'huile de palme en glycéride partielle, c'est à dire que la réaction est presque totale à un temps de réaction minimale qui tend à diminuer dans la réaction de 30 min et reste stable dans la réaction d'une heure.

En conclusion, la bonne conversion de l'huile se fait à un temps minimale 15 min dans les deux quantités du catalyseur.

2^{ème} cas : calcul du rendement pour un autre catalyseur (NaOH) :

Un autre catalyseur est étudié qui est la soude à 1%, pour voir l'influence de ce dernier sur la conversion de l'huile par rapport au Nickel.

| | | 15MIN | 30MIN | 1H |
|------------------|--------------|-------|-------|----|
| Le rendement (%) | 0,5g/ml NaOH | 81 | 71 | 78 |

Tableau 29 : rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude.

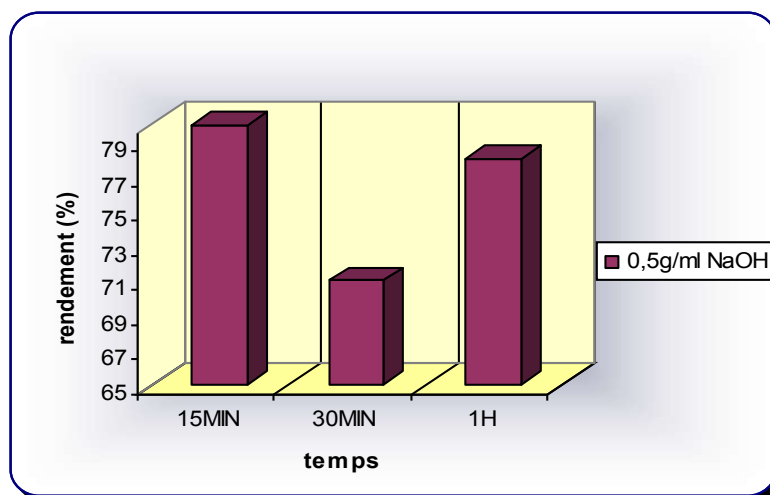


Figure 5.15 : effet du rendement de la proportion molaire G/H 2 :1 dans le cas de la soude.

Une bonne conversion est observé dans la réaction de 15 min d'ou le rendement représente la valeur maximale par rapport aux deux autres réactions 30 min et 1 heure.

De tout ces résultats, le meilleur rendement trouvé est à 15 min pour une quantité de catalyseur 1,5 g/ml de Nickel c'est à dire la bonne conversion de l'huile est obtenus dans ces conditions.

5.3.1.2. Effet du catalyseur :

Influence de la quantité du catalyseur :

L'influence de la quantité du catalyseur a été étudiée dans la réaction de transestérification de l'huile de palme par glycérol avec une proportion molaire G/H 2 :1 en utilisant le sulfate de nickel comme catalyseur.

Les deux quantité de catalyseur 1% et 3% Ni ont donné des résultats différents pour des périodes de temps variés au niveau du point de fusion, les résultats sont bien exprimé dans le tableau suivant :

| | 15 min | 30 min | 1 heure |
|-------------|--------|--------|---------|
| 0,5 g/ml Ni | 31 | 31,5 | 25 |
| 1,5 g/ml Ni | 39,66 | 31,33 | 27,5 |

Tableau30 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1

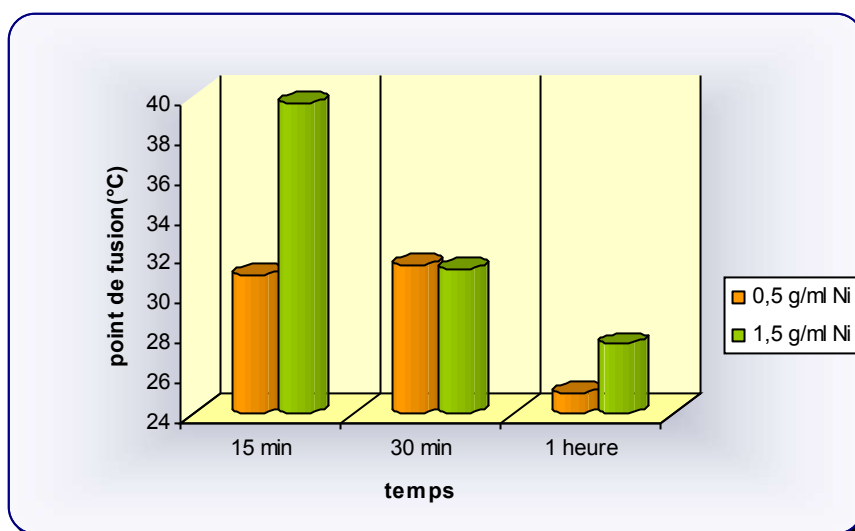


Figure 5.16 : représentation en histogramme de l'effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2 :1

Sachant que le point de fusion des glycérides hémi synthétiques est de 32-45 °C, par comparaison à nos résultats obtenu dans le cas de 1% Ni, on remarque qu'ils sont tous inférieur à la valeur minimale des normes.

Dans le cas de 3% Ni, le point de fusion obtenu à 15 min est dans l'intervalle des glycérides hémi synthétiques industrielles et il est d'une valeur très importante.

Pour les réactions de 30 min et d'une heure, le point de fusion diminue successivement.

La réaction du glycérolyse est d'autant plus rapide lorsque on ajoute une quantité plus du catalyseur (Ni) donc le meilleur point de fusion trouvé est dans la réaction de 15 min à une quantité de catalyseurs de 3% de Nickel.

Variation du point de fusion dans l'intervalle [5-15min] :

A partir des résultats précédents, vu qu'on a trouvé un point de fusion formidable à un temps de réaction 15 min, on essaye de voir la variation du point de fusion avant ce temps. Pour cette raison, on réalise des expériences dans l'intervalle [5 – 15 min].

Dans le cas de la réaction sans catalyseur, on effectue le mélange puis on le chauffe jusqu'à l'ébullition et on agite en même temps jusqu'à 5 min puis on prélève une quantité (réaction a)

On ajoutant la quantité nécessaire du catalyseur (1,5 g/ml Ni), qui représente la (réaction b), on prélève des échantillons à des moments différents (5, 7, 10, 13 et 15 min).

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant :

| | Réaction sans catalyseur (réaction a) | | Réaction avec catalyseur à 1,5g/ml Ni (réaction b) | | | |
|--------------------|---------------------------------------|-------|--|----|----|-------|
| Temps (min) | 05 | 05 | 07 | 10 | 13 | 15 |
| Point de fusion °C | 40,5 | 38,66 | 33 | 34 | 36 | 39,66 |

Tableau 31 : variation du point de fusion.

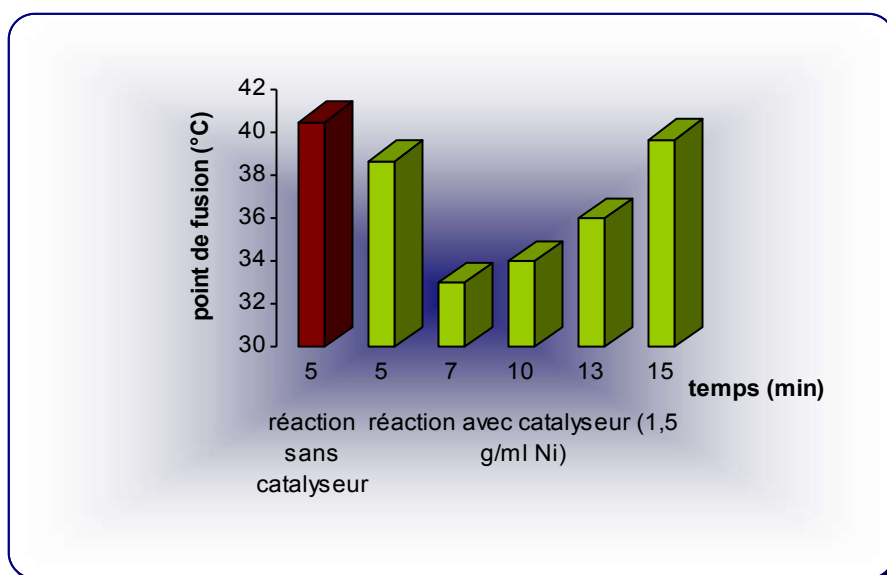


Figure 5.17 : variation du point de fusion dans l'intervalle [5-15min].

A partir de ces résultats, on remarque que le point de fusion de la réaction sans catalyseur est élevé, on peut expliquer cet état par la dégradation des triglycérides qui se combine au glycérol en acides gras libres sachant qu'ils ont des points de fusion importante.

A 5 minute le point de fusion ne change pas beaucoup ; on peut dire que la réaction n'a pas encore commencé c'est à dire que le catalyseur n'a pas encore accélère la réaction.

A 7 minute le point de fusion s'abaisse d'ou la réaction se déroule donc probablement les monoglycéride composé d'acide gras insaturé commence à ce former, et **à 10 minute** on a pas un grand changement.

A 13 min le point de fusion s'élève à 36 °C on peu dire que les mono glycérides se dégradent en diglycérides, le point de fusion continu à augmenter jusqu'à 39,66°C à 15 min. après ce temps le point de fusion s'abaisse. Donc on peut estimer que la réaction se termine à 15 min, Avec un point de fusion parfait.

