

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Larbi BenM'hidi d'Oum El Bouaghi  
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la Matière

N° d'ordre :.....

**Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de doctorat en Sciences**

**Option**

**Chimie physique**

**THEME**

**Etude de l'adsorption des collecteurs anioniques et  
cationiques sur les minéraux rentrants dans la  
composition des minerais de phosphate**

Présentée par : **Boukraa Aissam**

Soutenu le :

Devant le jury :

**Bachir ZOUCOUNE**

Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi

Président

**Mustapha BOUHENGUEL**

Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi

Rapporteur

**Mustapha CHIKHI**

Professeur à l'université Mentouri – Constantine

Examineur

**Nadjib MELKEMI**

Maitre de conférences à l'université Mohamed Khider – Biskra

Examineur

**Sabri KOUACHI**

Maitre de conférences à l'université Larbi Ben M'hidi - OumEl Bouaghi

Examineur

**2017/2018**

# **Dédicace**

**A la mémoire de mes parents**

**A ma petite famille**

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie, Faculté des Sciences Exactes, université Mohamed Khider – Biskra sous la direction de Monsieur Mustapha BOUHENGUEL Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi , que je tiens à remercier pour ses conseils précieux et sa patience qui ont donné vie à ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Bachir ZOUCOUNE, Professeur à l'université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail et pour avoir accepté de le juger en présidant le jury.

Que Monsieur Mustapha CHIKHI, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, Monsieur Nadjib MELKEMI, Maitre de conférences à l'université Mohamed Khider – Biskra et Monsieur Sabri KOUACHI Maitre de conférences à l'université Larbi Ben M'hidi – Oum El Bouaghi trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie aussi, La responsable du laboratoire de chimie Madame Hayet BEN MECHICHE pour sa disponibilité et son aide.

Je remercie particulièrement Monsieur Mourad DEKHIL pour son aide technique.

**Merci infiniment.**

## LISTE DES ABREVIATIONS

SS	Suspension solide
UIPAC	Union internationale Pour la chimie pure et appliquée
LAB	Alkyl Benzène linéaire
SHOP	Shell's higher olefin process
APG	Alkyl poly glucoside
DI	Degré d'isomérisation
IRTF	Infra rouge à transformée de Fourier
COI	Conseil oléicole international
UE	Union européenne
SAU	Surface agricole utilisée
LDL	Lypoprotéine de faible densité
HDL	Lypoprotéine de haute densité
AGPI	Acide gras poly insaturé
SDG	Sécoisolariciresinol di glucoside
CMC	Concentration micellaire critique
DA	Dodécylamine
HM	Hémimicelle
CHC	Concentration critique d'hémimicelle
PPO	Modèle de pseudo premier ordre
PSO	Modèle pseudo second ordre
BHT	Butylhydroxytoluène
BHA	Butylhydroxyanisole

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre 1

<b>Tableau 1.</b> Les trois types de flottation	06
<b>Tableau 2.</b> Pourcentages des différents acides dans des huiles et graisses naturelles	13

## Chapitre 2

<b>Tableau 1.</b> Compositions moyennes en acides gras de certaines huiles végétales	29
<b>Tableau 2.</b> Classement des huiles végétales en fonction de leur indice d'iode	30

## Chapitre 3

<b>Tableau 1.</b> Paramètres de maille, volume de maille et rayons cationiques des composés $Y^{IV}O_2$ et $M^{III}X^VO_4$ de type quartz	55
<b>Tableau 2.</b> Structure des tocophérols	59
<b>Tableau 3.</b> Composition en acides gras de l'huile de lin	64

## Chapitre 4

<b>Tableau 1.</b> Valeurs théorique et calculée de l'indice d'iode	95
<b>Tableau 2.</b> Teneur en composés phénoliques (mg/Kg)	96
<b>Tableau 3.</b> Effet de l'addition d'un groupement méthoxy ou hydroxyle sur l'activité antioxydante des acides phénols	98

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre 1

<b>Figure 1.</b> Schéma d'une colonne de flottation	05
<b>Figure 2.</b> Formule développée de quelques surfactifs courants	10
<b>Figure 3.</b> Matières premières végétales utilisées pour la synthèse de tensioactifs	11
<b>Figure 4.</b> 2-oléo-palmito-stéarine	12
<b>Figure 5.</b> Distribution des acides gras dans le règne végétal	16
<b>Figure 6.</b> Répartition de la production mondiale d'huiles végétales et de graisses animales en 1999	17
<b>Figure 7.</b> Production mondiale d'huiles végétales en 1999	18
<b>Figure 8.</b> Principaux pays producteurs de corps gras, toutes origines confondues, dans le monde en 1998	19
<b>Figure 9.</b> Répartition de l'utilisation des corps gras dans le monde en millions de tonnes pour l'année 1999	19
<b>Figure 10.</b> Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques	21
<b>Figure 11.</b> Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs d'origine végétale	23

## Chapitre 2

<b>Figure 1.</b> Traitement de l'huile de lin	27
<b>Figure 2.</b> Réaction d'oxydation par O <sub>2</sub>	31
<b>Figure 3.</b> Mécanisme de formation d'hydroperoxydes	31
<b>Figure 4.</b> Formation d'époxydes par réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons	34
<b>Figure 5.</b> Théorie de Kappelmeier-Scheiber : Réaction interglycéridique	35
<b>Figure 6.</b> Mécanisme réactionnel proposé par Pestemer et Tschinkel	36
<b>Figure 7.</b> Mécanisme proposé par Rushman et al	36
<b>Figure 8.</b> Formes mésomères	36
<b>Figure 9.</b> Formation de dimères	37
<b>Figure 10.</b> Méthode d'époxydation des huiles végétales en utilisant du peroxyde d'hydrogène	38
<b>Figure 11.</b> Méthode « classique » de styrénation des huiles végétales	39
<b>Figure 12.</b> Méthode des macromonomères pour la styrénation des huiles	39

<b>Figure 13.</b> Réaction d'hydroformylation sur les insaturations des huiles végétales	39
<b>Figure 14.</b> Réaction d'hydroxycarboxylation (a) et réaction de Koch (b) pour l'introduction d'une fonction acide carboxylique sur les doubles liaisons des huiles végétales	40
<b>Figure 15.</b> Hydrogénation sélective des huiles végétales	40
<b>Figure 16.</b> Hydroxylation des huiles végétales	41
<b>Figure 17.</b> Hydroxybromation des triglycérides	41
<b>Figure 18.</b> Réaction d'alkylation de Friedel et Crafts	42
<b>Figure 19.</b> Réaction d'acylation de Friedel et Crafts	42
<b>Figure 20.</b> Maléinisation des huiles végétales	43
<b>Figure 21.</b> Formation de dimères par réaction d'addition de Diels-Alder	43
<b>Figure 22.</b> Formation de dimères par réaction d'addition radicalaire	44
<b>Figure 23.</b> Principe de la métathèse	44
<b>Figure 24.</b> Transestérification des triglycérides	44
<b>Figure 25.</b> Réaction de glycérolyse des huiles végétales	44
<b>Figure 26.</b> Hydrolyse des triglycérides	45
<b>Figure 27.</b> Formation de mono glycéride par amidation de triglycéride	45
<b>Figure 28.</b> Déshydratation des triglycérides	46
<b>Figure 29.</b> Acétoacétylation de l'huile de ricin	46
<b>Figure 30.</b> Estérification des huiles à partir des fonctions hydroxyles des chaînes d'acides gras	46
<b>Figure 31.</b> Estérification des huiles hydroxylées par l'anhydride maléique	47

### Chapitre 3

<b>Figure 1.a.</b> Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras)	53
<b>Figure 1.b.</b> Photo MEB de la calcite	53
<b>Figure 2a.</b> Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras)	53
<b>Figure 2.b.</b> Photo MEB de l'aragonite	53
<b>Figure 3.a.</b> Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras)	54
<b>Figure 3.b.</b> Photo MEB de vatérite	54

<b>Figure 4.</b> Structures cristallographiques des composés $Y^{IV}O_2$ et $M^{III}X^VO_4$ de type quartz	55
<b>Figure 5.</b> Culture du lin en champs (photo 1) et évolution du plant de lin en serre, du bouton de fleur à la capsule mature (photos 2 à 5)	63
<b>Figure 6.</b> Structures chimiques du Sécoisolariciresinol DiGlucoside (SDG)	66

## Chapitre 4

<b>Figure 1.</b> Diagramme de distribution d'Espèce pour une solution aqueuse d'oléate	67
<b>Figure 2.</b> Conductance équivalente de solutions de l'oléate de sodium en fonction de concentration l'oléate	68
<b>Figure 3.</b> Spectre IRTF de l'acide oléique	70
<b>Figure 4.</b> Spectre FTIR de calcite pure	70
<b>Figure 5.</b> a- Spectre FTIR de la calcite traitée par l'acide oléique ( $C= 500\text{mg/l}$ , $\text{PH}= 4.8$ , $T= 60^\circ\text{C}$ ). b- spectre FTIR de la calcite traitée par l'acide oléique après premier lavage par l'eau chaude ( $\text{pH}= 4.8$ , $T= 60^\circ\text{C}$ ).	71
<b>Figure 6.</b> Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. ( $T=60^\circ\text{C}$ , $t =2\text{min}$ , $C= (Q_2=0,25\text{g/l}, Q_1=0, 5\text{g/l})$ )	72
<b>Figure 7.</b> Influence du temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. ( $T=60^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = (Q_2=5, Q_1=9)$ , $C= 0, 5\text{g/l}$ )	73
<b>Figure 8.</b> Influence de concentration de Na-oléate sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. ( $T=60^\circ\text{C}$ , $\text{pH} = (Q_2=5, Q_1=9)$ , $t= 2\text{min}$ .)	74
<b>Figure 9.</b> Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. ( $C= 0, 5\text{g/l}$ , $t= 2\text{min}$ .)	75
<b>Figure 10.</b> Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir	81
<b>Figure 11.</b> Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich	81
<b>Figure 12.</b> Modélisation linéaire par le modèle de Temkin	82
<b>Figure 13.</b> Résultats des modèles de PPO, PSO non linéaire et la diffusion intraparticule de cinétique de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite	84
<b>Figure 14.</b> Spectre IRTF de l'huile d'olive	87
<b>Figure 15.</b> Spectre IRTF de l'huile de lin	87
<b>Figure 16.</b> a - Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile de lin ( $C= 500\text{mg/l}$ , $\text{PH}= 4.8$ , $T=60^\circ\text{C}$ ). b- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile de lin après premier lavage ( $\text{P}^H= 4.8$ , $t =2 \text{ min}$ , $T= 60^\circ\text{C}$ )	89
<b>Figure 17.</b> a- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile d'olive ( $C= 500\text{mg/l}$ ,	90

pH= 4.8, T=60°C, 80°C). b- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile d'olive après premier lavage (pH= 4.8, t=2 min, T= 60°C). c- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile d'olive après deuxième lavage (pH= 4.8, T=60°C, t=2 min)	
<b>Figure 18.</b> Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (C= 0, 5g/l, pH = 5, t= 2min.)	91
<b>Figure 19.</b> Influence de concentration initiale sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (T=60°C, pH = 5, t= 2min.)	92
<b>Figure 20.</b> Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (T=60°C, t =2min, C= 0, 5g/l.)	93
<b>Figure 21.</b> Influence de temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (T=60°C, pH = 5, C= 0, 5g/l)	94
<b>Figure 22.</b> Mécanisme de formation des peroxydes	95
<b>Figure 23.</b> Courbe d'étalonnage de l'acide gallique	96
<b>Figure 24.</b> Activité antioxydante des composés phénoliques	97
<b>Figure 25.</b> Cinétique de l'adsorption sur le quartz en fonction de concentration à pH neutre	100
<b>Figure 26.</b> Cinétique de l'adsorption sur le quartz en fonction de pH (C=10 <sup>3</sup> g/l)	100
<b>Figure 27.</b> Modèle d'adsorption de Fuerstenau [218]: schéma d'adsorption	103
<b>Figure 28.</b> Spectre IRTF de quartz	104
<b>Figure 29.</b> Spectre IRTF de dodécylamine	104
<b>Figure 30.</b> a- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine (C=0.05g/l, pH=9, T=23°C, t=2min). b- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine (C=0.05g/l, pH=11, T=23°C, t=2min).c- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine (C=1/2, pH=9-10-11, t=2min).d- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine (C=1, pH=9-10-11, t=2min)	105
<b>Figure 31.</b> a- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive (C=0.05g/l, pH=6, T=23°C, t=2min). b- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive (C=0.05g/l, pH=11, T=23°C, t=2min). c- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive (C=250mg/l, pH=2, t=2min). d- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive (C=500mg/l, pH=6, t=2min)	106

**Figure 32.** Cinétique de l'adsorption sur le quartz en fonction de la concentration de l'huile d'olive et celle de l'amine ajoutée (DA1=  $10^{-3}$ g/l, DA2=  $10^{-4}$ g/l)

# TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

**INTRODUCTION GENERALE 01**

## **CHAPITRE 1. REACTIFS DE FLOTTATION**

1. Historique du procédé et domaine d'application 03

2. Principe de la flottation 04

3. Types de flottation 05

    3.1 Flottation en colonne 05

    3.2. Flottation naturelle 06

4. Réactifs de flottation 06

    4.1. Moussants 06

    4.2. Activants et dépresseurs 07

    4.3. Agents modifiant le pH 08

    4.4. Collecteurs ou surfactifs 08

    4.4.1. Le concept de surfactif 08

        a. Propriétés caractéristiques 08

        b. Classification 08

    4.4.2. Matières premières pour surfactifs 10

        4.4.2.1. Les matières premières renouvelables 11

        4.4.2.2. Huiles et graisses naturelles 11

5. Les principales caractéristiques des huiles 14

    5. 1. Définition d'une huile 14

    5.2. Propriétés des acides gras 14

    5.3. Les principaux corps gras et les capacités de production 16

5.4. La répartition des usages des corps gras	19
6. Des tensioactifs pétrochimiques et des agrotensioactifs	20
6.1. Un bref historique	20
6.2. La voie de production des tensioactifs synthétiques	20
6.3. De l'huile aux intermédiaires chimiques	21
6.4. La synthèse des agrotensioactifs	23
➤ A partir des alcools gras	23
➤ A partir des acides gras	24
➤ A partir des amines grasses	25
➤ A partir des esters méthyliques d'acides gras	25