Effet de la qualité du catalyseur :

On utilise dans ce cas l'hydroxyde de sodium comme un autre catalyseurs à une quantité de 1% pour voir la différence, ainsi l'influence de ce dernier sur le point de fusion et sur la qualité du produit obtenu, les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau suivant :

| | 15 min | 30 min | 1heure |
|--------------|---------------|---------------|---------------|
| 0,5g/ml NaOH | 32,33 | 33,66 | 33,33 |

Tableau 32 : influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion.

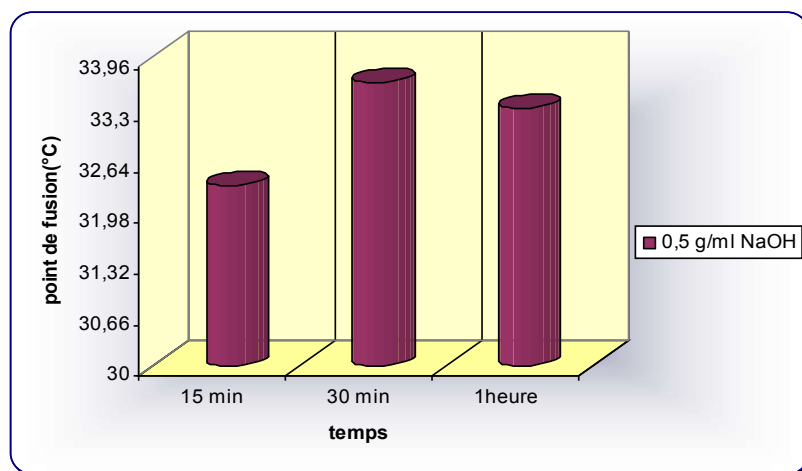


Figure 5. 18 : influence de la soude sur le point de fusion.

Dans ce cas, le point de fusion trouvé dans les trois périodes du temps sont conforme à la norme. Le meilleur point de fusion est à 30 min, pour la réaction de 15 min le point de fusion est assez bas que dans la réaction d'1 heure.

On conclusion : à partir de tous ces résultats, on explique ces variations du point de fusion par la longueur et la saturation des acides gras qui se colle sur le glycérol, sachant que ce dernier augmente avec l'augmentation des chaînes carbonylés des acides gras saturé et l'inverse.

Donc pour le résultat qu'on a trouvée dans la réaction de 15 min dans le cas de 1,5 g/ml Ni, on peut dire qu'on a la formation d'un mélange des glycérides d'acides gras saturé ou mono insaturé à longue chaîne. Probablement un mélange homogène ou hétérogène de di ou tri (palmitine, stéarine ou oléine).

5.3.1.3. Effet du temps :

L'identification de nos produits obtenus par l'analyse par chromatographie sur couche mince est partagée en trois cas selon la quantité et la qualité du catalyseur utilisé :

Premier cas :

↻ A 0,5g de Nickel (1% Ni) :

L'analyse par CCM à différents temps de réactions à donner les résultats suivants :

↻ Pour la réaction de 15 min :

On voit qu'il y a quatre tache principale à différent Rf, la première tache apparaît à un Rf 0,042 ~ 0,05 : on assimile qu'on a la formation des monoglycérides. La deuxième tache à

un Rf de 0,33 qui représente les 1,2-diglycérides ; la troisième tache à un Rf environ 0,44 donc on peut dire qu'on a la composition des 1,3-diglycérides et le dernier Rf est à 0,61 qui représente la formation des triglycérides.

☞ **Pour la réaction de 30 min :**

On voit qu'il y a uniquement trois taches, les mono glycérides et les 1,2-diglycérides se dégradent en 1,3-diglycérides d'où le Rf 0,44 en quantité un peu élevée que celle trouvée dans la réaction de 15 min. La deuxième tache apparaît à un Rf 0,61 qui indique la présence des triglycérides aussi les dimensions de cette tache sont importantes par rapport à celle présentée dans la réaction de 15 min.

Une troisième tache qui apparaît à un Rf 0,98 qui indique la présence des huiles non réagies ou les huiles qui vont disparaître.

☞ **Pour la réaction de 1 heure :**

Les mêmes taches qui apparaissent dans la réaction de 30 min avec les mêmes Rf seulement les dimensions des taches sont un peu plus petites que les précédentes.

Deuxième cas :

L'analyse par CCM à différents temps de réactions à donner les résultats suivants :

☞ **A 1,5 g/ml Nickel (3% Ni) :**

Dans ce cas, on veut voir à quel moment les glycérides hémisynthétiques commencent à se former.

Pour cela, la première identification est faite pour une réaction sans catalyseur d'où on effectue le mélange réactionnel pendant 5 min aux mêmes température et agitation.

Les autres identifications sont faites dans une réaction en présence du catalyseur à 1,5g/ml Ni et on prélève des échantillons à des moments différents : 5 min, 7 min, 10 min, 13 min et 15 min, les résultats sont exprimés dans la figure suivante :

On note la réaction (a') celle appliquée sans catalyseur :

Dans ce cas on a trois taches, la première tache de faible dimension apparaît à un Rf 0,37 probablement sont les 1,2-diglycérides, l'autre tache aussi de faible dimension est à un Rf 0,54 donc se sont les 1,3-diglycérides qui se forment et la dernière tache se présente à un Rf 0,85 qui indique la présence de l'huile.

On note la réaction (b') celle appliqué en présence du catalyseur à 1,5g/ml Ni :

A 5min : on voit dans ce cas l'apparition de trois taches à des Rf identique que celle trouvés dans la réaction sans catalyseur seulement les dimensions sans un peu moins que les précédentes dans ce cas on peu dire que la réaction n'est pas effectué

A 7min : on a l'apparition de quatre taches, la première tache de faible dimension apparaît à un Rf environ 0,042, donc probablement on a la formation des mono glycérides, une autre tache apparaît à un Rf 0,3 qui indique la formation des 1,2-diglycérides.

La troisième tache apparaît à un Rf 0,47 représente les 1,3-diglycérides et la dernière tache apparaît à un Rf 0,85 qui indique la présence des huiles non réagit.

A 10 min on a l'apparition seulement trois taches, en premier on remarque la disparition des mono glycérides car ils se dégradent en 1,2-diglycérides d'ou le Rf est à 0,3 les dimension de cette tache sont un peu grand que celle apparaît dans la réaction de 7 min.

Une deuxième tache de faible dimension apparaît à un Rf 0,5 qui indique la formation des 1,3-diglycérides, la dernière tache apparaît à 0,85 représente l'huile non réagit.

A 13 min les mêmes taches qui apparaissent dans la réaction de 10 min avec les mêmes Rf, seulement la différence est dans les dimensions de ces derniers d'ou les diglycérides qui se formes à 13 min sont plus volumineux que celles qui se formes dans la réaction de 10 min.

☞ **Pour la réaction de 15 min :**

Pour cette réaction de 15 min, ils apparaissent trois taches à des Rf différents. En premier on remarque l'absence des mono glycérides, ils se dégradent directement vers la formation des 1,2 diglycérides à un Rf environ 0,35 ; la deuxième tache apparaît à un Rf 0,53 qui indique la présence des 1,3- diglycérides en dimension un peu élevé que celle trouvé dans le cas de 1,2-diglycéride ; une troisième tache qui apparaît à un Rf environ 0,69 qui indique la présence des triglycérides de quantité importante.

☞ **Pour la réaction de 30min**

Dans cette réaction on a l'apparition de trois tache d'ou la première tache apparaît à un Rf 0,3 qui montre la présence des 1,2-diglycérides mais de quantité inférieur à celle trouvé dans la réaction de 15 min.

Une autre tache qui apparaît à un Rf 0,45, probablement on a la formation des 1,3-diglycérides de quantité presque identique à celle trouvé dans la réaction de 15 min, la dernière tache apparaît à un Rf environ 0,8 qui représente les huiles non réagit.

☞ **Pour la réaction d' 1 heure :**

On remarque que les 1,2-diglycérides disparaissent et se dégradent probablement en 1,3-diglycérides à un Rf 0,45 en dimension inférieure que celle trouvée dans la réaction de 30min, une autre tache qui apparaît à un Rf 0,61 de diamètre presque identique avec la tache précédente qui indique la présence des triglycérides.

Sachant que le point de fusion de la réaction (a) est de 39,66°C, la réaction (b) est 31,33°C et la réaction (c) est 27,5°C ; par comparaison de tous ces résultats, en tenant compte que la réaction effectuée à 15 min est en bon résultat par rapport aux deux autres réactions vu le point de fusion le plus élevé et qui est conforme à la norme. Ainsi la formation des deux types de diglycérides en quantité plus importante que dans les autres cas.

On peut expliquer cette différence dans le point de fusion par la composition en acides gras qui s'attachent au glycérol, sachant que le point de fusion le plus élevé dépend de la chaîne carbonyle d'acide gras la plus longue et la plus saturée et l'inverse pour les points de fusion les moins élevés.