## **CHAPITRE 2. LES HUILES VEGETALES ET TRIGLYCERIDES**

1. Généralités sur les huiles végétales	27
1.1. Traitement des huiles	27
1.2. Utilisation des huiles	28
1.3. Composition des huiles	28
2. Caractéristiques des huiles	29
2.1. Indice d'acide	29
2.2. Indice d'iode	29
2.3. Siccativité	30
3. Méthodes d'analyse des huiles	32
4. Réactions sur les triglycérides	32
4.1. A basse température (entre 60 et 100°C) et en présence d'oxygène	33
4.2. A haute température (au-dessus de 200°C) et en l'absence d'oxygène	34
5. Modification chimique des huiles végétales	37
5.1. Réactions sur les insaturations	38
5.1.1. Epoxydation	38

5.1.2. Styréation	38
5.1.3. Carbonylation	39
5.1.4. Hydrogénation sélective	40
5.1.5. Hydroxylation	41
5.1.6. Hydroxybromation	41
5.1.7. Alkylation	42
5.1.8. Acylation	42
5.1.9. Maléinisation	43
5.1.10. Dimérisation	43
5.1.11. Métathèse	44
5.2. Réactions sur les fonctions ester	44
5.2.1. Transestérification	44
5.2.2. Hydrolyse	45
5.2.3. Amidation	45
5.3. Réactions sur les fonctions hydroxyle	45
5.3.1. Déshydratation	45
5.3.2. Acétoacétylation	46
5.3.3. Estérification	46

### **CHAPITRE 3. OBJETS DE RECHERCHE UTILISES**

1. Méthodes	48
1.1. Spectroscopie IRTF	48
1.2. Spectroscopie UV- visible	48
1.3. Calcul de l'acidité des huiles (% en acide oléique)	48
1.4. Calcul de l'indice d'iode	49
1.5. Dosage des polyphénols totaux des huiles	49
1.6. Etude qualitative de l'adsorption des collecteurs sur les minéraux par IRTF	50

1.7. Etude quantitative de l'adsorption sur la calcite	50
1.8. Etude quantitative de l'adsorption sur le quartz	51
2. Matériaux utilisés	51
2.1. Calcite	51
2.1.1. Carbonate de calcium	51
2.1.2. Calcite	52
2.1.3. Aragonite	53
2.1.4. Vatérite	54
2.2. Quartz	54
2.3. Huile d'olive	56
2.3.1. Composition et caractéristiques	58
2.3.1.1. Les triglycérides	58
2.3.1.2. Les tocophérols	59
2.3.1.3. Les Pigments	60
2.3.1.4. Les composés phénoliques	61
2.4. Le lin	61
2.4.1. La graine : structure et composition biochimique	63
2.4.1.1. Composition biochimique de la graine de lin	63
a. L'huile de lin	63
b. Protéines	64
c. Composés antioxydants du lin	64
➤ Les tocophérols	65
➤ Les polyphénols	65

## **CHAPITRE 4. ETUDE EXPERIMENTALE**

1. Adsorption de l'acide oléique sur la calcite	67
1.1. Introduction à la chimie de la solution oléate	67

1.1.2. L'hydrolyse	67
1.1.3. Interactions associatives	68
1.2. Caractérisation de l'acide oléique par spectroscopie IRTF	69
1.3. Caractérisation de calcite par spectroscopie IRTF	69
1.4. Etude qualitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite par IRTF	70
1.5. Etude quantitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la surface minérale de calcite	72
1.5.1. Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite	72
1.5.2. Influence du temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite	72
1.5.3. Influence de concentration de Na-oléate sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite	73
1.5.4. Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite	74
1.7. Interprétation et discussion des résultats obtenus	75
1.6. Modèles d'isothermes	78
1.6.1. Modèle de Langmuir	78
1.6.2. Modèle de Freundlich	79
1.6.3. Isotherme de Temkin	80
1.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption	82
1.7.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)	82
1.7.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)	83
1.7.3. Le modèle de diffusion intraparticule	83
2. Approche à l'étude des huiles végétales comme collecteurs anioniques : Etude comparative du pouvoir de collecte entre l'huile d'olive, l'huile de lin et l'acide oléique	85
2.1. Introduction	85
2.2. Caractérisation de l'huile d'olive et l'huile de lin par spectroscopie IRTF	86

2.3. Adsorption de l'huile de lin et l'huile d'olive sur la calcite par spectroscopie IR	88
2.4. Etude comparative de l'adsorption sur la surface minérale de calcite	91
2.5. Interprétation et discussion des résultats obtenus	94
2.5.1. Indice d'iode et l'oxydation des doubles liaisons	95
2.5.2. L'effet des antioxydants	96
3. Effet de l'adsorption des collecteurs mixtes sur l'adsorption sur le quartz	99
3.1. Introduction	99
3.2. Etude du mécanisme de l'adsorption d'un collecteur cationique sur la surface de quartz	99
3.3. Interprétation des résultats obtenus	101
3.4. Effet des collecteurs cationiques et anioniques mixtes	107
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	109
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b>ANNEXE</b>	

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La préservation de l'environnement avec la conservation des ressources fossiles, la réduction des émissions de gaz à effet de serre et l'amélioration de l'innocuité ainsi que de la biodégradabilité des produits sont autant d'arguments pour développer l'utilisation des ressources renouvelables en substitution de celles d'origine fossile.

Les tensioactifs sont des molécules utilisées dans de nombreuses industries (textiles, cuir, métallurgie...etc.) et sont également présents dans les formulations de produits de consommation courante tels que les détergents, les cosmétiques...etc.

L'utilisation de ressources végétales dans l'industrie des tensioactifs est motivée d'une part par leur caractère renouvelable et d'autre part, parce qu'ils présentent des originalités de structure que l'industrie pétrochimique est incapable de reproduire, les doubles liaisons en particulier. Les oléagineux issus de l'agriculture européenne sont utilisés dans des applications de spécialité mettant à profit leurs qualités spécifiques.

Comme l'indique l'intitulé du sujet, On a focalisé notre intérêt sur le fait que les travaux précédents sont basés sur l'utilisation des acides gras libres comme collecteurs anioniques à l'instar de l'acide oléique, linoléique, linoléinique et ricinoléique où on a observé leur oxydation rapide lors de manipulation (oxydation dans les cellules de flottation) ce qui conduit à un effet presque similaire dans le rendement, d'où la nécessité de trouver des méthodes de protection contre l'oxydation des doubles liaisons ayant grande intervention dans le pouvoir de collecte. En effet, après des lectures sur les huiles (voir chapitres 2 et 3), on s'est inspiré de la qualité de l'huile d'olive ayant le pouvoir de se protéger du phénomène en question pour l'utiliser pour la première fois et ce à cause de sa richesse en antioxydants naturels en termes de polyphénols et tocophérols sans oublier sa qualité de non siccativité. Certes, les résultats obtenus étaient encourageants puisque on a pu remarquer l'existence de la trace de la double liaison sur le spectre infra rouge de l'adsorption de l'huile d'olive.

Cette approche va nous inciter à étudier les huiles autrement. On doit d'abord déterminer leur structure en acides gras puis assimiler leur comportement lors des différentes réactions sur les différentes fonctions dans les différentes conditions surtout celles de températures. C'est la cause pour laquelle on a introduit tout un chapitre concernant l'étude des huiles végétales.

Pour réaliser ce travail, nous abordons dans un premier chapitre une définition de la flottation avec une description générale des tensioactifs (structures, propriétés,

débouchés) ainsi que des ressources oléagineuses disponibles dans le monde. Les processus de transformation des huiles sont ensuite décrits et les dérivés obtenus, intermédiaires chimiques de base utilisés pour la synthèse des agrotensioactifs. Les différentes voies de synthèse des tensioactifs ainsi que les principaux agrotensioactifs existants sont présentés.

Dans un deuxième chapitre, nous donnons une description des huiles qui sont essentiellement constituées de triglycérides ou de triesters d'acides gras et contiennent, en très faible quantité, d'autres constituants que l'on peut classer en grandes familles: phosphatides, cérides, constituants insaponifiable...etc. En revanche, nous nous intéresserons aux triglycérides qui constituent la matière première de base de cette étude.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes et objets de recherche utilisés. Lors de quatrième chapitre, on entame notre travail expérimental par une étude basée sur la flottation de calcite à l'aide d'un acide gras pur qui est l'acide oléique tout en étudiant l'aspect qualitatif et quantitatif du phénomène. Cette étude est suivie par l'étude de deux huiles végétales à savoir l'huile d'olive et l'huile de lin, comme collecteurs anioniques. Cette étude a pour but, en premier lieu, de faire la différence entre ces deux huiles en fonction de leurs indices caractéristiques puis les tester comme collecteurs pour flotter la calcite en comparant leur pouvoir de collecte avec celui de l'acide oléique. La deuxième partie du chapitre a deux objectifs multiples : l'effet du type de collecteur sur l'adsorption sur la surface minérale de quartz tout en testant, pour la première fois, le pouvoir de collecte de l'huile d'olive comme prétendu collecteur cationique en le comparant avec celui de dodécylamine classé parmi les meilleurs collecteurs de quartz. On a également testé l'effet de l'ajout de l'huile d'olive au collecteur cationique en question où on a montré que cette méthode des collecteurs mixtes a donné un résultat satisfaisant en terme d'augmentation de taux de recouvrement.

Notre étude s'achève par une annexe concernant la protection de l'huile d'olive contre la dégradation par l'ajout des plantes. Cette étude s'avère très importante, puisqu'elle nous permet d'un côté de conserver l'huile comme étant un aliment clé pour la santé ainsi pour la protection des différents constituants à savoir les acides oléique, linoléique et linolénique et qui s'utilisent comme des collecteurs pour une bonne mise en valeur des minerais de phosphate.

**CHAPITRE 1**  
**REACTIFS DE FLOTTATION**

# REACTIFS DE FLOTTATION

## 1. Historique du procédé et domaine d'application

L'utilisation de la flottation naturelle est très ancienne. Elle a été appliquée depuis déjà 2000 ans en minéralurgie pour séparer le minerai de sa gangue.

A la fin du *XIXe* siècle, la découverte de gisements métalliques à minéralisations fines et dispersées a rendu les méthodes d'enrichissement basées sur l'exploitation des propriétés massiques des minéraux difficilement applicables. C'est ainsi que le procédé de flottation, qui fait appel aux propriétés superficielles des phases minérales en milieu aqueux, est apparu comme un procédé miracle, capable de fournir des concentrés marchands à la métallurgie à partir de tonnages de plus en plus importants de minerais.

Trois grandes périodes ont marqué le développement de ce procédé, liées à la mise sur le marché industriel de grandes quantités de réactifs, appelés collecteurs, qui confèrent l'hydrophobicité nécessaire aux surfaces minérales. Dans un premier temps, pour flotter les sulfures on fit appel aux acides gras naturels dont les consommations étaient élevées. Dans un deuxième temps, vers les années 1920 – 1930, on synthétisa des collecteurs de type dithiocarbonates et dithiophosphates ayant une grande affinité pour les sulfures conduisant à de faibles consommations. Enfin, arrivèrent sur le marché, dans un troisième temps, d'autres collecteurs de synthèse tels que les amines, les alkylsulfonates et les alkylsulfates, permettant de flotter des oxydes et des sels. Dès le début, la sélectivité a été un des principaux moteurs de flottation, qui a nécessité bon nombre de travaux scientifiques et techniques, depuis la compréhension des phénomènes de surface jusqu'à la recherche de réactifs modulant l'action des collecteurs, ou la découverte de réactifs nouveaux. C'est ainsi que, plus récemment, sont apparus les collecteurs chélatants qui font l'objet d'études pour le traitement des gisements à minéralisations complexes [1].

La flottation, jusqu'alors réservée au seul domaine de minéralurgie, a rapidement été appliquée à bien d'autres domaines de séparations industrielles. Ceci est lié à la diversification des procédés de génération des bulles et à l'apparition sur le marché de toute une gamme d'agents chimiques. Ces deux tendances ont en effet considérablement élargi les possibilités du procédé.

Actuellement, un grand nombre d'industries utilisent les possibilités de la flottation comme moyen de séparation à grande échelle. La flottation peut ainsi être utilisée pour la récupération, la concentration et la valorisation de composés solides en suspension de

nature diverses (particules, floques, colloïdes), de dispersion liquides (huiles, solvants,...) ou de substances solubles.

En dehors de l'industrie minérale, le procédé de flottation s'est développé dans d'autres applications dont les principales sont l'industrie papetière pour le désencrage des vieux papiers, et le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et des matières en suspension [1].

## **2. Principe de la flottation**

Le principe de la flottation peut être décrit de la manière suivante : Les particules solides que l'on désire séparer, et qui doivent être idéalement constituées d'une seule phase, sont mises en suspension dans l'eau, et le système est appelé pulpe. On traite tout d'abord cette pulpe avec certains réactifs chimiques, dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface de certains solides, de manière à ce qu'elle ait une plus grande affinité pour l'air que pour l'eau.

Parmi les réactifs qui sont utilisés, un ou plusieurs sont appelés collecteurs, plus généralement, surfactifs et ont pour fonction de modifier l'hydrophobicité à la surface des particules.

A la fin de la phase de conditionnement, la surface des particules constituées de la phase solides que l'on désire séparer est seule devenue hydrophobe, ce qui permet de réaliser une flottation différentielle. La pulpe ainsi conditionnée est alors introduite dans des cellules de flottation, c'est-à-dire des réacteurs munis d'agitateurs, de diaphragme, ou d'électrodes qui dispersent ou engendrent des bulles d'air dans la suspension. Les bulles d'air vont se fixer sur les particules dont la surface est hydrophobe.

Sous l'action de la poussée d'Archimède résultante, l'ensemble (particule + bulle) flotte à la surface de la cellule dans une écume (mousse) dynamiquement stable, formant un agent moussant.