Par cette explication, on peut dire que les acides gras qui s'attachent au glycérol sont l'acide palmitique ou stéarique, donc probablement on a la formation des dipalmitines, dioléines ou un mélange palmito-oléine en différents isomères 1,2(1,3) d'où les dimensions des 1,3 diglycérides sont en quantité plus que les 1,2 diglycérides.

Les triglycérides sont plus volumineux, on suppose qu'on a un mélange qui contient les tripalmitines en quantité importante.

Troisième cas

Une autre analyse par CCM est étudiée pour voir l'influence de la qualité du catalyseur.

☞ **0,5 g/ml de NaOH (1%)**

Le catalyseur utilisé dans ce cas est l'hydroxyde de sodium à 1% c'est à dire 0,5g en masse par rapport à la masse d'huile utilisée, les résultats de cette analyse sont donnés dans la figure suivante :

☞ **Pour la réaction de 15 min :**

Dans ce cas, l'analyse par CCM a donné quatre taches différentes, la première tache apparaît à un Rf 0,03 cette valeur n'appartient pas à l'intervalle des mono glycérides, une deuxième tache apparaît à un Rf 0,2 cette valeur indique probablement l'apparition des acides gras libres, la troisième tache à un Rf 0,35 indique la présence des 1,2-diglycérides et la dernière tache apparaît à un Rf 0,80 représente l'huile non réagie.

Dans ce cas on peut dire que la conversion de l'huile de palme en glycérides hémi synthétiques n'était pas totale car le temps de réaction n'est pas suffisant.

☞ **Pour la réaction de 30 min :**

On a l'apparition de trois taches, la première à un Rf 0,05 qui indique la formation des mono glycérides, la deuxième tache apparaît à un Rf 0,45 donc probablement on a la formation des 1,3-diglycérides et la dernière tache apparaît à un Rf 0,6 indique l'apparition des triglycérides.

☞ **Pour la réaction d'1heure :**

On voit dans ce cas l'apparition de quatre taches à des Rf différents ; la première tache apparaît à un Rf 0,033, la deuxième tache apparaît à 0,3 indique la formation des 1,2-di glycérides, une troisième tache à un Rf environ 0,42 peut être qu'ils sont les 1,3-diglycérides qui commence à se former. La dernière tache apparaît à un Rf 0,69 probablement se sont les triglycérides qui apparaissent.

5.3.1.4. Propriété physico chimique des produits synthésisé :

Indice de saponification :

| | 15MIN | 30MIN | 1H |
|--------------|-------|-------|--------|
| 0,5g/ml NaOH | 53,3 | 60,3 | 49 |
| 0,5g/ml Ni | 68,7 | 39,27 | 60,3 |
| 1,5g/ml Ni | 214,6 | 18,23 | 137,45 |

Tableau 33 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 : 1

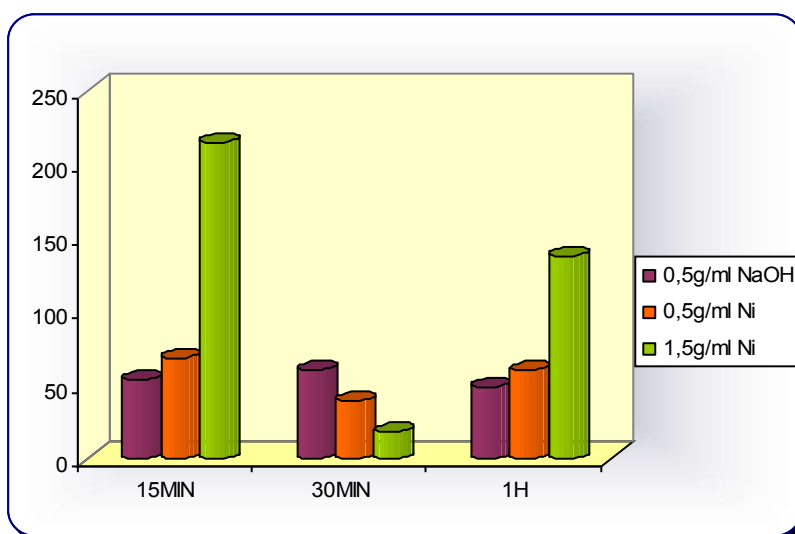


Figure 5.19 : schéma de l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2 : 1

Sachant que les normes donné par la pharmacopée européenne de l'indice de saponification des glycérides hémi synthétiques sont dans l'intervalle 200-260 mg KOH/g, par comparaison avec nos résultats trouvés, on conclu que l'indice de saponification trouvé dans la réaction de 15 min à 3% Ni fait appartient à l'intervalle et conforme.

Les autres résultats trouvés dans les autres réactions sont en valeur très basse, sauf la réaction d'une heure à 1,5g/ml, la valeur est élevée mais toutes ces valeurs n'appartiennent pas aux normes.

On conclusion, on dit que le résultat trouvé dans la réaction de 15 min à 1,5g/ml Ni est le meilleur.

Indice d'acide :

| | 15MIN | 30MIN | 1H |
|--------------|-------|-------|------|
| 0,5g/ml NaOH | 0,95 | 1,29 | 1,34 |
| 0,5g/ml Ni | 0,61 | 0,84 | 0,95 |
| 1,5g/ml Ni | 0,5 | 0,84 | 1,12 |

Tableau 34 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1

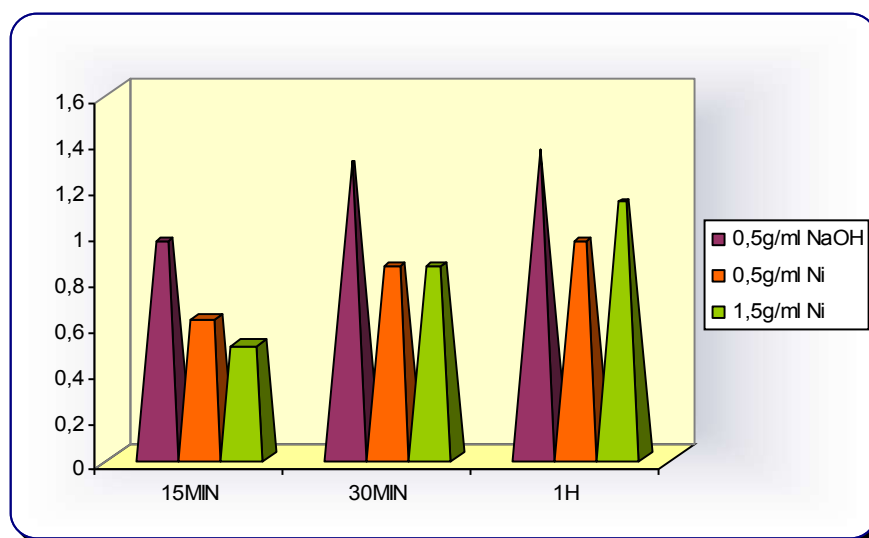


Figure 5.20 : schéma de l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1

Pour cet indice les normes données par la pharmacopée européenne sont dans l'intervalle 0,2-1 mg KOH/g mais la plus part sont d'une valeur <0,5.

Dans les trois cas, l'acidité des produits obtenu augmente avec l'augmentation du temps, c'est à dire qu'on a beaucoup d'acide gras libre dans les produits synthétisé.

Le meilleur indice trouvé et dans la réaction de 15 min de valeur 0,5 conforme à la norme.

Indice d'hydroxyle :

| | 15 min | 30 min | 1H |
|--------------|--------|--------|--------|
| 0,5g/ml NaOH | 65,44 | 117,65 | 100,88 |
| 0,5g/ml Ni | 37,06 | 9,25 | 97,68 |
| 1,5g/ml Ni | 84,65 | 107,4 | 114,68 |

Tableau 35 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1

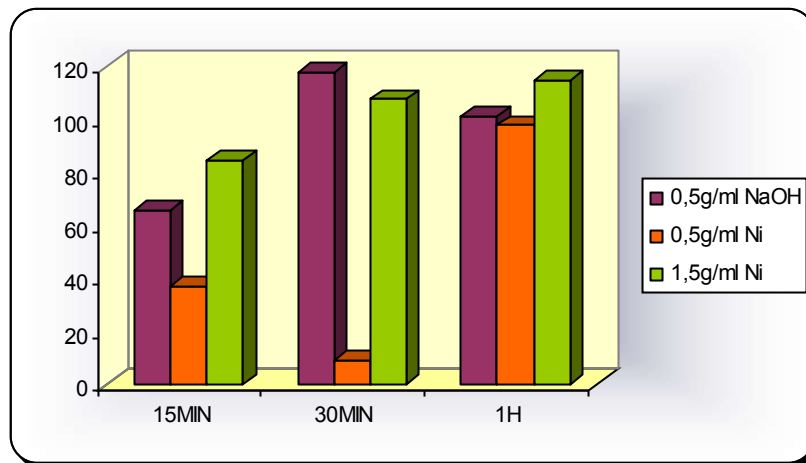


Figure 5.21 : Indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2 :1.

Sachant que les normes donné par la pharmacopée européenne de l'indice d'hydroxyle des glycérides hémi synthétiques sont inférieur à 100 mg KOH/g, par comparaison à nos résultats, on trouve que dans le cas de 0,5 g/ml NaOH pour la réaction de 15 min la valeur est dans l'intervalle mais les autres valeurs n'appartiennent pas aux valeurs des glycérides hémi synthétiques.

Dans le cas de 0,5 g/ml Ni, on trouve que tout les valeurs de l'indice sont valable. Dans le cas de 1,5 g/ml Ni pour les deux réactions 30 min et 1heure l'indice d'hydroxyle n'appartient pas à l'intervalle.

Dans la réaction de 15 min, la valeur de l'indice d'hydroxyle est conforme.

Conclusion partielle des résultats trouvés dans la proportion molaire G/H 2 :1

Sachant que notre but de recherche est de synthétiser un certain genre d'excipients qui sont les glycérides hémi synthétiques, on peut dire qu'on a arrivé à un certain nombre de produits à différentes conditions et qu'ils ont des points de fusion conforme aux normes et leur composition chimique contient une quantité importante en diglycérides et triglycérides, on résume ces résultats (rendement et point de fusion) dans le tableau suivant :

| | 1,5g Ni (15min) | 0,5g NaOH (30 min) |
|----------------------|-----------------|--------------------|
| Rendement (%) | 83 | 71 |
| Point de fusion (°C) | 39,66 | 33,66 |

Tableau 36 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2 :1

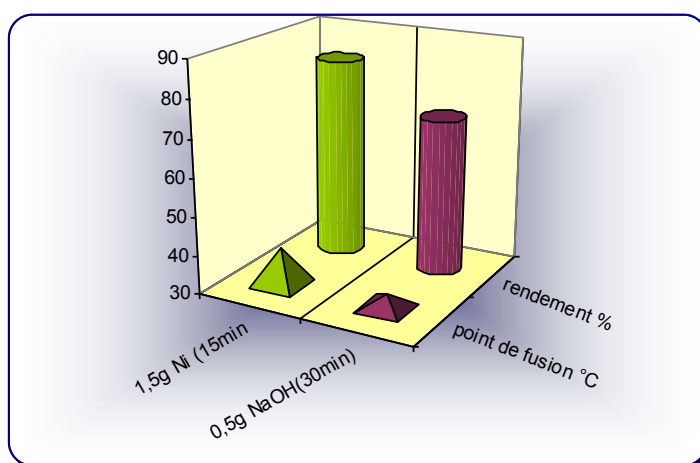


Figure 5.22 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2 :1

Un autre but est prit en considération, c'est d'avoir des glycérides avec un point de fusion supérieur à 35°C.

A partir de ces résultats, on conclut que les meilleurs conditions optimum pour synthétiser les glycérides hémi synthétique à un rendement élevé et un point de fusion importante ainsi un mélange des glycéride sont :

Proportion molaire G/H 2 :1, un temps de réaction 15min, la quantité du catalyseur 3% Ni, une agitation approprier à 11000 tr/min et une température 190-205 °C

5.3.2. Proportion molaire G/H 2,5 :1

Agitation : 11000 tr/min.

Température : 190-205 °C

5.3.2.1. Effet de la stoechiométrie :

1/ le rendement :

Le calcul du rendement pour cette proportion à différentes quantité du catalyseur le Nickel et un autre catalyseur comparatif ainsi à des périodes de temps (15 min, 30 min et 1 heure) a donné ces résultats résumés dans les tableaux (37) et (38) ci dessous :

1^{er} cas : calcul du rendement à différents quantités du catalyseur (Ni) :

| | | 15MIN | 30MIN | 1H |
|------------------|------------|-------|-------|------|
| Le rendement (%) | 0,5g/ml Ni | 77 | 79 | 73 |
| | 1,5g/ml Ni | 77 | 76 | 76,5 |

Tableau 37 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel

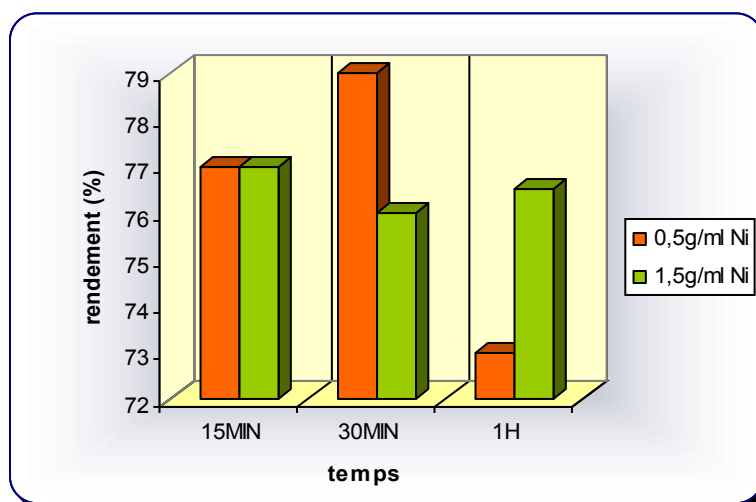


Figure 5.23 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas du Nickel.

A partir de ces résultats, dans le cas de 1% de Ni (0,5g en masse par rapport à la masse d'huile utilisé) le rendement est un peu bas dans la réaction de 15 min mais il s'élève dans la réaction de 30 min et diminue avec l'augmentation du temps c'est à dire à 1 heure. Dans ce cas, on peut dire que la bonne conversion de l'huile est dans la réaction de 30 min.

Dans le cas de 3% de Ni (1,5g en masse par rapport à la masse d'huile utilisé), le rendement dans la réaction de 15 min est élevé ce qui explique que la conversion de l'huile est meilleurs dans ce temps. Pour les réactions de 30 min et d'1 heure on remarque qu'il y a une diminution faible et successive.

Un résultat est trouvé identique dans la réaction de 15 min des deux différentes quantités du catalyseur utilisé.

2^{ème} cas : calcul du rendement dans le cas de la soude.

| | | 15 min | 30 min | 1Heure |
|------------------|--------------|--------|--------|--------|
| Le rendement (%) | 0,5g/ml NaOH | 71 | 76 | 76 |

Tableau 38 : rendement de la proportion molaire G/H 2,5 :1 dans le cas de la soude.

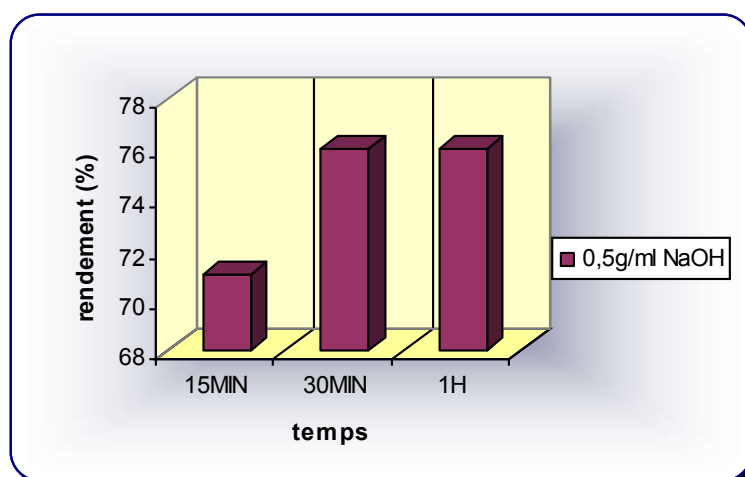


Figure 5.24 : effet de la proportion molaire G/H 2,5 :1 sur le rendement dans le cas de la soude.

Comme déjà dit dans la proportion molaire G/H 2 :1, pour la soude qu'elle est utilisé comme un comparatif de l'autre catalyseur Ni, le rendement de la réaction de 15 min est minimale par rapport aux autres résultats.

Pour les résultats trouvés dans les réactions de 30 min et de 1 heure les rendements sont identiques à celle trouvés dans le cas du Nickel à 3%.

5.3.2.2. Effet du catalyseur :

1. influence de la quantité du catalyseur :

L'influence de la quantité de catalyseur a été aussi étudiée dans cette proportion molaire G/H 2,5 :1 en utilisant le sulfate de nickel comme catalyseur.

La quantité du catalyseur utilisé dans cette proportion a donné des résultats différents pour des périodes variés au niveau du point de fusion, les résultats sont bien exprimés dans le tableau suivant :

| | 15 min | 30 min | 1 heure |
|-------------|--------|--------|---------|
| 0,5 g/ml Ni | 32,5 | 30,33 | 30,66 |
| 1,5 g/ml Ni | 35 | 33 | 31,66 |

Tableau 39 : effet de la quantité du catalyseur sur la proportion molaire G/H 2,5 :1

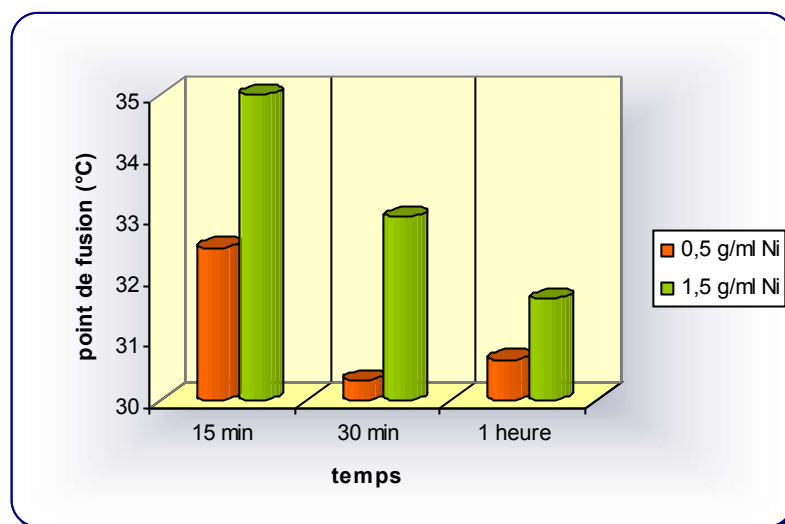


Figure 5.25 : schéma montre l'influence de la quantité du catalyseur sur le point de fusion.