La flottation peut être décomposée en un certain nombre d'opération élémentaires :

- a)** adsorption de surfactifs à l'interface solide/solide aqueuse, afin de conférer une hydrophobicité suffisante à l'interface;
- b)** modulation de l'adsorption de ces surfactifs;
- c)** contact entre les particules solides et les bulles d'air;
- d)** transfert de l'agglomérat élémentaire particule – bulle dans l'écume.

### 3. Types de flottation

#### 3.1 Flottation en colonne

La colonne de flottation, telle que nous la connaissons, a été inventée par Pierre Boutin et Rémi Tremblay au début des années 60 au Canada. Cependant, il a fallu attendre le début des années 80 pour que son utilisation soit plus répandue.

Depuis la dernière décennie, la flottation en colonne est devenue une des plus importantes technologies de séparation dans l'industrie du traitement de minerais. Certains s'en servent pour effectuer la séparation de divers métaux métalliques (cuivre, molybdène, fer, plomb, zinc, nickel, or et argent). D'autres s'en servent pour la séparation de certains minéraux d'application industrielle (charbon, kadinite, phosphate, astrakanite, carbonate...etc.).

Cet appareil comme le montre la figure 1 est en principe un simple tuyau avec une hauteur plus grande que l'aire de sa surface transversale. Il n'y a pas de partie mobile à l'intérieur de la colonne. Celle-ci se présente en deux zones différentes : la zone de collection et la zone d'écume. Ces deux zones se trouvent séparées par l'interface pulpe-écume, laquelle détermine la longueur de chacune d'elles. Elles se différencient de plus par leur contenu d'air (10 à 25% pour la zone de collection et supérieur à 60% pour la zone d'écume). Les colonnes industrielles ont généralement une hauteur de 9 à 15m et un diamètre de 0.5 à 3m. La zone de collection est approximativement de 75 à 90% de la longueur totale. Un système de génération de bulles d'air est inclus à la base de la colonne et un débit d'eau de lavage est additionné au sommet pour pouvoir effectuer un nettoyage de la mousse (concentré) [2].

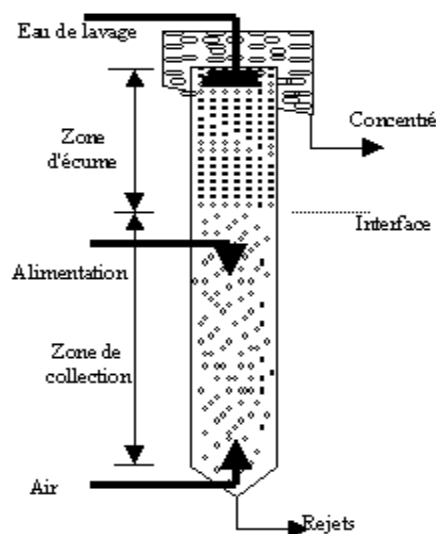


Figure 1. Schéma d'une colonne de flottation

### 3.2. Flottation naturelle

Généralement utilisée pour les processus primaires de séparation. Cette flottation peut être précédée par une phase où les gouttelettes vont adhérer les unes avec les autres.

La flottation naturelle peut être le résultat d'un dégagement gazeux lors d'une fermentation par exemple. C'est le cas avec l'écume dans les digesteurs qui peuvent contenir jusqu'à 20 à 40 % de solide en suspension (SS) même si leur densité est seulement de 0.7 ou 0.8 kg/l.

La flottation naturelle est améliorée si l'on injecte des bulles d'air dans la masse liquide. La flottation aidée est particulièrement utilisée pour enlever les graisses qui sont contenues dans les liquides ayant une turbidité importante.

Pour une élimination plus poussée d'huiles, on utilise des aérateurs mécaniques pour diffuser de fines bulles d'air. L'effet de transport de l'air dû aux bulles permet de pousser les particules à la surface du liquide dans le but de favoriser leur accumulation. Le tableau 1 réunit les trois types de flottation.

**Tableau 1.** Les trois types de flottation

<b>Flottation naturelle</b>	<b>Flottation aidée</b>	<b>Flottation induite</b>
Applicable si la différence de densité est naturellement suffisante pour la séparation.	On utilise ce terme lorsque des moyens extérieurs sont utilisés pour faciliter la séparation de particules qui flottent naturellement.	Lors d'une flottation induite on diminue artificiellement la densité des particules pour leur permettre de flotter. Cette opération est basée sur la capacité de certains liquides ou solides à se lier avec des bulles de gaz pour former des particules gazeuses ayant une densité inférieure au liquide.

## 4. Réactifs de flottation

### 4.1. Moussants

Le moussant, par définition, intervient à l'interface liquide/gaz. Il a trois fonctions essentielles. La première fonction est de créer des interfaces liquide-gaz importantes.

Les bulles d'air dispersées dans les pulpes ont des distributions dimensionnelles très étendues, allant généralement du dixième de millimètre à plusieurs millimètres au départ, suivant les dispositifs utilisés.

En présence de moussant, les bulles sont beaucoup plus petites de 0.1 à 1mm (0.5mm en moyenne). Elles ont une forme très voisine d'une sphère (en raison de la très grande élasticité de leur surface que leur confère les tensioactifs adsorbés), alors que les bulles, en absence des moussants, ont des formes allongées. La forme intervient sur la vitesse d'ascension des bulles dans les pulpes, qui est d'autant plus faible que la forme se rapproche de celle d'une sphère pour un volume donné. Enfin, l'aire globale de l'interface liquide - gaz augmente avec la finesse des bulles.

La deuxième fonction consiste à faciliter la fixation à l'interface liquide - gaz des particules collectées, par coadsorption avec le collecteur, comme le démontre l'augmentation de l'angle de contact. Le revêtement par le collecteur se trouverait donc plus solidement adsorbé.

La troisième fonction est de donner une écume (mousse - particules) pseudo stable au dessus de la cellule de flottation. L'écume sert de milieu de séparation des particules solides que l'on désire récupérer de celles qui ne flottent pas. Son rôle mécanique est essentiel. Elle a également, suivant sa hauteur, un rôle de concentration secondaire.

En raison de la grande turbulence existant dans les cellules de flottation et des courants parasites qui existent dans les traînées des particules et des bulles qui pénètrent dans l'écume, une certaine quantité de particules hydrophiles est entraînée mécaniquement. Ces particules retombent dans la pulpe, drainées par le courant d'eau descendant de la partie supérieure de l'écume et provenant de la rupture des films d'eau composant les bulles d'air, dans des conditions de faible turbulence [3].

#### **4.2. Activants et dépresseurs**

Ce sont des réactifs chimiques permettant la sélectivité de l'hydrophobisation entre les différentes phases minérales du minerai. Ils sont extrêmement variés, en fonction notamment des minéraux présents et de leurs interactions. On utilise aussi bien des sels métalliques (Sulfate de cuivre, de zinc, de fer, bichromate...) que des oxydants et réducteurs (sulfites, permanganate de potassium...) ou des produits organiques (amidon, etc.). Ces réactifs sont généralement utilisés à des doses allant de quelques dizaines de grammes à quelques kilos par tonne de minerai. Certains ne sont pas biodégradables

(cyanure de potassium) et se retrouvent en partie dans les rejets de traitement, d'où un impact possible sur l'environnement, ce qui nécessite des précautions particulières.

### **4.3. Agents modifiant le pH**

Les phénomènes de surface étant très souvent sensibles au pH de la solution, des agents modifiant celui-ci (acide sulfurique, chaux...) sont couramment ajoutés dans la cellule.

### **4.4. Collecteurs ou surfactifs**

Ce sont des tensioactifs organiques, comme le dithiophosphate ou le xanthate, donnant l'hydrophobicité aux surfaces de certains minéraux.

#### **4.4.1. Le concept de surfactif**

##### **a. Propriétés caractéristiques**

Les tensioactifs ont des propriétés très particulières qui sont liées à leurs caractères amphiliques (lipophile, hydrophile). Leurs molécules sont constituées d'une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et un groupe polaire hydrophile. Grâce à cette double nature, les molécules tensioactives forment des agrégats moléculaires en solution aqueuse connus sous le terme de micelles. Dans ces derniers, les groupes polaires sont orientés de manière à avoir un contact maximal avec l'eau, tandis que la partie polaire est éloignée le plus possible des molécules d'eau [4].

Les propriétés des tensioactifs sont à l'origine de leurs nombreuses applications industrielles tels que les inhibiteurs de corrosion, agents de flottation des métaux précieux et surtout détergents.

Les tensioactifs permettent de stabiliser les bulles. Si nous soufflons dans un verre d'eau avec une paille, la bulle, lorsqu'elle atteint la surface, crève. Et si nous mettons du sirop dans l'eau, lorsqu'elle atteint la surface, la bulle reste. L'augmentation de surface due à la présence de la bulle ne provoque pas une grande augmentation d'énergie car la tension superficielle est faible. Donc la bulle est stable.

##### **b. Classification**

Du point de vue commercial, les surfactifs se classifient suivant leur application. Toutefois on constate que beaucoup de surfactifs sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions.

On est donc amené à classifier les Surfactifs d'après la structure de leur molécule, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau comme illustré sur la figure 2.

Les surfactifs anioniques se dissocient en un anion amphiphile, et un cation, qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinate, les dispersants du type lignosulfonate.

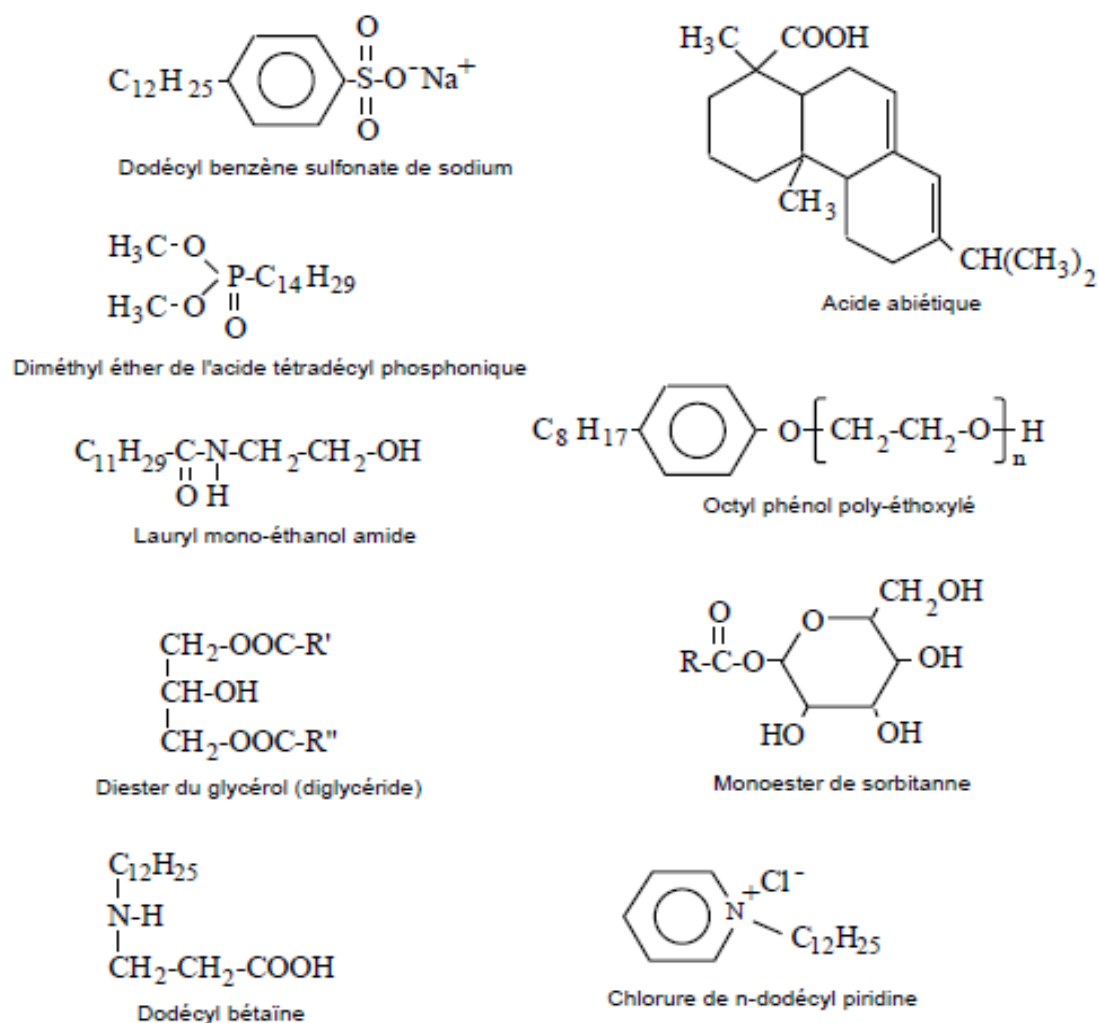
La production des surfactifs anioniques représente environ 55 % des surfactifs produits annuellement dans le monde.

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

Les surfactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les antérieurs, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes possédant une charge négative.

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un surfactif appelé amphotère, comme par exemple les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides; certains amphotères sont insensibles au pH, d'autres sont de type cationique à pH acide et de type anionique à pH élevé. Les amphotères sont en général au moins aussi chers que les cationiques, et de ce fait leur utilisation est limitée à des applications particulières.

Il existe depuis une vingtaine d'années des polymères surfactifs, produits en associant des structures polymérisées de type hydrophile et lipophile, soit sous forme de bloc, soit sous forme de greffe. Certains de ces surfactifs sont indispensables pour des procédés qui mettent en jeu des macromolécules naturelles, comme lors de la déshydratation du pétrole brut.



**Figure 2.** Formule développée de quelques surfactifs courants.

#### 4.4.2. Matières premières pour surfactifs

Le marché des surfactifs présente aujourd'hui des produits de structure chimique et de coût extrêmement variés. Les matières premières utilisées dans leur fabrication ont des origines diverses, et la transformation de cette matière première peut-être très légère ou très profonde suivant les cas. A l'exception des huiles de résine ("tall oil", "rosin oil"), aucune matière première ne dépend significativement du marché des surfactifs; en effet dans aucun cas l'industrie des surfactifs n'utilise plus de 10 % de la production mondiale d'une matière première ou d'un intermédiaire chimique.