Sachant que la norme donnée par la pharmacopée européenne est de 32-45°C, par comparaison des résultats obtenus dans cette proportion, en tenant compte que pour le cas de 1% Ni le meilleur point de fusion obtenu est à 15 min d'où la valeur est équivalente à la valeur minimale de la norme.

Dans le cas de 3% Ni, le point de fusion est en bon résultat dans les réactions de 15 min et 30 min et diminue au-delà de la valeur minimale des normes dans la réaction d'une heure.

Effet de la qualité du catalyseur :

On utilise dans ce cas l'hydroxyde de sodium comme un autre catalyseur à une quantité de 0,5 g/ml d'eau distillée pour voir la différence ainsi l'influence de ce dernier sur le point de fusion et sur la qualité du produit obtenu de la proportion G/H 2,5 :1, les résultats trouvés sont exprimés dans le tableau suivant :

| | 15 min | 30 min | 1heure |
|--------------|--------|--------|--------|
| 0,5g/ml NaOH | 32,66 | 33,83 | 32,16 |

Tableau 40 : influence de la qualité de la soude sur le point de fusion.

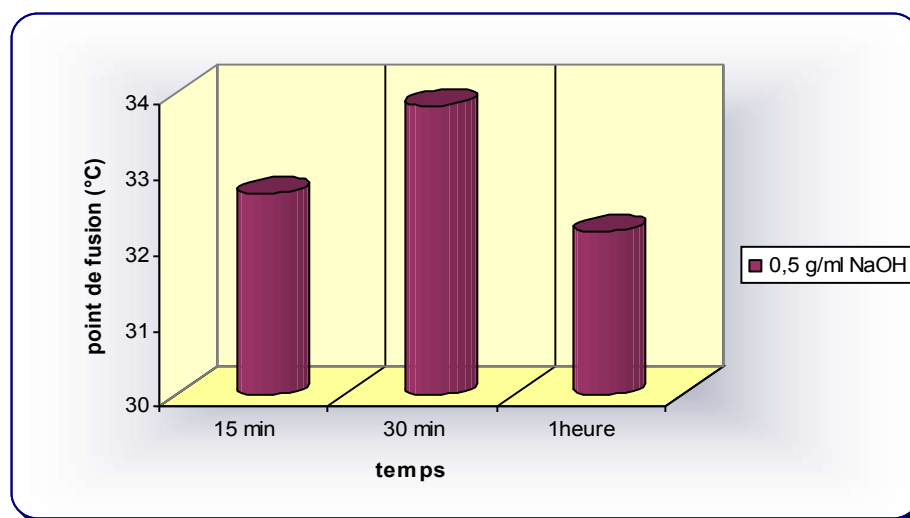


Figure 5.26 : schéma montre l'influence de la qualité du catalyseur sur le point de fusion

L'utilisation de la soude comme un catalyseur a donné des résultats conforme et semblable à la norme donnée par la pharmacopée.

Le meilleur point de fusion obtenu est celui de la réaction de 30 min.

5.3.2.3. Effet du temps

Vu l'importance du temps dans les réactions précédente, on va voir leur influence sur cette proportion et pour cela trois cas qui vont être traité :

Premier cas:

↪ **0,5 g/ml Nickel (1%) :**

↪ **Pour la réaction de 15 min (a):**

L'analyse par CCM dans ce cas à donner quatre taches de Rf différent d'ou la première tache de petit dimension est à un Rf vers 0,32 qui exprime la présence des 1,2-diglycérides une deuxième tache à un Rf 0,42 qui indique probablement la présence des 1,3-diglycérides, les triglycérides apparaissent à un Rf 0,6 d'une quantité importante vu les

dimension de la tache et la dernière tache apparaît à un Rf 0,95 qui représente l'huile disparaît légèrement.

☞ **Pour la réaction de 30 min (b):**

Dans ce cas on remarque la dégradation des 1,2-diglycérides en 1,3-diglycérides car les dimensions de la tache qui apparaît à un Rf 0,42 augmente c'est à dire deviennent plus volumineux que celle trouvé dans le cas de 15 min.

La dernière tache apparaît à un Rf 0,95 qui représente l'huile qui se disparaît légèrement.

☞ **Pour la réaction d'une heure ©:**

Dans ce cas, on voit l'apparition de trois taches, la première tache apparaît à un Rf 0,28 de dimension très importante représente les 1,2-diglycérides, une autre tache aussi de grande taille apparaît à un Rf 0,45 probablement on a la formation des 1,3-diglycérides. La dernière tache sous forme de pâte apparaît à un Rf 0,9 représente l'huile qui se disparaît légèrement.

Le point de fusion de ces trois produits obtenu à 0,5 g/ml de Ni est différent, d'ou le point de fusion trouvé dans la réaction (a) est de 32,83°C, la réaction (b) 30,33°C et la réaction(c) 30,66 °C . Sachant que le point de fusion est on relation avec les acides gras, on explique cette variation par la forme de la chaine carbonylé des acides gras qui s'attache au glycérol, c'est à dire la longueur et la saturation, a chaque fois la chaine est longue et saturé le point de fusion est grand, donc on peut conclure que les glycérides hémi synthétiques former dans le premier cas sont plus important que celle trouvé dans les autres cas.

Deuxième cas :

1,5g/ml Nickel (3%)

☞ **Pour la réaction de 15 min (a):**

Dans ce cas, il apparaît trois taches, la première tache de petite dimension est à un Rf 0,43 donc probablement on a la formation des 1,3-diglycérides, une autre tache à un Rf 0,6 qui indique la présence des triglycérides. La dernière tache apparaît à un Rf 0,95.

☞ **Pour la réaction de 30 min (b):**

On remarque l'apparition de trois taches de dimension un peu élevée par rapport aux celles trouvée dans la réaction précédentes, la première tache se présente à un Rf 0, 31 indique la présence de 1,2-diglycérides qui sont absents dans la réaction de 15 min, une

deuxième tache apparaît à Rf 0,45 probablement on a la formation des 1,3-diglycérides, et la dernière tache apparaît à un Rf 0,8 indique la présence de l'huile non réagit.

☞ **Pour la réaction d'une heure © :**

Dans ce cas on remarque qu'on a les même tache qui se forme dans la réaction (a) avec les même Rf, seulement les triglycérides qui se forme dans ce cas sont un peu volumineux que dans le cas précédent ainsi la dernière tache de Rf 0,95 est plus grande.

A partir de ces trois réaction et par comparaison des point de fusion obtenu sachant que les produits synthétisé dans la réaction (a) ont un point de fusion important 35°C, la réaction (b) 32,83°C et la réaction (c) 31,66°C on conclut que glycérides hémi synthétiques obtenus dans la réaction de 15 min sont les meilleurs que les autres.

Troisième cas :

0,5g/ml NaOH (1%)

☞ **Pour la réaction de 15 min (a):**

On remarque l'apparition de quatre taches différentes en Rf et dimension, d'où la première tache apparaît à un Rf 0,05 qui indique la formation des mono glycérides en faible quantité. Une autre tache à un Rf 0,4 cette valeur est dans l'intervalle de formation des diglycérides 1,2(1,3) donc on la considère comme étant des diglycérides, la troisième tache apparaît à un Rf 0,58 qui indique la présence des triglycérides. La dernière tache apparaît à un Rf 0,93 probablement l'huile non réagit qui va disparaître.

☞ **Pour la réaction 30 min (b):**

L'analyse par CCM de cette réaction donne quatre taches différentes de grande dimension d'où la première tache apparaît à un Rf 0,033 n'indique pas la formation des monoglycérides, la formation des 1,2-diglycérides est en quantité très importante d'où la tache apparaît à un Rf 0,28. La troisième tache apparaît en dimension plus grande que la précédente ainsi que celle apparaît dans la réaction 15 min indique la présence des 1,3-diglycérides, et la dernière tache apparaît à un Rf 0,91 présente l'huile non réagit qui va disparaître.

☞ **Pour la réaction d'une heure ©:**

Dans ce cas, presque les même taches qui apparaissent dans le cas précédent et les facteur de rétention son presque en même valeur, seulement les dimensions de ces taches sont de petit taille que les précédentes, donc, on peut conclure que les glycérides hémi

synthétique formé dans ce cas est en quantité inférieure que ceux formé dans la réaction de 30 min.

Sachant que le point de fusion de la réaction (a) est de 32,66°C, la réaction (b) 33,83°C et la réaction (c) est de 32,16°C, à partir de ces trois cas le meilleur point de fusion est dans la deuxième réaction, par comparaison des résultats trouvées par l'analyse de CCM les résultats trouvées dans la réaction (b) sont comparable avec le point de fusion.

Comme on a déjà expliqué dans les cas précédents, on remarque que les résultats obtenu dans le deuxième cas sont en meilleure composition des glycérides hémi synthétiques vu la grande quantité des diglycérides qui se forme, probablement les acides gras qui s'attachent au glycérol sont en en chaine carbonylé longue et saturé ou mono insaturé.

5.3.2.4. Propriété physico chimique des produits obtenus dans cette proportion :

Indice de saponification :

| | 15MIN | 30MIN | 1H |
|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 0,5g/ml NaOH | 25,25 | 18,25 | 81,31 |
| 0,5g/ml Ni | 123,37 | 109,35 | 95,33 |
| 1,5g/ml Ni | 137,4 | 123,37 | 130,4 |

Tableau 41 : indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1

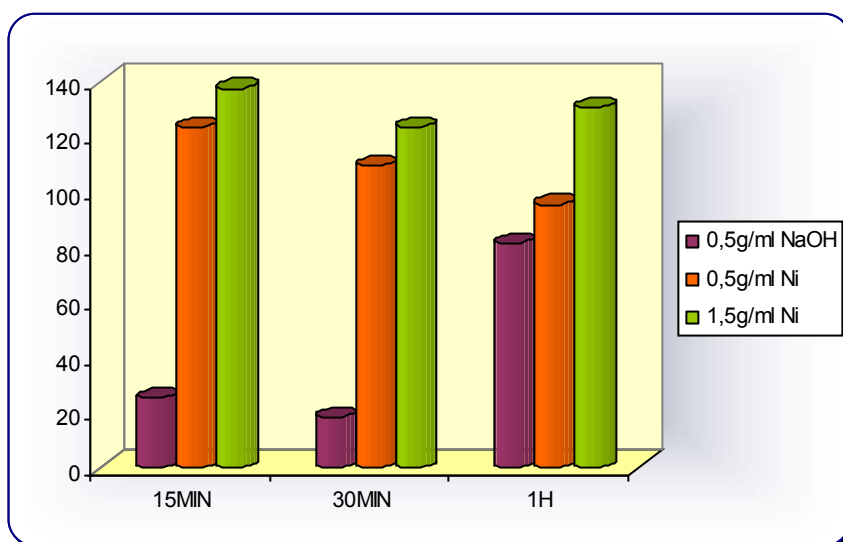


Figure 5.27 : schéma montre l'indice de saponification des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1

Sachant que les normes de l'indice de saponification est de 200-260 mg KOH/g, on conclut que tous les résultats obtenus dans cette proportion ne sont pas dans l'intervalle des glycérides hémi synthétiques.

La valeur la plus élevée est celle de la réaction de 15 min à 1,5g/ml.

Indice d'hydroxyle :

| | 15MIN | 30MIN | 1H |
|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 0,5g/ml NaOH | 112,77 | 135,26 | 23,27 |
| 0,5g/ml Ni | 51,03 | 58,15 | 167,9 |
| 1,5g/ml Ni | 121,11 | 230,64 | 219,7 |

Tableau 42 : indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1

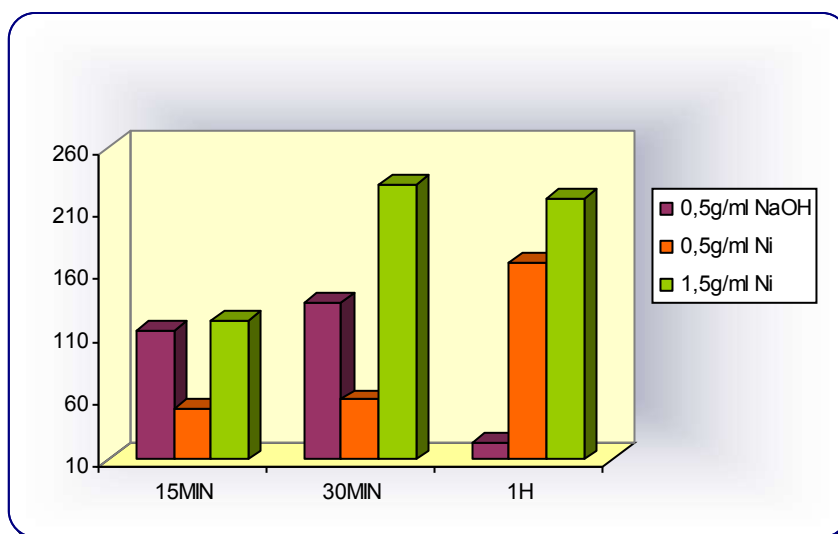


Figure 5.28 : schéma montre l'indice d'hydroxyle des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1

Sachant que les normes donnée par la pharmacopée de l'indice d'hydroxyle sont inférieur à 100 mg KOH/g, on conclu que :

L'indice d'hydroxyle des valeurs trouvées dans les deux réactions de 15 min et de 30 min à 0,5g/ml NaOH sont supérieures au celle de la pharmacopée mais la valeur de la réaction d'une heure est dans l'intervalle.

Dans la réaction de 0,5 g/ml Ni, les deux valeurs de 15 min et 1 heure sont acceptables mais la valeur d'1 heure n'est pas dans l'intervalle.

Pour la réaction de 1,5 g/ml Ni, les trois valeurs sont supérieures aux valeurs des normes, seulement la valeur de 15 min est d'une valeur minimale.

Indice d'acide :

| | 15MIN | 30MIN | 1H |
|--------------|--------------|--------------|-----------|
| 0,5g/ml NaOH | 0,61 | 0,67 | 0,84 |
| 0,5g/ml Ni | 0,56 | 0,67 | 1,06 |
| 1,5g/ml Ni | 0,5 | 0,72 | 01 |

Tableau 43 : indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1

A partir de ces résultats exprimés dans le tableau, on les schématise dans le graphe suivant :

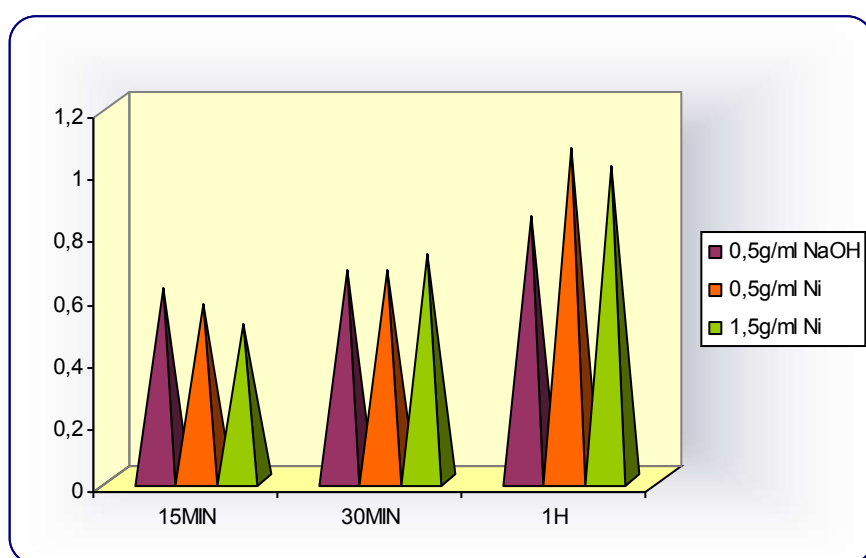


Figure 5.29 : schéma montre l'indice d'acide des produits obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1

Pour l'indice d'acide de cette proportion, toutes les valeurs sont dans l'intervalle mais la valeur la plus acceptable est celle de la réaction de 15 min à 1, 5 g/ml car est la plus minimale.

Conclusion partielle des résultats trouvés dans la proportion molaire G/H 2,5 :1

A partir des résultats trouvés précédemment et pour chaque cas on a tiré le bon résultat au niveau du rendement, point de fusion et la composition chimique des glycérides hémi synthétiques obtenus on a :

| | 0,5gNi (15 min) | 1,5gNi (15 min) | 0,5g NaOH (30 min) |
|----------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Rendement (%) | 77 | 77 | 76 |
| Point de fusion (°C) | 32,83 | 35 | 33,83 |

Tableau 44 : tableau rassemble les meilleurs résultats obtenus de la proportion G/H 2,5 :1

A partir de ces résultats exprimés dans le tableau, on les schématise dans le graphe suivant :

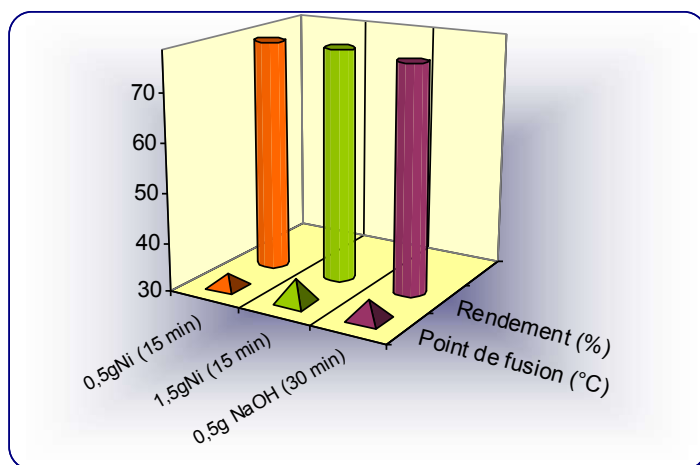


Figure 5.30 : schéma comparatif des résultats obtenus dans la proportion G/H 2,5 :1

Par comparaison, on remarque que le rendement est presque identique dans les trois réactions.