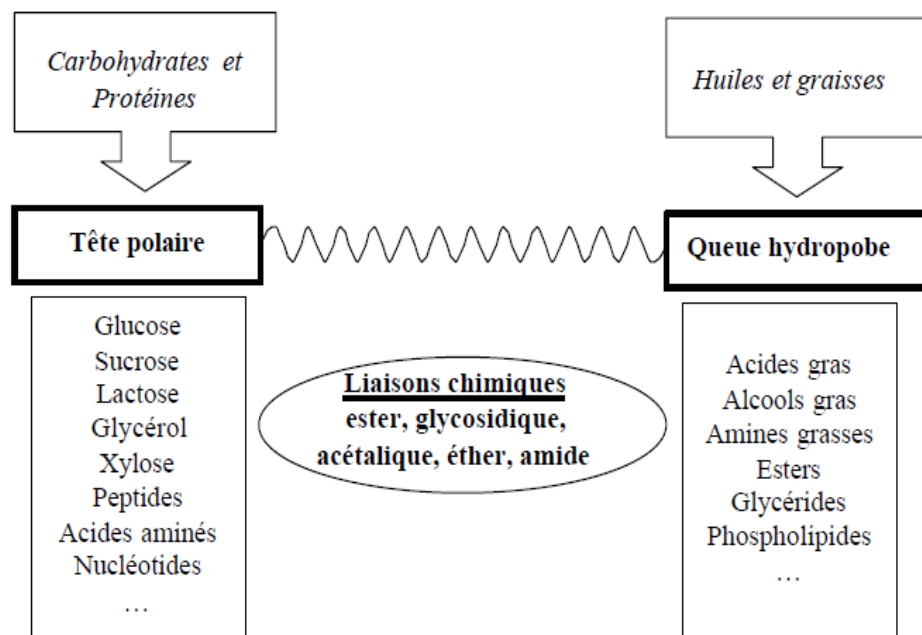
Pour des raisons de commodité on a classifié les matières premières utilisées dans la fabrication des surfactifs suivant leur origine (naturelle, ou synthétique à partir d'une coupe pétrolière). Cette classification correspond aussi à l'ordre chronologique.

Les autres matières premières utilisées dans les groupes hydrophiles (composés de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou du phosphore) sont des produits chimiques courants dont la production n'a rien à voir avec l'industrie des surfactifs [6].

#### 4.4.2.1. Les matières premières renouvelables

Un tensioactif étant composé de deux parties, une queue hydrophobe et un groupement hydrophile, il peut être totalement d'origine pétrochimique ou renouvelable (végétale ou animale) ou mixte. Dans le cas d'une origine végétale, différentes ressources sont impliquées tel qu'illustré sur la figure 3.

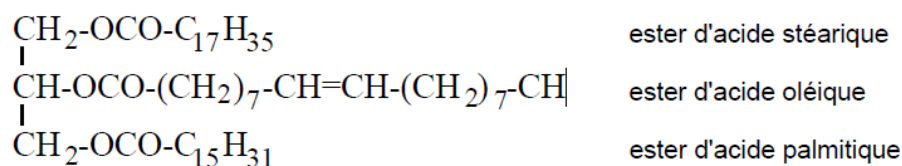
Les composés généralement employés pour le groupement hydrophile sont les suivants : sucres ou co-produits de l'industrie de l'amidon (maïs, betteraves à sucre ou céréales), glycérol, peptides, acides aminés ou nucléotides. La chaîne lipophile est, quant à elle, essentiellement issue d'huiles végétales obtenues par trituration des graines (ou fruits) des plantes oléagineuses.



**Figure 3.** Matières premières végétales utilisées pour la synthèse de tensioactifs

#### 4.4.2.2. Huiles et graisses naturelles

La grande majorité des huiles et des graisses naturelles animales et végétales sont des triglycérides, c'est-à-dire des triesters de glycérol (glycérine ou propane-triol) et d'acides gras. La figure 4 est un exemple d'un triglycéride.



**Figure 4.** 2-oléo-palmito-stéarine

Dans certains cas on trouve des mono et diglycérides, dans lesquels seulement un ou deux groupes alcool du glycérol ont été estérifiés. Parfois on trouve même des produits naturels qui sont des esters de polyalcools plus complexes que le glycérol. Dans tous les cas la réaction d'hydrolyse permet de séparer le polyalcool des acides gras.

La grande majorité des triglycérides naturels contiennent les cinq acides gras les plus courants en proportion diverses: C16:0 et les quatre acides en C18.

La notation consiste à mettre après la lettre C le nombre d'atomes de carbones de l'acide, suivi de deux points, suivi du nombre de doubles liaisons.

Le nom UIPAC (Union Internationale pour la Chimie Pure et Appliquée) des acides se forme à partir du nom de l'hydrocarbure correspondant en ajoutant le suffixe "-oïque".

- alcane en C12: DODECANE → C12:0 acide dodécanoïque
- alcane en C16: HEXADECANE → C16:0 acide hexadécanoïque.

Quand il y a une ou plusieurs doubles liaisons, on indique leur position au début de la formule:

- alcène en C18: OCTADECENE → C18:1 acide 9-Octadécénoïque.
- diène en C18: OCTADECADIENE → C18:2 acide 9,12-Octadécadiénoïque.

En fait, cette nomenclature s'utilise assez peu car elle est assez lourde et qu'il est souvent plus pratique d'apprendre les noms communs qui ont un rapport avec l'origine naturelle des triglycérides.

On trouve de l'acide butyrique (C04:0) dans le beurre, des acides caproïque (C06:0), caprilique (C08:1) et caprique (C10:0) dans le lait particulièrement celui des chèvres. L'acide C16:0 à deux noms communs: on l'appelle acide palmitique car c'est un des composants principaux de l'huile de palme, et d'autre part acide cétylique car on le trouve aussi dans l'huile de foie de certains cétacés (cétane = hexadécane).

Les acides C18:1, principalement le 9-octadécénoïque ou oléique, se trouvent en grande quantité dans la plupart des huiles végétales et des graisses animales. On trouve aussi

une forte proportion d'acides en C18:2 (linoléiques) et C18:3 (linoléiques) dans certaines huiles végétales comme celles de lin, soja, maïs et arachide. Le tableau 2 indique les pourcentages des différents acides dans des huiles et graisses naturelles.

On notera que les acides gras naturels possèdent toujours un nombre pair d'atomes de carbone et que le groupe acide est localisé sur le premier carbone. Les substances naturelles les plus courantes possèdent aussi une curieuse anomalie chimique, à savoir que les insaturations C=C sont de type "cis" et qu'elles ne sont pas en général conjuguées, alors que tant la structure "trans" comme la conjugaison des doubles liaisons est plus stable du point de vue de la thermodynamique.

Les acides gras en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, en particulier ceux d'origine naturelle, ont une grande importance comme matière première dans l'industrie des savons et surfactifs spéciaux. Ils permettent, en effet, d'introduire un groupe lipophile non-toxique tout à fait adapté aux surfactifs à usage cosmétique, pharmaceutique et alimentaire.

**Tableau 2.** Pourcentages des différents acides dans des huiles et graisses naturelles [6]

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%	-	-	-	-

## **5. Les principales caractéristiques des huiles**

### **5.1. Définition d'une huile**

Les huiles sont d'origine végétale, minérale ou animale. 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. Les huiles d'olive et de palme constituent deux exceptions puisqu'elles sont contenues dans l'enveloppe charnue du fruit. Les graisses animales sont également enfermées dans des cellules formant le tissu adipeux. Les huiles végétales et les graisses animales contiennent 98 % de triglycérides qui sont des triesters d'acides gras et de glycérol.

Les techniques d'extraction des triglycérides provoquent une destruction partielle des cellules oléifères et l'entraînement d'autres constituants cellulaires liposolubles. Ces constituants mineurs sont présents dans les corps gras bruts ou raffinés. Il s'agit, entre autres, d'acides gras libres, de triglycérides partiels, de phosphatides, de cérides, et de composants de l'insaponifiable.

### **5.2. Propriétés des acides gras**

L'hydrolyse des triglycérides conduit au glycérol et aux acides gras. Les acides gras sont constitués d'une chaîne linéaire d'un nombre pair d'atomes de carbone allant de 8 à 22 atomes sur lesquels se fixent des atomes d'hydrogène.

Ces acides peuvent être classés principalement en trois catégories, à savoir, saturés, mono insaturés ou polyinsaturés. Si leur chaîne carbonée ne comporte aucune double liaison, le nombre d'atomes d'hydrogène fixés est maximum, on dit alors que l'acide gras est saturé.

Le point de fusion de ce type d'acide gras est d'autant plus haut que leur nombre d'atomes de carbone est élevé. Si la chaîne carbonée constitutive d'un acide gras comporte une ou plusieurs doubles liaisons, l'acide gras est insaturé (mono insaturé pour une double liaison et polyinsaturé pour plusieurs). L'insaturation se trouve en principe dans les chaînes de plus de 14 atomes de carbone et n'est généralement pas présente en fin de chaîne. Ces doubles liaisons sont fragiles et facilement oxydables pour former des peroxydes puis des acides carboxyliques [6].

Une huile est caractérisable par sa composition, elle est en effet constituée de différents acides gras, présents en proportions diverses. Un même acide gras peut se retrouver dans plusieurs corps gras. Le tableau 2 présente la composition des huiles les plus répandues.

Les compositions quantitatives présentent des variabilités pour une même origine, c'est ainsi les proportions sont ici données avec des fourchettes. Ces variabilités sont liées aux différences de maturité entre les fruits ou les graines au sein d'une même plante et a fortiori au sein de plantes de la même variété issues de récoltes différentes. En dépit de l'effet d'homogénéisation lié au mélange industriel, des différences quantitatives de composition sont toujours relevées ; elles sont dues à des variations dans les conditions de culture (sol, amendement, climat, hygrométrie...etc.).

Les acides gras sont extrêmement nombreux, ils n'ont pas cependant tous la même importance et peuvent être répartis en trois catégories : les acides gras majeurs, mineurs et inhabituels.

Les acides gras majeurs, très largement répandus, sont en règle générale présents en quantité importante dans les plantes. Ils représentent à eux seuls presque 95 % des acides gras consommés pour l'alimentation ou l'industrie. Il s'agit des acides laurique (C<sub>12</sub>), myristique (C<sub>14</sub>), palmitique (C<sub>16</sub>), stéarique (C<sub>18</sub>), oléique (C<sub>18 :1</sub>), linoléique (C<sub>18 :2</sub>) et linoléique (C<sub>18 :3</sub>). Les acides oléique et linoléique sont les plus courants comme présenté sur la figure 5, les répartitions sont évaluées à partir de la composition moyenne des principaux oléagineux rapportée au volume produit dans le monde.

Les acides gras mineurs, sont des constituants secondaires des corps gras. Ils sont homologues ou isologues des précédents, en effet, les acides gras, quelle que soit leur importance, peuvent être classés en séries isologues, reliées entre elles par des caractéristiques communes (longueur de la chaîne carbonée ou position de la double liaison).

Les deux types précédents appartiennent aux séries à chaînes saturées, monoinsaturées et polyinsaturées (à méthylènes centraux). Les acides gras inhabituels sont des acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées ou écartées, des acides gras acétyléniques (à triple liaison) ou encore des acides gras à fonction secondaire. Il s'agit principalement de fonctions alcools, présentes dans l'acide ricinoléique, mais aussi de fonctions cétones, de groupes époxy et d'acides gras cycliques. Ces acides gras sont généralement isolables à partir de sources végétales peu répandues dans lesquelles ils peuvent être le constituant principal [6].

Fréquence (disponibilité en acide gras rapportée à la production mondiale)

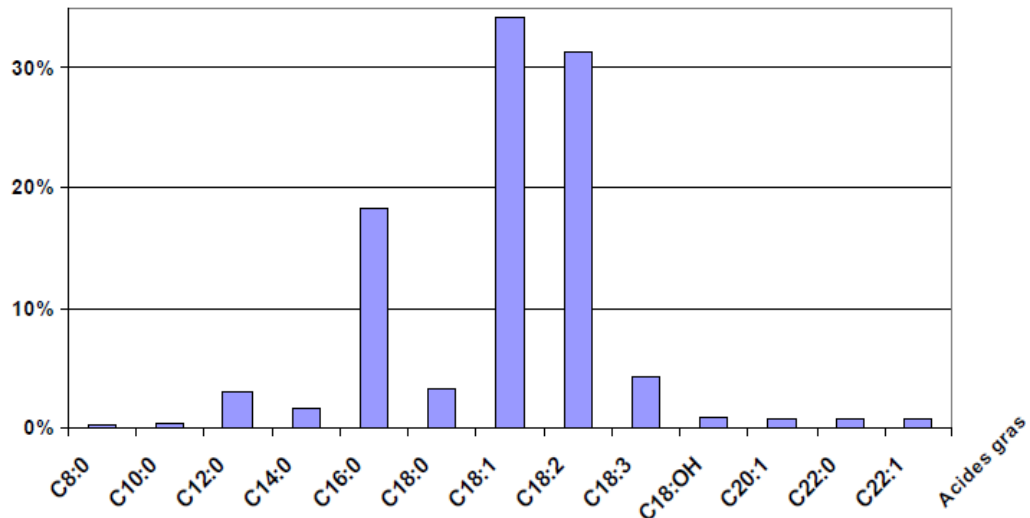


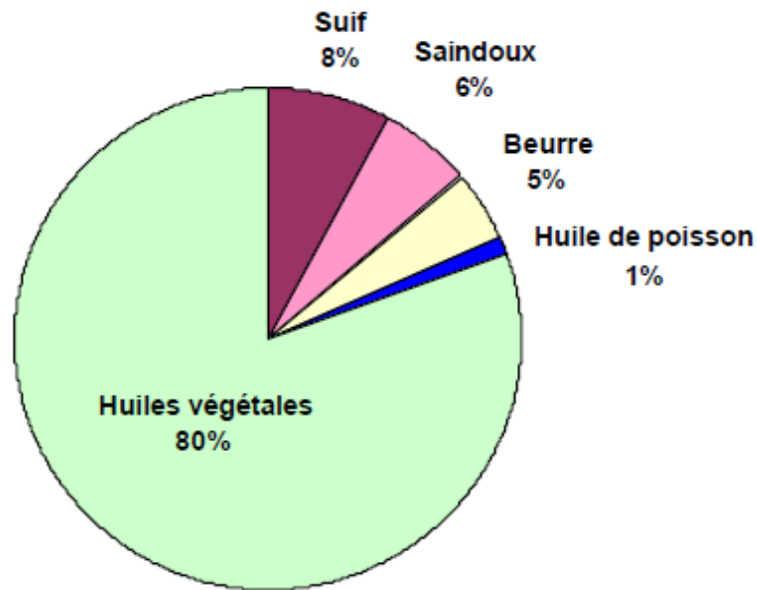
Figure 5. Distribution des acides gras dans le règne végétal

### 5.3. Les principaux corps gras et les capacités de production

Les graisses animales, dont le suif de bœuf est la principale source, représentent 20 % de la production mondiale (figure 6) soit environ 20 millions de tonnes. Le suif est la graisse retirée des parties adipeuses de l'animal et de ses os.