On conclusion, les deux réactions qui s'effectuent avec le Nickel au deux quantité (1% et 3%) à 15 min sont les meilleurs en termes point de fusion et rendement.

Et par comparaison de leurs indices aussi (indice d'hydroxyle et indice d'acide). Pour l'indice de saponification les deux indices trouvées sont bas mais on les accepte comme étant des nouveaux glycérides synthétisé.

Conclusion générale

L'identification des glycérides hémi synthétiques industriels par les méthodes physico chimiques (les différents indices et le point de fusion) décrites dans la pharmacopée européenne à donner des résultats conformes aux normes.

L'objectif de notre étude était consacré à la synthèse des glycérides hémi synthétiques caractérisé par un haut point de fusion, d'où la valeur de référence du point de fusion des glycérides hémi synthétiques du commerce doit être égale ou supérieur à 35°C, et d'une hydrophilicité parfaite dont leur utilisation comme excipients médicamenteux facilite l'incorporation de ces derniers dans l'organisme.

L'application de la réaction de transestérification de l'huile de palme par le glycérol, a donné différents résultats pour diverses proportions molaires utilisées lors de la synthèse.

Les produits que nous avons obtenus dans les conditions décrites et qui présentent un point de fusion inférieur à 35 °C peuvent être utilisés dans la confection des pommades et autres lait et gel, que se soit dans l'industrie pharmaceutique ou en cosmétologie.

Les proportions molaires Glycérol/ huile qui ont donné les résultats les plus probants, en termes de rendement, de point de fusion et de caractéristiques physico chimiques sont **G/H 2,5 :1** et **G/H 2 :1**.

Les produits obtenus ont les caractéristiques suivantes : une hydrophilicité parfaite, odeur légère et couleur jaunâtre. Le rendement est élevé (supérieur à 77%) et leurs points de fusion sont conformes aux normes.

Par conséquent, ces expériences et résultats nous encouragent à fabriquer ce genre d'excipients.

Pour la proportion molaire G/H 2,5 :1 : les résultats obtenus notamment ceux utilisant le Nickel comme catalyseur aux pourcentage de (1% et 3%) avec un temps de réaction 15 minutes, sont les meilleurs en termes point de fusion et rendement.

Ainsi les deux indices : indice d'hydroxyle et indice d'acide sont conformes aux normes de la pharmacopée et comparables à ceux obtenus avec les glycérides hémi synthétiques du commerce.

Le niveau bas l'indice de saponification s'expliquerait par le fait que ce sont de nouveaux glycérides synthétisés dans les conditions spécifiques, loin des conditions utilisées de façon industrielles.

✎ **Pour la proportion G/H 2 :1** : dans cette proportion, les caractéristiques trouvées sont dans les normes obtenues avec les glycérides hémi synthétiques du commerce. Elles sont particulièrement semblables à la suppocire NCX de Gattéfosse.

Pour l'indice d'hydroxyle, la valeur expérimentale trouvée est un peu élevée par rapport à la valeur théorique, on explique qu'il y a eu beaucoup de triglycérides et diglycérides, ce résultat est conforté par la CCM qui prouve l'existence de ces composants en grande quantité.

Les résultats trouvés dans cette proportion étaient obtenus avec le Nickel à 3%, une agitation de 11000 tr/ min, température 195-205°C et à un temps de réaction minimum (15 min). Le produit obtenu est de bonne qualité avec des caractéristiques acceptables au niveau du point de vue l'odeur et de la couleur jaunâtre et d'odeur légère par rapport à celles trouvés avec la soude qui sont de couleur marron et d'odeur peu caractéristique.

Conclusion et perspective : Ces conditions de travail nous ont permis d'obtenir un bon rendement et des caractéristiques physico chimiques semblable à celle de l'industrie malgré le fait que la littérature préconise qu'il faut travailler sous haute pression (nous avons travaillé à pression atmosphérique), paramètre important dans ce type de synthèse.

Il serait intéressant d'étudier la composition chimique exacte des produits par les différentes méthodes physico chimiques d'analyse, pour confirmer la qualité des produits obtenus.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abedi A., Rosher N. M. 1989. Synth. Commun, 19(9-10). pp : 262-263.

1. **Ackelsberg J.O.**1958. Huile chim. J. AM. Soc, 35. pp : 635.
2. **Afane ZE.** E., Lando G., Biyiti BI Essam L., Ossima G.A., Atchou G. 1997. les vapeurs de l'huile de palme bouillante, un acide broncho-irritant. Médecine d'Afrique Noire. 11. pp : 44
3. **Akbas T.**, Beker G., Erciyas T. 2001. Drying and Semidrying Oil Macromonomers. III. Styrenation of Sun. Lower and Linseed Oils. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88. pp :2373–2376.
4. **Bajwa U.**, Bains J. G.S., Jeromi L., Peukert E., Wollman G. 1987. Food Sci. Tech, 24. brevet GB 2174 697 A (Henkel). pp : 81.
5. **Bakker M.**, Spruijt A. S., van de Velde F., Van Rantwijk F., Shldon R. A., Mol Catal J. 2001. enzym, 11. pp : 373.
6. **Barnwal B.K.**, Sharma M.P. 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India B : enzyme. Renewable and Sustainable Energy Reviews .Vol 9, Issue 4. pp : 11, 363-378
7. **Barthélemy de theux.** 2003 – 2004. Utilisation de l'huile de palme comme combustible dans les moteurs diesel. Haute Ecole LEONARD de VINCI A.S.B.L. pp : 23,61.
8. **Beisson Georges M.**, Vincent Martinez. 2005. Spécification technique n° E5 -05 applicable aux graisses végétales et/ou animales alimentaires. pp : 6-8.
9. **Bittman R.**, Sonnet P.E. 1999. Lipid Synthesis and Manufacture. Sheffield Academic Press, Sheffield. Ed. F.D. Gunstone. pp : 167-184 ; 185-207.
10. **Chong CL,** Sambanthamurthi. 1993. Biodeterioration and Biodegradation. R; 31 :65±70.
11. **Christie W. W.** 2002. Lipid Analysis. The Oily Press, Bridgwater, UK, 3rd Edition, in press.
12. **Christie W.W.** 1993. Advances in Lipid Methodology. Two. Ed. W.W. Christie. The Oily Press, Dundee. pp: 69-111.
13. **Clark S. J.**, Wangner L., Strock, M.D. Piennaar., P. G. 1984. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. J. Am. Oil Chem. Sot. 61. pp: 1632-1638.
14. **Du bois Nolwenn.** 2005. optimisation de l'analyse des acides gras par chromatographie en phase gazeuse (CPG) : Application à l'étude de lipides naturels complexes.
15. **Duranleau Micheline.**, Francis Barry. 2005. TTA Dans le cadre du cours Épreuve synthèse de programme (990-154-A0). Muraleedharan, 84. pp : 335–340.

16. **Fangrui Ma.**, Mil Ford A. Hanna 1999. biodiesel production.70. pp:1-15
17. **Feuge R O.**, GROS A.T. 1949 .Modification of Vegetable Oil. American Oil Chemistry Society, vol. 26. pp: 97-102.
18. **Freedman B.**, Butter aeld R.O., Pryde E. H. 1986. Transesterification kinetics of soybean oil. JAOCS 63. pp: 1375-1380.
19. **Freedman B.**, Pryde E. H., Mounts T.L. 1984. Variables affecting the yields of fatty Esters from Transesterified Vegetables Oils. JAOCS, vol. 61, no 10. pp: 1638-1643.
20. **Fuls F.**, Hugo J. C., Hawkins C. S. 1983. Engine durability tests with sunflower oil in an Indirect Injection Diesel Engine. Society of Automative Engineers, SAE. Paper 831357.
21. **Galen J Suppes.**, Mohanprasad A Dasari., Doskocil Eric J., Mankidy Pratik J., Michael J Goff. 2003. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalyts. Columbia, MO 65211, USA .pp: 3-5.
22. **Garret Grisham.** 2000. biochimie, univ BOECK. pp: 238-241.
23. **Graille J.**, Lozano P., Pioch D., Geneste P. **1986.** Oléagineux.41. pp: 457
24. **Guimaraès Aguiar L. M.**, Vargas R. M., Gelbard J Am., Vielfaure-Joly F. 1998, 2001. Oil Chem. Soc, 75React. Funct. Polym, 48 755G. pp : 65-74.
25. **Gunstone F. D.**, Norris S F. A., Joly F. 1983. caractéristiques des principaux corps gras alimentaires consommés en France. Lipids in Foods: Chemistry, Biochemistry and Applications Technology, Press, Oxford.
26. **Gunstone F. D.**, Harwood J. L., Padley F. B., 1986. The Lipid Handbook Chapman & Hall, Londres-New York .Québec Canada.
27. **Gunstone Honorary Frank D.**, Dundee. 2000. Lipid glossary 2. the oily press lipide library.ISBN 0-9531949-2-2.vol 12.pp: 7-59-90-137.
28. **Haidara Aliou Ousmane.**1996. Valorisation d'une huile végétale tropicale huile de pourghère. CANADA. pp : 8-9
29. **Hasenheuttl G.L.** 1999. Lipid Synthesis and Manufacture. Ed. F.D. Gunstone Sheffield Academic Press. Sheffield. pp : 371-400.
30. **Jaturong Jitputti.**, Boonyarach Kitiyanan., Pramoch Rangsunvigiti., Kunchana Bunyakiat Lalita., Attanatho Peesamai., Jenvanitpanjakul. 2006. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut Oil by different solid catalyts. Thailand. Chemical Engineering Journal 116. pp : 61–66

31. **Karleskind A.**, Wyness G.R., Fowie J.K. 1992. Manuel des Corps Gras. Ed, Lavoisier, Vol 1 et 2 : pp : 65-78, 115-241, 1072-1089, 1433-1459.
32. **Krog.**1997.Technologies Lipides et Applications. G.L. éd. F.D. Gunstone et F.B. Padley New York. pp: 521-534
33. **Lauridsen J.B.** 1976. Food Emulsifiers: Surface Activity, Edibility. Manufacture, Composition, and Application. Ibid. 53. pp : 400-407
34. **Le Hir A.**1973. Pharmacie galénique. Masson, Paris. pp : 20,21.
35. **Le Hir A.**2001. Pharmacie galénique. Masson, Paris. pp : 60, 61
36. **Luvodic Benoit.** 2004. Apports des insaponifiables d'huile d'avocat et de soja dans le traitement complémentaire des maladies parodontales. thèse docteur en chirurgie-dentaire. Université d'auvergne pp : 15.
37. **Meffert A.**, 1984. Technical Uses of Fatty Acid Esters. F Ame. Oil Chem. Soc. 61. pp : 255—258.
38. **Mélanie Nadeau.** 2005. Introduction au biodiesel. Atelier sur la réduction des émissions atmosphériques et sur l'efficacité énergétique Canada www.biomer.ca
39. **Milford AH.**, Ma F. 1999. Biodiesel production. Médecine d'Afrique Noire : 1997, 44 (11) a review. Bioresour Technol 70. pp : 1–15.
40. **Noor I.M.**, Hasan M., Ramachandran K.B. 2002. Effect of operating variables on the hydrolysis rate of palm oil by lipase. University of Malaya Malaysia Institute of Malaysia. No.22.
41. **Norris Sonya.** 2005. les gras trans le fardeau pour la santé. Annexe la chimie des acides gras. Library of parliament. PRB 05-21F. pp: 1-16.
42. **Pastor E.**, Otero C., Ballesteros A., 1995. Appl. Biochem. Biotechnol. pp : 50,251.
43. **Pel A.** 2001. Fatty acids: A versatile and sustainable source of raw materials for the surfactants industry OCL, Vol. 8, n°2: pp: 145-151.
44. **Peterson G.R.**, Scarrah w.P. 1984. Rapsseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. J. Am. Oil Chem. Soc, 61. pp : 1593-1599.
45. **Pharmacopée européenne 5.0.**
46. **Pharmacopée internationale.** 1980. méthodes générales d'analyse. 3e édition, vol 1. pp : 23 ; 138-141 ; 168-210.
47. **Pichard A.**, 2006 .Nickel et ses dérivés I N E R I S -Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.

48. **Pryde** E. H. 1981 .Vegetable oil versus diesel fuel: chemistry and availability of vegetable oil. Proceedings of Regional Workshops on Alcohol and Vegetable Oil as Alternative Fuels, pp: 217-232
49. **Qualimapa** Dess., Juliette cossut., Benoît defrenne., Carole desmedt., Sophie ferroul. 2001-2002. Les Corps Gras: Entre Tradition et Modernité Université des Sciences et Technologies de Lille. pp: 9, 12-14, 17.
50. **Ramadhas** A.S., Jayaraj S. C. 2004. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil Fuel. Muraleedharan 84. pp: 335-340.
51. **Ravigadevi** Sambanthamurthi., Kalyana Sundram., Yew-Ai Tan. 2000. Chemistry and biochemistry of palm oil Progress in Lipid Research 39.
52. **Reinish**, M.D. 1956. Huile chim. J. AM. Soc. 33. pp : 516
53. **Salager** Jean-Louis. 2002. SURFACTIFS types et usages. Laboratoire de formulation, interfaces rhéologie et procédés, Mérida-Vénézuéla Version 2
54. **Schuchardt** Ulf., Ricardo Serchelia., Rogério Matheus Vargas.1997. Transesterification of Vegetable Oils: a Review.J BRAZ.chem.soc.vol 9. No 1.pp: 199-210.
55. **Scrimgeour** Charlie. 2005. Chemistry of Fatty Acids. Scottish Crop Research Institute Dundee. Scotland Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Vol: Six. Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc. pp : 7.
56. **Sébastien** Banquart. 2002. réaction de transestérification sélective du glycérol en présence de catalyseurs mésoporeux basiques. ThD. univ poitier. ADEME. pp : 24-36
57. **Siew** WL. 1994. Composition of palm glycerides and their effects on the properties of the oil. PhD Thesis, Univ Malaya, Malaysia.
58. **Sonntag** N. O. V., Johnson R. W., Fritz E. 1988. Fatty Acids in Industry. Marcel Dekker, Inc. New York. pp. 23–72.
59. **Sow** HP. 1979. Modification in the chemical composition of palm oil by physical, chemical and biochemical treatment. PhD Thesis, Universitis Sains Malaysia.
60. **Stem** R., Hillion G., Roussel J.J., Junek H., Mittelbach M., Fritz A. 1992, 1987. Brevet FR 2696 185, Brevet FR 2603 296 A1
61. **Stern**R., Hillion G., Eur. Pat. Appl. EP356, 317(CI. C07C67/56), 1990; Chem. Abstr. 113: P58504k
62. **Stoffel** W., Chu F., Ahrens E.H., **1959**. Jr. *Anal. Chem.*, 31, 307

63. **Swern D.** 1982. Bailey's industrial Oil and Fat Products. J. Wiley & Sons. New York. Vol. II. 4^e éd
64. **Swern**, 1979. Bailey's industrial oil and fat products. John Wiley and Sons, vol. 1,4th Ed.
65. **Taft R.W. Jr., Newman M.S., Verhoek F.H. 1950.** J. Am Chem. Soc., 72. pp: 4511.
66. **Tan BK.** 1979. Palm oil studies: the effect of fractionation on palm oil triacylglycerols. PhD. Thesis, Liverpool Poly technic, UK.
67. **Tan YA., Kuntom A., Siew WL., Yusof M., Chong CL.** 2000. PORIM Tech. Palm Oil Research. Institute of Malaysia. No. 22.
68. **Temelli Feral., Jerry W. King., Gary R. Listb.** 1996. Conversion of Oils to Monoglycerides by Glycerolysis in Supercritical Carbon Dioxide Media. JAOCS, Vol. 73, no. 6 pp:699-705
69. **Tomsevic AV., Marinkovic SS.** 2003. Methnolysis of oil. Fuell Process Technical 81 :16

RESUME :

Les glycérides hémi synthétiques sont largement utilisées comme excipients dans l'industrie pharmaceutique, notamment dans les formes suppositoires, et en cosmétologie comme support d'un certain nombre de crèmes et lotions.

Le premier objectif, c'est savoir appliquer les méthodes décrites en pharmacopée européenne pour quelques propriétés physico chimiques, tel que les différents indices, le point de fusion et de faire l'identification par la chromatographie sur couche mince.

Notre travail consiste en la synthèse chimique de ces derniers par la réaction de transestérification d'une huile hydrogénée (dans notre étude c'est l'huile de palme) par glycérol en présence d'un catalyseur.

Pour cette réaction, on a étudié les différents paramètres de la synthèse (temps de réaction, température, catalyseurs ...) pour l'obtention de ce genre d'excipients de façon à contrôler leurs propriétés physico-chimiques (point de fusion, indice d'hydroxyle, indice de saponification, indice d'acide) ainsi leur identification par CCM.

Mots clé : huile de palme, glycérol, transestérification, glycérolyse, propriétés physico-chimiques, CCM.

ABSTRACT:

The hemi synthetic glycerides are used extensively like excipients in the pharmaceutical industry, notably in the shapes suppositories, and in cosmetology as support of a certain number of creams and lotions.

The first objective, it know how to apply the methods described in European pharmacopeia for some properties physic chemical, as the different values, the point of fusion and to make identification by the chromatography on thin layer.

Our work consists in the chemical synthesis of these last by the transesterification reaction of hydrogenated oil (in our survey it is the palm oil) by glycerol to different proportions in presence of a catalyst.

For this reaction, one studied the different parameters of the synthesis (time of reaction, temperature, catalysts...) for the obtaining of this kind of excipients in order to control their physic-chemical properties (point of fusion, hydroxyl value, saponification value and acid value) so their identification by CCM.

Key words: palm oil, glycerol, transesterification, glycerolysis, physic-chemical properties, CCM.