La trituration des graines de soja, de palme, de colza, de tournesol et de coton fournit l'essentiel des corps gras d'origine végétale. Le soja occupe la première place des huiles produites dans le monde avec 24 millions de tonnes, soit 28 % de la production mondiale. Il est principalement cultivé pour ses tourteaux riches en protéines destinés à l'alimentation animale. La production majoritaire se trouve aux Etats Unis avec 33 %, puis 17 % au Brésil, 12 % en Argentine, 12 % en Europe, 8 % en Chine [7].

Au cours des dix dernières années, la production mondiale d'huile de palme a été multipliée par deux et occupe le second rang des productions mondiales avec 20 millions de tonnes soit 23 % contre 12 % en 1981. L'introduction du palmier à huile en Indonésie date du début des années 1960. La progression des surfaces cultivées est considérable depuis le milieu des années 1980. Cette évolution s'explique par la grande rentabilité de la culture [7], en effet cette plante a le plus haut rendement de production d'huile du règne végétal (un arbre produit jusqu'à 20 tonnes de fruits par an). Le fruit est composé d'une pulpe dont on extrait l'huile de palme avec un rendement en huile de 40 %. La trituration de la graine à amande conduit à l'huile de palmiste. Plus de 50 % de la production d'huile de palme se fait en Malaisie, 30 % en Indonésie, 8 % au Niger et 3 % en Thaïlande.



**Figure 6.** Répartition de la production mondiale d’huiles végétales et de graisses animales en 1999

La production d’huile de colza a connu une forte progression ces dernières années puisqu’elle a presque doublé en 10 ans et se place désormais en troisième position avec 15 % de la production mondiale soit 13 millions de tonnes, dont environ 30 % produit en Europe. L’utilisation de l’huile de colza a été controversée à cause de sa haute teneur en acide érucique, non comestible pour l’homme. De nouvelles variétés ont été développées avec une faible teneur en acide érucique (< 2 %).

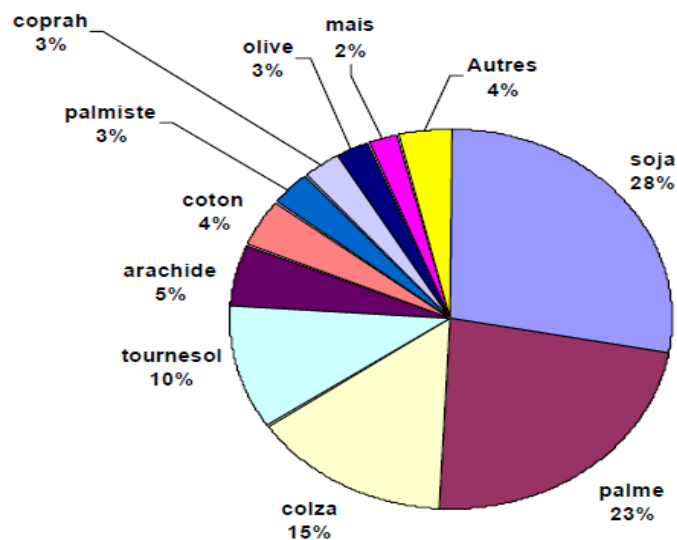
La production de tournesol représente 10 % de la production mondiale dont environ 22 % est cultivé en Europe. Sa graine contient 40 % d’huile et 25 % de protéines ce qui rend son tourteau intéressant pour l’alimentation animale.

Les huiles de palmiste et coprah sont qualifiées d’huiles lauriques pour leur richesse en acide laurique (C<sub>12</sub>), elles sont également riches en acide myristique (C<sub>14</sub>). Autrefois la seule source d’acide laurique était le coprah, aujourd’hui, l’huile de palmiste est tout aussi disponible. Elles se font désormais concurrence pour de nombreuses applications industrielles, notamment pour la fabrication de tensioactifs. Ces deux huiles représentent aujourd’hui environ 6 % de la production mondiale. L’huile de palmiste est produite en Malaisie, en Indonésie et au Niger, qui génèrent respectivement 53, 26 et 8 % du volume mondial. La graisse de coprah est fournie par le fruit du cocotier. Les pays producteurs sont les Philippines avec 32 %, l’Indonésie avec 20 % et l’Inde avec 18 %.

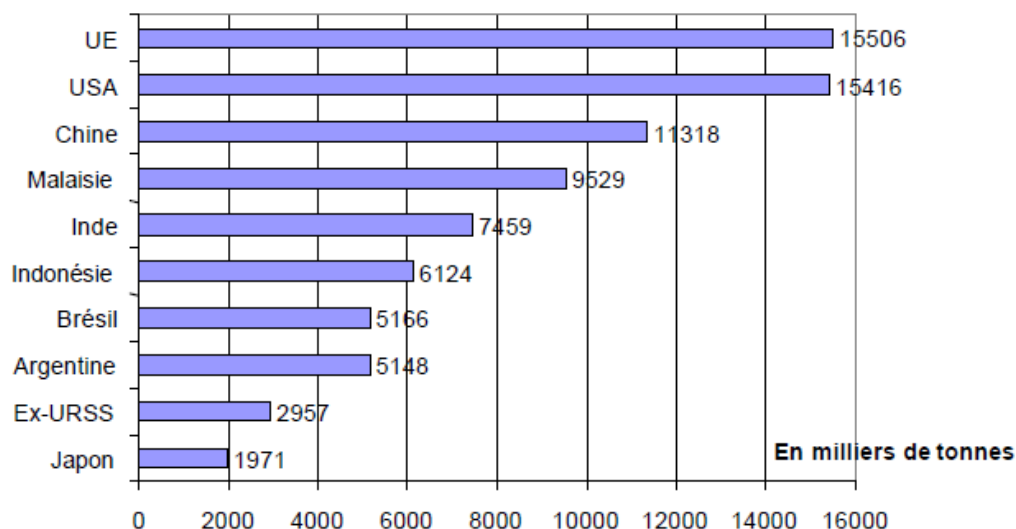
Les huiles d'arachide, de coton, d'olive et de maïs sont produites en proportions plus faibles, elles représentent respectivement 5 %, 4 %, 3 % et 2 % de la production mondiale. L'arachide est une culture des pays chauds, 44 % de la production se fait en Chine et 30 % en Inde. Le coton est aussi une source importante de protéines végétales, il est cultivé essentiellement en Chine et en Inde, son huile est riche en acide linoléique. L'olivier pousse dans les zones méditerranéennes, 73 % est produit en Europe. L'olive contient une huile à teneur élevée en acide oléique. La présence de squalènes et l' $\alpha$ -tocophérol contribue à sa stabilité vis-à-vis de l'oxygène. Le maïs est cultivé dans toutes les régions tempérées du monde, son huile, riche en acide linoléique, est un « sous-produit » de l'industrie céréalière.

Les autres huiles représentent 6 % de la production. Dans ces 6 % sont comptés environ 700 000 tonnes d'huiles de sésame essentiellement produit en Chine et en Inde, 700 000 tonnes de lin et 500 000 tonnes d'huile de ricin. Toutes les autres cultures oléagineuses (amande, noisette, noix, onagre, bourrache, germe de blé, cacao, illipé de bornéo, karité, jojoba, avocat, etc.) fournissent moins de 2 % la production mondiale. La figure 7 illustre ces différentes répartitions.

En 1998, l'Union Européenne et les Etats Unis étaient les premiers producteurs de corps gras (15 % chacun), suivis de la Chine (11 %) et de la Malaisie (9 %) tel qu'illustré sur la figure 8.



**Figure 7.** Production mondiale d'huiles végétales en 1999

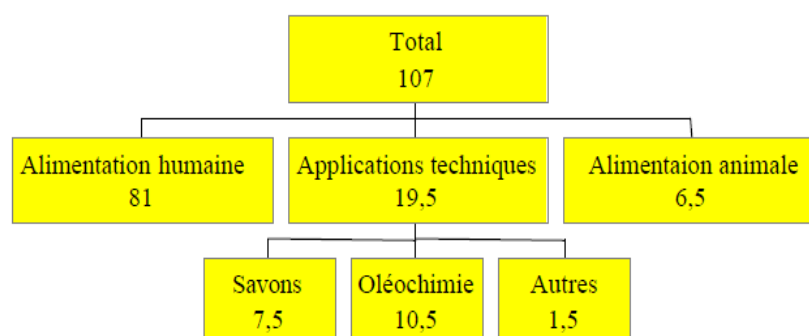


**Figure 8.** Principaux pays producteurs de corps gras, toutes origines confondues, dans le monde en 1998

#### 5.4. La répartition des usages des corps gras

Le principal débouché de ces 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 oléochimique), qui transforme les huiles et graisses en produit industriel. Le reste est majoritairement consommé pour la fabrication des savons, cette répartition est illustrée sur la figure 9.



**Figure 9.** Répartition de l'utilisation des corps gras dans le monde en millions de tonnes pour l'année 1999

## **6. Des tensioactifs pétrochimiques et des agrotensioactifs**

### **6.1. Un bref historique**

Le savon semble être le premier tensioactif connu. Le premier produit s'y apparentant est apparu dès l'antiquité. Il était initialement issu d'un mélange de graisses animales et de cendres. Pendant plusieurs millénaires et jusqu'au siècle dernier, il a été le seul tensioactif disponible pour toutes les applications traditionnelles : l'hygiène corporelle, la lessive et les industries techniques. Ce n'est qu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle que le premier tensioactif synthétique a fait son apparition. Pour pallier le manque de matière première naturelle durant la première guerre mondiale, les allemands ont mis au point un procédé industriel de fabrication de tensioactifs utilisant des matières premières synthétiques. Avec le développement de l'industrie chimique, l'industrie des tensioactifs s'est largement diversifiée notamment grâce à l'utilisation de sulfates d'alcool dans les détergents. En Europe en 1942, démarre la première unité de production de ces tensioactifs [8].

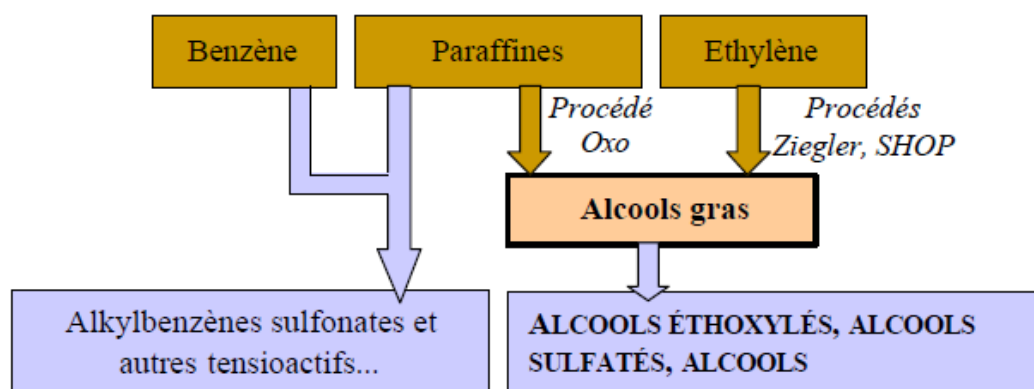
Suite à la seconde guerre mondiale, le développement de l'industrie pétrochimique a conduit à l'élaboration de nouveaux produits tels que les alkylbenzènes branchés. Ceux-ci sont les premiers tensioactifs de commodité mais présentent un mauvais impact sur l'environnement. Pour répondre à des besoins spécifiques, la diversité des produits n'a alors cessé de s'accroître. L'alkylbenzène linéaire (LAB), plus respectueux de l'environnement que son prédécesseur, lui vient en substitution. Tous ces produits prennent peu à peu la place des savons car ils permettent de respecter des contraintes de lavage en eaux dures. Apparaissent ensuite, les alcools gras éthoxylés et leurs dérivés sulfatés utilisés pour le lavage des fibres synthétiques à basse température. Pour la fabrication de ces produits, les deux sources de matières premières, fossiles et renouvelables, sont interchangeables. De nombreux autres produits ont ensuite vu le jour pour des volumes de production plus faibles.

La majorité des tensioactifs produits aujourd'hui est issue de l'industrie pétrochimique. Ces molécules peuvent également être synthétisées à partir d'huiles végétales. Les tensioactifs d'origine renouvelable représentent actuellement 20 % du volume mondial [8].

### **6.2. La voie de production des tensioactifs synthétiques**

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure 10. La chaîne

carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (Shell's Higher Olefin Process) et Ziegler, ou bien être obtenue directement à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines. Ainsi sont obtenus majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou éthoxylate, est ensuite greffé.



**Figure 10.** Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques

Les alkylbenzènes sulfonates sont les tensioactifs les plus utilisés, à raison d'environ 50 % de la production totale. Les tensioactifs issus d'alcools gras représentent également une part importante (environ 40 %). Les alcools gras constituent un intermédiaire chimique également synthétisé à partir d'huiles végétales.

### 6.3. De l'huile aux intermédiaires chimiques

Les huiles et graisses issues de la trituration des graines après raffinage sont transformées via diverses réactions chimiques pour fournir des dérivés d'intérêt. Ces dérivés sont tout d'abord des molécules de bases plus ou moins complexes qui doivent ensuite réagir avec d'autres molécules pour former le tensioactif.

Les intermédiaires chimiques de base utilisés pour la synthèse des tensioactifs sont principalement les acides gras, les esters méthyliques, les amines grasses et les alcools gras tels qu'illustré sur la figure 11. Il faut noter de récentes mutations concernant l'industrie de ces intermédiaires. En effet, avant 1980, environ 90 % de ces dérivés étaient produits en Europe, en Amérique du Nord et au Japon, les principales matières premières utilisées étaient la graisse de suif et l'huile de coprah. Aujourd'hui, l'industrie oléochimique est marquée par un développement rapide en Asie, en particulier en Malaisie, avec l'utilisation d'huile de palme.

Les acides gras sont issus de l'hydrolyse des triglycérides. Celle-ci génère un produit secondaire, le glycérol, qui peut servir pour le groupement hydrophile. Après le fractionnement de l'huile, les acides gras sont purifiés par distillation. Le mélange d'acides gras obtenu peut être utilisé tel quel pour la fabrication de tensioactifs. Ce mélange peut également être fractionné en ses différents composés. Le point d'ébullition est lié à la longueur de chaîne des différents acides gras, ainsi, la distillation fractionnée permet de séparer les acides gras en fonction de la longueur de chaîne. De même, le point de figeage est lié au degré d'insaturation ce qui permet d'isoler les acides gras par cristallisation suivant leurs degrés d'insaturation. Pour une meilleure stabilité ou pour obtenir un point de fusion supérieur, les acides gras peuvent être hydrogénés, partiellement ou entièrement.

Les esters méthyliques d'acides gras sont obtenus par estérification des acides gras ou directement par transestérification des huiles avec du méthanol. Les alcools gras sont principalement synthétisés à partir des esters méthyliques d'acides gras par hydrogénation catalytique à haute pression (environ 250 bars). Suivant les conditions d'hydrogénation, il est possible de préserver les doubles liaisons éventuellement présentes dans la matière première, le procédé conduit ainsi à des alcools gras insaturés de type alcool oléique.

L'insaturation est une spécificité des alcools gras d'origine végétale. Ces alcools gras sont ensuite distillés afin d'éliminer les impuretés puis fractionnés pour obtenir des coupes d'alcools gras plus serrées (ne comportant plus que deux types d'alcools) voire des coupes pures.

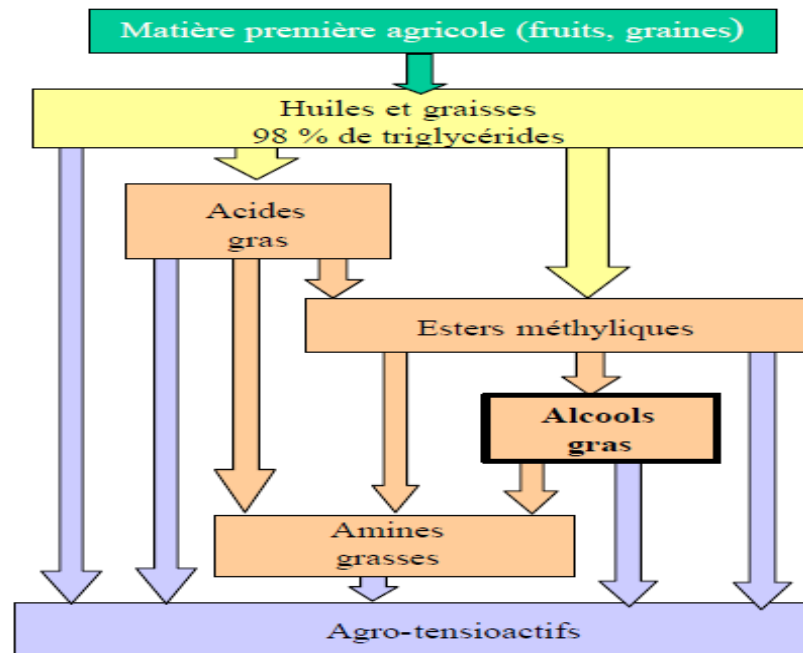
Il existe différentes voies de synthèse des amines grasses mais celle des acides gras est la plus répandue. Ces derniers sont convertis en nitriles ensuite hydrogénés pour former les amines.

Ainsi, il existe un large choix de matières premières végétales disponibles issues des différents procédés de traitement des huiles. Ces intermédiaires constituent principalement la matière première de la chaîne lipophile du tensioactif.

Pour former le tensioactif, ils réagissent avec des molécules hydrophiles qui peuvent également être d'origine naturelle.

Certains tensioactifs comme les alcanolamides ou les éthoxylates peuvent être synthétisés directement à partir de l'huile végétale. Cette voie prend de l'importance mais des problèmes de coloration du produit fini restent à résoudre [9]. Dans la plupart

des cas cependant, les tensioactifs sont synthétisés à partir des intermédiaires décrits ci-dessus.



**Figure 11.** Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs d'origine végétale

#### 6.4. La synthèse des agrotensioactifs

##### ➤ A partir des alcools gras

La voie de synthèse issue des alcools gras représente 80 % de la production (hors savons et alkylbenzènes) et est en constante progression [9]. En effet, les alcools gras possèdent une fonction hydroxyle pouvant être sulfatée, alkoxylée ou encore étherifiée ce qui leur confère une vaste gamme d'applications.

Les AlkylPolyGlucosides (APG) sont synthétisés par condensation d'un alcool gras avec du glucose. Les APG sont non toxiques, ils se caractérisent par une résistance exceptionnelle aux agents alcalins et aux sels, enfin, ils sont bien tolérés par la peau. Les APG à chaîne moyenne (C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub>) sont moussants et détergents. Ceux préparés à partir d'alcools gras en à 8 et 10 atomes de carbone possèdent un bon pouvoir mouillant. Leur résistance en milieu fortement alcalin leur ouvre des débouchés dans le domaine du nettoyage professionnel et leur résistance aux sels a entraîné leur utilisation dans les formulations de détergents ménagers. Peu agressifs et non toxiques, ils servent également de bases pour shampooings et solutions démaquillantes. Actuellement, le volume mondial de production s'élève à 60 000 de tonnes.

Les glucosamides sont fabriqués par réaction des alcools gras avec des monosaccharides tels que des hexoses dont le cycle est ouvert par hydrogénation. Ces molécules présentent les mêmes avantages que les APG.

Les alcools gras éthoxylés sont préparés par condensation d'oxyde d'éthylène avec des alcools gras. Les dérivés des alcools de coprah ou palmiste sont d'excellents détergents même à basse température. Ils entrent dans les formulations des détergents commerciaux en poudre et liquide. Les alcools de suif ou de palme sont utilisés comme dispersants dans l'industrie textile ou encore en tant qu'émulsionnant pour la préparation des crèmes et laits en cosmétique (palme).

Les alcools gras éthoxylés et propoxylés sont issus de la condensation de l'oxyde de propylène sur un alcool gras déjà éthoxylé. L'agent de surface résultant perd une partie de son pouvoir moussant. De tels produits trouvent des applications comme détergents dans les lave-vaisselles.

Les alkyléthersulfates proviennent de la sulfatation d'alcools gras éthoxylés, ainsi l'agent anionique obtenu est plus soluble que l'alkylsulfate. Ils servent de bases moussantes cosmétiques pour la formulation des shampooings et bains moussants ainsi que pour la préparation de détergents liquides pour lavages délicats.

Les alkylsulfates sont obtenus par sulfatation des alcools gras dont les plus courants sont les laurylsulfates préparés à partir des fractions C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> d'huile de coprah et palmiste et les alcools sulfatés issus d'huile de palme ou de suif. Ils sont utilisés dans les formulations de détergents doux destinés aux lavages délicats [6].

Les sulfosuccinates sont des hémiessters de l'acide succinique ayant deux groupes anioniques : carboxylique et sulfonique. Ils sont doux pour la peau et sont inclus dans la préparation des liquides vaisselles ou des shampooings [10].

### ➤ **A partir des acides gras**

Les acides gras peuvent être estérifiés pour produire notamment des esters de sucre ou de glycérol. L'essentiel des acides gras est utilisé pour la fabrication de savons.

Les esters de sorbitan sont obtenus par réaction d'un acide gras sur les hydroxyles libres des produits de déshydratation du sorbitol (sucre). Ces produits présentent une très faible toxicité, ils permettent la réalisation d'émulsions très stables dans tous les domaines d'application.

Les esters de glycérol et polyglycérols sont issus de la réaction entre une molécule de glycérol ou polyglycérol et une molécule d'acide gras. Les polyglycérols proviennent de

la condensation du glycérol sur lui-même en milieu acide. Ces esters sont des bases importantes pour la formulation de crèmes en cosmétique et en pharmacie, en effet, elles s'émulsionnent avec grande facilité.

Les condensats d'acides gras peptides ou acides aminés sont synthétisés via la réaction de peptides ou acides aminés avec des chlorures d'acide gras. Ces molécules, ménageant la peau et les cheveux, sont utilisées comme base de shampooings doux, dans les formulations de produits de lavage corporel ou dans les préparations des crèmes et produits de beauté.

Les alkylisethionates sont obtenus à partir des chlorures d'acides gras. Doux pour la peau et peu solubles, ils trouvent des applications dans les crèmes ou liquides opacifiés (shampooings, bains mousses) et les pains de toilettes.

Les imidazolines résultent de la condensation d'un acide gras et d'un dérivé d'éthylènediamine, suivie d'une cyclisation. Ce type d'agent de surface est très utilisé dans les formulations de shampooings car il est non agressif vis-à-vis des muqueuses.

➤ **A partir des amines grasses**

Les amines grasses sont de trois types : amines primaires, secondaires et tertiaires.

Les amines peuvent être salifiées par un agent acide ce qui conduit aux différents sels d'amines. Les principales applications de ces sels sont la préparation de bitumes pour les revêtements routiers, l'antimottage des engrais et la flottation des minerais.

Les amines éthoxylées sont obtenues par condensation d'oxyde d'éthylène et d'amines primaires ou secondaires. Elles ont un léger pouvoir cationique et sont utilisées comme retardateur de teintures dans les textiles.

Les aminoxydes sont issues d'amines grasses tertiaires après réaction avec de l'eau oxygénée. Elles stabilisent les mousses et interviennent comme agents épaississants destinés à la formulation cosmétique ou de produits ménagers.

Les sels d'ammonium quaternaire sont synthétisés à partir des amines tertiaires à l'aide d'un agent de quaternisation. Il en existe plusieurs classes, ils entrent essentiellement dans la composition des assouplissants pour le linge sur le continent nord américain.

➤ **A partir des esters méthyliques d'acides gras**

D'autres tensioactifs peuvent être synthétisés à partir d'esters méthyliques. Cette voie reste très minoritaire.

Les esters gras de saccharose ou sucroesters sont obtenus par transestérification avec des esters méthyliques. Ce sont d'excellents agents mouillants et dispersants. Le marché

mondial actuel peut être estimé entre 8 000 et 10 000 tonnes par an, le marché européen étant inférieur à 2 000 tonnes par an. Ils ont une parfaite innocuité et biodégradabilité, ce qui en font des additifs très recherchés dans les domaines de l'industrie agro-alimentaire et de la cosmétique.

Les alcanolamides sont préparés par condensation des esters méthyliques d'acide gras sur les amino-alcools, ils servent de promoteur et de stabilisateur de mousse, ils ont aussi des propriétés épaississantes, nacrant et adoucissantes.

Les méthyléthersulfonates sont issus de la sulfonation de l'ester méthylique. Les meilleures performances étant observées pour des chaînes lipophiles à 16 et 18 atomes de carbone, ils sont utilisés aussi bien dans les poudres détergentes que dans les lessives liquides.

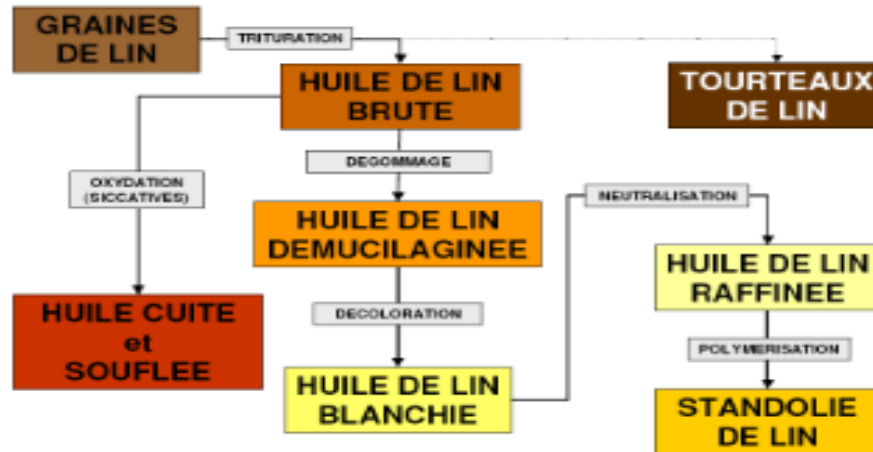
**CHAPITRE 2**  
**HUILES VEGETALES ET**  
**TRIGLYCERIDES**

# HUILES VEGETALES ET TRIGLYCERIDES

## 1. Généralités sur les huiles végétales

### 1.1. Traitement des huiles

Plusieurs étapes sont nécessaires pour passer des graines végétales aux huiles végétales. La figure 1 illustre ces différentes étapes appliquées aux graines de lin.



**Figure 1.** Traitement de l'huile de lin

La trituration est l'opération consistant à extraire l'huile des graines, en broyant les graines par friction. Cette opération est divisée en quatre étapes :

- ✓ le broyage
- ✓ le malaxage
- ✓ la séparation solide/liquide
- ✓ la séparation huile/eau

À l'issue de cette étape, de l'huile brute est obtenue ainsi que des tourteaux de lin.

L'oxydation consiste à « sécher » les huiles obtenues grâce à l'oxygène de l'air.

Le dégomme permet de débarrasser les huiles des éléments qui ne sont pas des triglycérides. Les gommes sont hydrolysées en milieu acide et se détachent alors des triglycérides.

La décoloration sert à éliminer les pigments contenus dans les corps gras. En effet, ceux-ci risquent de se dégrader dans le temps, faisant alors varier la couleur de l'huile.

La neutralisation sert à éliminer les acides gras (qui sont les impuretés les plus représentées dans les huiles raffinées), composés susceptibles d'accélérer l'oxydation de l'huile. Elle se fait à l'aide de soude caustique suivie d'un lavage à l'eau et enfin d'un séchage.

La polymérisation permet de réticuler thermiquement les chaînes d'acides gras des huiles. Cette opération est aussi appelée standolisation.

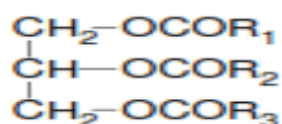
### 1.2. Utilisation des huiles

Seul un tiers de la production mondiale des corps gras est destiné à un usage industriel. Les deux tiers de la production sont en effet destinés à l'alimentation. Parmi les multiples usages industriels des corps gras, on peut citer la fabrication des savons, des acides gras, etc...

Les triglycérides sont également à l'origine de nombreux produits chimiques qui peuvent entrer dans la composition d'une multitude de produits : lubrifiants [12], produits cosmétiques [13], produits pharmaceutiques [14], peintures [15], etc...

### 1.3. Composition des huiles

Les huiles végétales et animales sont des triesters du glycérol HOCH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH et d'acides gras R-COOH. Leur formule générale peut s'écrire :



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont des longues chaînes alkyles (en majorité des acides gras en C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> ou C<sub>18</sub>, saturés ou non). Les triglycérides peuvent être homogènes, c'est-à-dire que R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub> ou mixtes lorsque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont différents. Plusieurs types d'acides gras entrent dans la composition de chaque huile et les triglycérides sont le plus souvent mixtes.

La différence de composition des huiles en acides gras modifie les caractéristiques physiques et chimiques des huiles. Ainsi, la température de fusion d'un triglycéride est très variable en fonction de la présence ou non de doubles liaisons et de l'isomérisation des insaturations des acides gras [16].

Des pourcentages élevés d'acide linoléique ou d'acide linoléique (respectivement diinsaturé et triinsaturé) ont un effet d'accélération de la vitesse d'oxydation de ces huiles.

Dans les acides gras présents dans les huiles végétales et à température ambiante, les doubles liaisons adoptent la configuration Z (cis) [16]. La nomenclature officielle voudrait que l'on appelle les isomères cis/trans : « isomères Z/E ». Cependant, dans le cas des acides gras insaturés, la confusion n'est pas possible du fait de l'absence de ramifications et d'hétéroatomes. Un isomère cis est toujours Z et un isomère trans est toujours E.

Les compositions des huiles les plus courantes sont données dans le tableau 1. Plutôt que des valeurs absolues, nous indiquerons des fourchettes de pourcentages trouvées dans la littérature [17-18]. En effet, les pourcentages massiques en acides gras dans chaque type d'huile varient selon plusieurs paramètres, tels que l'origine géographique et le climat, les variétés de la plante, la saison de récolte, etc... [19]

**Tableau 1.** Compositions moyennes en acides gras de certaines huiles végétales

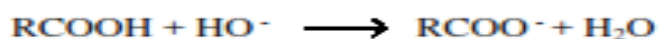
Huiles	C18:3(%)	C18:2(%)	C18:1(%)	C18:0(%)	C16:0(%)
Huile de lin	48-58	13-18	17-22	4-7	5-7
Huile de soja	6-12	46-56	20-30	2-7	7-10
Huile de carthame	1	62-80	10-20	2-7	6-8
Huile d'oeillette	0	65-80	20-25	2-5	4-8

## 2. Caractéristiques des huiles

### 2.1. Indice d'acide

L'indice d'acide témoigne de la « fraîcheur » d'une huile et correspond à la masse nécessaire d'hydroxyde de potassium (en milligramme) à ajouter, pour un gramme d'huile, afin de neutraliser tous les acides gras libres dans la prise d'essai [20-21].

L'indice d'acide est déterminé par un dosage acide/base en retour. Le corps gras réagit avec un excès connu de potasse alcoolique selon la réaction suivante :



L'excès de potasse est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique.

### 2.2. Indice d'iode

Les trois chaînes d'acides gras n'étant pas forcément identiques, celle qui est en proportion majoritaire donne les caractéristiques siccatives à l'huile. Ainsi, on classe les huiles en trois catégories: siccatives, semi-siccatives ou non siccatives. Ces catégories sont définies selon soit leur indice d'iode [22], soit leur indice de séchage [23].

L'indice d'iode exprime le degré d'insaturation d'un corps gras. Il peut se déterminer par dosage des doubles liaisons par du diiode, et correspond alors à la masse de diiode, exprimée en gramme, fixée pour 100 g de corps gras. Pour faciliter la réaction d'addition, le réactif de Wijs (ICl) est utilisé préférentiellement à I<sub>2</sub>.

D'abord, ICl est introduit en excès et réagit sur les doubles liaisons puis, l'excès d'ICl est transformé en I<sub>2</sub>. Le diiode formé est alors dosé par le thiosulfate de potassium.

Les trois catégories d'huiles et leur indice d'iode respectif sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 2.** Classement des huiles végétales en fonction de leur indice d'iode

Type d'huile	Indice d'iode
Siccative	> 150
Semi-siccative	110 à 150
Non siccative	0 à 110

Toutefois, l'indice d'iode doit être complété par la position des doubles liaisons et leur conjugaison afin de caractériser correctement la siccativité d'une huile. En effet, pour un triglycéride de composition donnée, la position relative des acides gras au sein du triglycéride modifie la réactivité chimique du triglycéride [24-25].

L'huile de lin est l'huile siccative la plus couramment utilisée. Le principal acide gras de cette huile est l'acide linoléique qui contient trois insaturations. Elle possède un indice d'iode de 180.

L'huile semi-siccative la plus courante est l'huile de soja. L'huile de soja possède un indice d'iode de 130 et est composée principalement de triglycérides d'acides linoléique et oléique.

Concernant les huiles non-siccatives, nous pouvons citer l'huile de ricin composée majoritairement de l'acide ricinoléique qui est un acide gras monoinsaturé, d'où le faible indice d'iode de cette huile (environ 80-90).

### 2.3. Siccativité

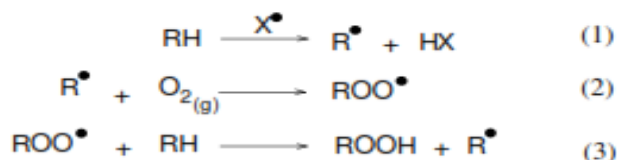
La siccativité des huiles végétales est une indication sur leur aptitude à « sécher », à température ambiante, en présence de l'oxygène de l'air. La siccativité est officiellement définie comme « la propriété que possèdent certaines substances appliquées en couche mince, d'évoluer de façon irréversible de l'état liquide à l'état solide par polymérisation oxydative sous l'action de l'air, et éventuellement de la lumière » [26]. Cette propriété est due à la présence d'insaturations contenues dans les chaînes aliphatiques des acides gras qui composent l'huile.

En présence de l'oxygène de l'air, les doubles liaisons induisent une polymérisation radicalaire et donc le séchage du matériau.

L'oxydation des huiles a été mise en évidence par l'absorption de molécules d'oxygène. Jusqu'en 1950, deux hypothèses concernant la réaction de l'huile avec l'oxygène ont

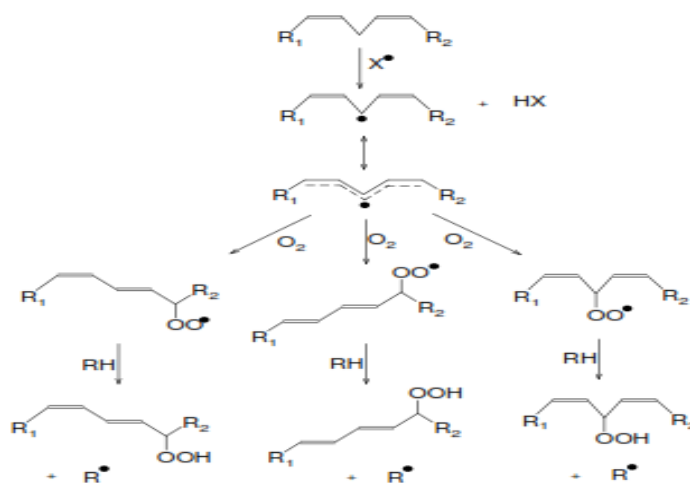
coexisté [27]. La première hypothèse supposait une saturation de la liaison éthylénique par fixation de l'oxygène, tandis que la deuxième impliquait la formation d'hydropéroxydes sur un carbone allylique. Cette seconde hypothèse s'est avérée être correcte car il a été observé qu'il y avait formation d'hydropéroxydes alors que les doubles liaisons étaient conservées [28]. Il est apparu que le mécanisme d'oxydation ne peut être expliqué que par une réaction radicalaire impliquant l'arrachement d'un atome d'hydrogène allylique par un radical libre [29].

En effet, les huiles contiennent des impuretés aisément oxydables, telles que des hydroperoxydes formés au cours des procédés de fabrication, etc. Les radicaux (notés X<sup>•</sup>) issus de la décomposition thermique de ces impuretés, ou générés au contact de l'atmosphère, peuvent arracher un atome d'hydrogène de la chaîne d'acide gras et amorcer une réaction d'oxydation radicalaire comme le montre la figure 2 [30-31].



**Figure 2.** Réaction d'oxydation par O<sub>2</sub>

En fait, la réaction (2) doit être décomposée en plusieurs étapes. En effet, le radical R<sup>•</sup> (dans le cas du linoléate de méthyle ou de tout autre ester d'acide gras à groupement méthylène doublement activé par des doubles liaisons) peut évoluer vers un état plus stable où les doubles liaisons sont conjuguées et dont la configuration a pu être modifiée. Cette réaction d'isomérisation radicalaire est très rapide et précède l'addition d'oxygène sur le radical. La formation d'hydropéroxydes s'interprète donc par le mécanisme [32] représenté sur la figure 3.



**Figure 3.** Mécanisme de formation d'hydropéroxydes

### 3. Méthodes d'analyse des huiles

Les progrès apportés aux méthodes analytiques peuvent dispenser de certaines des manipulations chimiques précédemment évoquées.

Ainsi l'indice d'iode peut être déterminé par spectroscopie RAMAN [33-34] par mesure de l'intensité de la bande (C=C) vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ . L'indice d'iode peut aussi être déterminé par RMN  $^1\text{H}$  [35], ainsi que par spectroscopie IRTF [36] (infrarouge à transformée de Fourier). L'indice d'acide, quant à lui, peut être obtenu par spectroscopie IRTF [37] qui permet de quantifier les acides libres contenus dans les corps gras par mesure de l'intensité de la bande (C=O) vers  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

Les techniques qui apportent le plus de renseignements sur un corps gras sont sans nul doute les méthodes chromatographiques. Notamment, la connaissance de la composition en acides gras d'une huile permet souvent son identification. Le plus souvent cette composition en acides gras est déterminée après transestérification des triglycérides en esters méthyliques d'acides gras et séparation de ces esters méthyliques par chromatographie en phase gazeuse [38-39]. Les esters méthyliques sont identifiés par la méthode du nombre de carbone équivalent ou de la longueur de la chaîne équivalente [40], grandeurs liées au temps de rétention.

Les temps de rétention varient également en fonction de la position de la double liaison sur la chaîne carbonée [41].

La composition en triglycérides dans les huiles peut être obtenue par un couplage de la chromatographie liquide avec un détecteur à diffusion de lumière laser [42] ainsi que par la RMN  $^1\text{H}$  [43]. L'électrochromatographie capillaire semble améliorer la résolution par rapport à la chromatographie liquide [44] pour l'analyse des triglycérides dans les huiles végétales.

Notons enfin que l'on peut différencier les isomères trans des isomères cis en fonction de leur temps de rétention en chromatographie gazeuse [45].

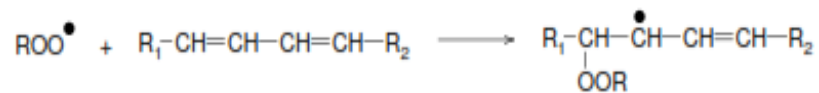
### 4. Réactions sur les triglycérides

Lors des différentes études visant à comprendre les réactions ayant lieu entre les triglycérides, les auteurs se sont aperçus que les deux facteurs majeurs étaient la température ainsi que l'oxygène. En effet, en faisant varier ces paramètres, les réactions sur les triglycérides ne sont pas semblables. C'est pourquoi nous avons distingué deux domaines :

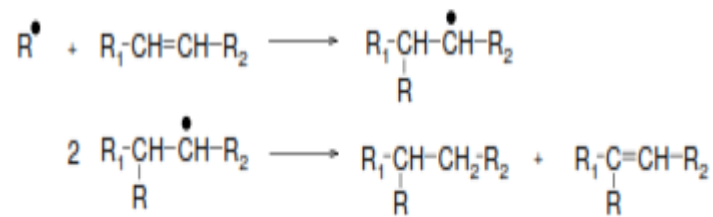
- A basse température (entre 60 et 100°C) et en présence d'oxygène.
- A haute température (au dessus de 200°C) et en l'absence d'oxygène.

#### 4.1. A basse température (entre 60 et 100°C) et en présence d'oxygène

Le premier mécanisme proposé par Mayo [46], met en œuvre une réaction d'addition des radicaux directement sur les doubles liaisons conjuguées. Mayo a observé lors des oxydations d'alcènes que la réaction d'addition d'un radical peroxy sur la double liaison est très majoritaire pour les alcènes qui présentent des doubles liaisons conjuguées ou des atomes d'hydrogènes allyliques très peu réactifs.



Récemment, Muizebelt [47] a mis en évidence l'addition radicalaire sur les doubles liaisons conjuguées de l'acide ricinoïque, par spectrométrie de masse. Les réactions d'addition et de dismutation mènent à des masses différentes.

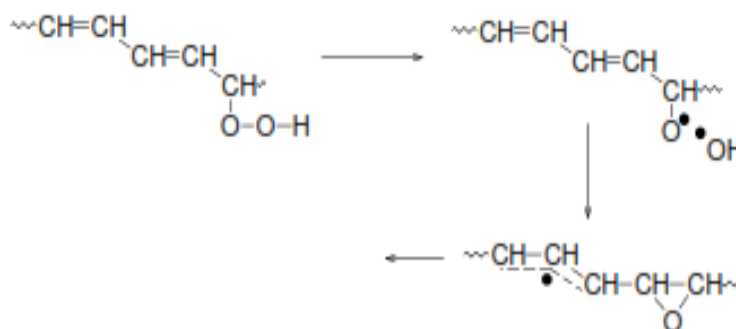


Ces réactions n'interviennent que pour un acide gras avec des doubles liaisons conjuguées (le radical formé étant alors stabilisé par résonance) et ne sont donc pas observées avec l'acide linoléique. Ce mécanisme d'addition radicalaire sur les doubles liaisons peut constituer une autre voie de réticulation possible.

Higuchi et al. [48] ont transposé ce mécanisme à l'huile de carthame photo-oxydée. La disparition des doubles liaisons serait due à l'addition d'un radical peroxy ROO<sup>•</sup> sur les doubles liaisons conjuguées et les auteurs observent par spectrométrie RAMAN une bande à 870 cm<sup>-1</sup> qu'ils attribuent à la présence de peroxydes.

Un deuxième mécanisme mentionné pour expliquer la disparition des doubles liaisons est la formation d'époxydes [49] ou d'épidioxydes [50]. Cependant, les faibles concentrations en épidoxydes obtenues par les différents auteurs ne permettent pas de considérer ces produits comme responsables de la disparition des doubles liaisons. Par contre, les époxydes ont souvent été identifiés soit pour des faibles degrés d'oxydation (corps gras alimentaires) [29], soit pour des degrés d'oxydation plus importants (cas des

peintures) [47]. Les époxydes peuvent être formés par réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons et ainsi contribuer à la disparition des insaturations [51] (figure 4).



**Figure 4.** Formation d'époxydes par réaction des hydroperoxydes sur les doubles liaisons

Deux autres voies de formation des époxydes ont été proposées [52-53]. Les deux réactions envisageables apparaissent sur les figures 5 et 6. Ces réactions permettent également de justifier la saturation des chaînes d'acides gras.

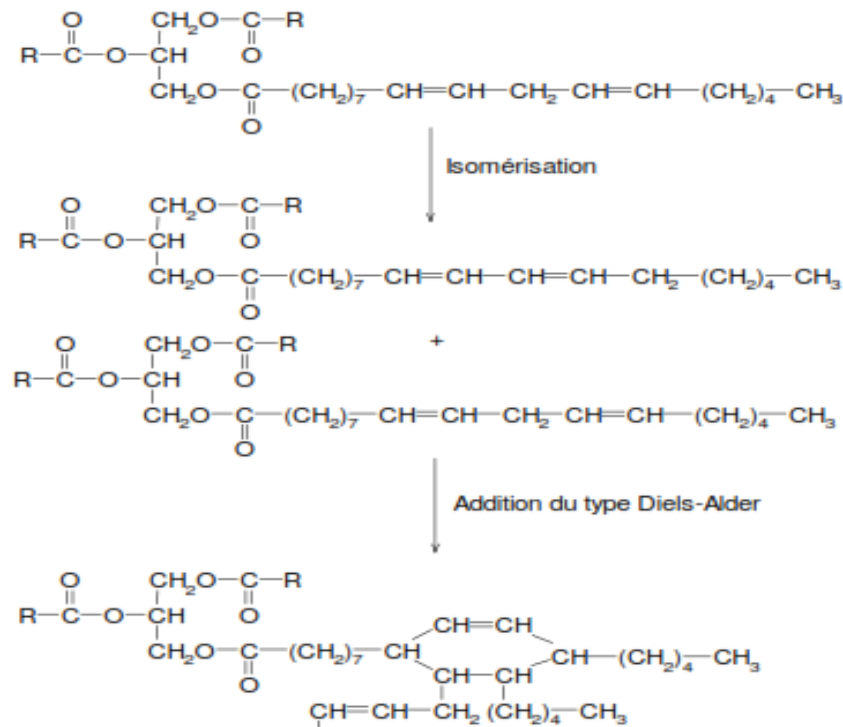
L'apparition des hydroperoxydes a pu être observée par spectrométrie IR avec une bande d'absorption large dans la zone des hydroxyles vers  $3440\text{ cm}^{-1}$  [44]. Cependant, pour déceler les faibles taux d'oxydation, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de dérivation qui permettent une identification des produits d'oxydation à des concentrations beaucoup plus faibles [55]. La formation d'hydroperoxydes a aussi été étudiée par spectrométrie UV-visible [56] ainsi que par les méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse.

#### 4.2. A haute température (au-dessus de $200^{\circ}\text{C}$ ) et en l'absence d'oxygène

La réaction mise en jeu s'appelle la standolisation. C'est une réaction qui consiste à chauffer les huiles brutes à haute température. Les « huiles cuites » issues de cette réaction sont appelées : standolies, d'après une appellation hollandaise. Lors de la standolisation, il se produit une polymérisation thermique qui accroît la viscosité des huiles et ainsi leur vitesse de « séchage », en favorisant la formation d'une pellicule protectrice particulièrement souple et imperméable.

Cette réaction a fait l'objet de nombreuses études dans les années 50. En effet, plusieurs théories [57] ont été proposées pour tenter d'expliquer le mécanisme de standolisation, mais aucune ne permet de l'affirmer de façon précise.

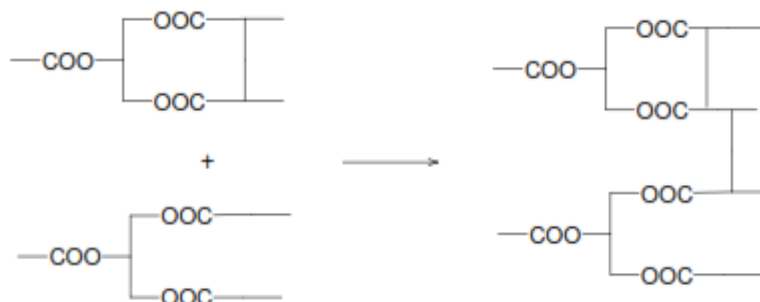
La première théorie développée dans les années 1930 par Kappelmeier [58] et Scheiber [59] défend le principe de la formation de liaisons covalentes entre les triglycérides, pouvant aboutir à la gélification par formation d'un réseau tridimensionnel. Cette hypothèse comprend deux étapes (figure 5). Tout d'abord, l'isomérisation en un système de doubles liaisons conjuguées, réaction relativement lente imposant la vitesse. Ensuite, une réaction de Diels-Alder rapide entre les glycérides, conduisant à une addition progressive des molécules.



**Figure 5.** Théorie de Kappelmeier-Scheiber : Réaction interglycéridique.

En 1943, Pestemer et Tschinkel [60] ainsi que Mendl et Maschka [61] ont critiqué cette théorie en se basant sur d'autres observations expérimentales. En effet, ils ont constaté, au début de la réaction, une baisse très rapide du nombre d'insaturations et une augmentation de la masse molaire beaucoup moins rapide que celle à laquelle on pouvait s'attendre. En revanche, en fin de réaction, le nombre d'insaturations varie très faiblement alors que la masse molaire augmente rapidement. Pestemer et Tschinkel propose donc une deuxième théorie qui expliquerait ces phénomènes par une réaction préliminaire entre deux groupements insaturés à l'intérieur d'une molécule de triglycéride, réaction désignée sous le nom de « réaction intra-glycéridique ». Cette réaction ne changerait pas la masse molaire mais se ferait entre radicaux d'acides estérifiés par la même molécule de glycérol, résultant d'une intradimérisation.

L'accroissement final de la masse molaire résulterait d'une réaction intermoléculaire entre dimères et/ou groupements monomères (figure 6).

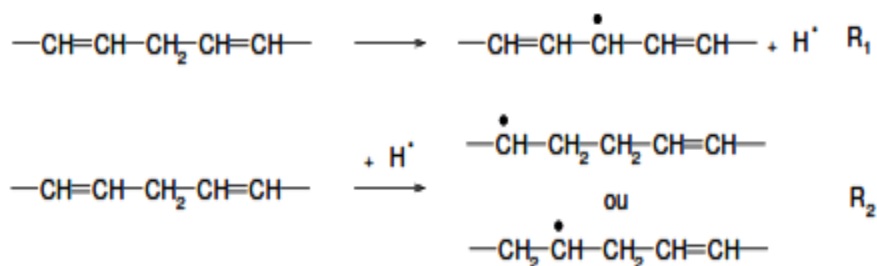


**Figure 6.** Mécanisme réactionnel proposé par Pestemer et Tschinkel

En 1958, Rushman et Simpson proposent une troisième théorie dite théorie de l'addition méthyliénique. Ils ont étudié la cinétique de polymérisation du linoléate de méthyle non conjugué, en particulier en début de réaction. Ils ont alors montré que la dimérisation a une vitesse initiale finie, alors que la concentration initiale en isomère conjugué est nulle.

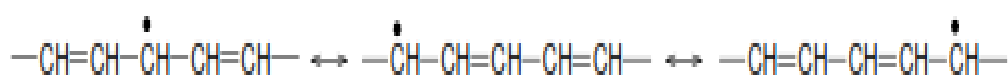
L'isomérisation n'est donc pas une condition nécessaire pour la polymérisation. La formation d'isomère conjugué se produit en même temps que la dimérisation. Le mécanisme proposé est alors le suivant :

1) Echange d'un hydrogène -méthylénique entre deux molécules de linoléate avec formation de radicaux libres (figure 7).



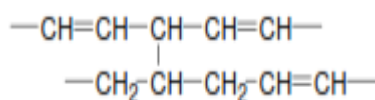
**Figure 7.** Mécanisme proposé par Rushman et al.

2)  $R_1$  est stabilisé par résonance (figure 8).



**Figure 8.** Formes mésomères

3) Les dimères peuvent se former par réactions entre  $R_1$  et  $R_2$ , et donnent alors des composés non cycliques (figure 9).



**Figure 9.** Formation de dimères

Cependant, Rushman et Simpson [62-63] reconnaissent qu'il doit se produire ultérieurement une cyclisation dont ils n'indiquent pas le mécanisme.

Il a par ailleurs été montré, qu'à température ambiante, les doubles liaisons des triglycérides qui sont en configuration cis, passent en configuration trans dès lors que les huiles sont chauffées à haute température. Hénon et al. [64], ont étudié l'isomérisation de l'acide linoléique et celle de l'acide linoléique et déterminent le degré d'isomérisation (DI). Le degré d'isomérisation est le rapport entre, par exemple, la proportion d'acide linoléique trans et la proportion totale d'acide linoléique dans le mélange. Il s'est avéré que le degré d'isomérisation de l'acide linoléique ainsi que celui de l'acide linoléique, est indépendant de la composition initiale de l'huile, mais varie en fonction de la température et du temps de chauffage. Le passage de la configuration cis à la configuration trans a lieu au-dessus de 210°C pour l'acide linoléique alors qu'elle a lieu au-dessus 250°C pour l'acide linoléique [64].

Par ailleurs, lorsque les huiles sont chauffées à haute température pendant plusieurs heures, la quantité de diènes conjugués va en croissant jusqu'à une valeur seuil de la viscosité, puis décroît rapidement, en relation directe avec la disparition rapide de l'acide linoléique non conjugué [65]. Ceci indique donc qu'il se produit une réaction de polymérisation.

Le schéma global de la standolisation est certainement fort complexe, d'autant qu'il doit être retouché pour tenir compte de nombreuses réactions secondaires dont l'importance respective exacte reste encore à évaluer. Les réactions d'addition du type Diels-Alder et méthylénique sont possibles même si la plupart des auteurs privilégient la théorie soutenue par Kappelmeier-Scheiber.

## **5. Modification chimique des huiles végétales**

Les huiles végétales possèdent toutes plusieurs sites potentiellement réactifs dans leur structure : les insaturations et les fonctions ester. En plus de ces deux groupements fonctionnels, certaines huiles végétales possèdent d'autres fonctions chimiques dans leur état d'origine. Par exemple, l'huile de ricin possède des fonctions hydroxyle sur ses chaînes d'acides gras, et l'huile de vernonia possède des cycles oxirane.

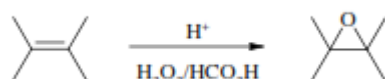
Nous allons passer en revue les différentes modifications chimiques possibles sur les différents sites réactifs des huiles végétales.

### 5.1. Réactions sur les insaturations

Les insaturations des triglycérides offrent de nombreuses possibilités pour fonctionnaliser des huiles végétales.

#### 5.1.1. Epoxydation

Il existe deux méthodes principales d'époxydation en utilisant soit du peroxyde d'hydrogène (figure 10), soit les peracides .



**Figure 10.** Méthode d'époxydation des huiles végétales en utilisant du peroxyde d'hydrogène [66]

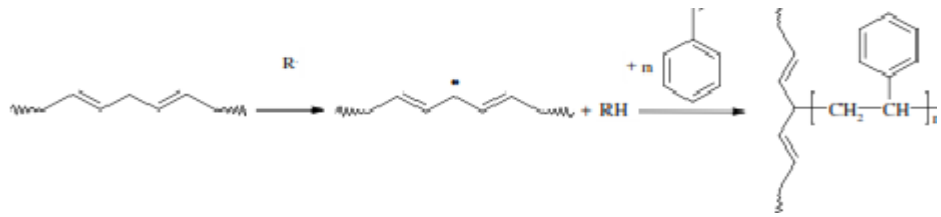
L'utilisation des peracides est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie [57-59]. Dans ce cas, la réaction d'époxydation se déroule en solution (acide acétique) pour éviter les réactions secondaires. De plus, cette réaction nécessite, pour obtenir des rendements corrects, un bon contrôle des conditions opératoires. En effet, si le pH est trop acide ou bien si la température dépasse 60°C, les cycles époxydes formés peuvent réagir avec le peracide et s'ouvrir en groupement hydroxyle et acétoxy.

L'époxydation avec le peroxyde d'hydrogène est moins contraignante au niveau du pH, de la température et de l'utilisation des solvants [70-73]. De plus, cette méthode d'époxydation ne donne pas lieu à des réactions secondaires. Cependant, elle nécessite l'emploi d'un catalyseur de transfert de phase afin d'obtenir de bons rendements [74].

#### 5.1.2. Styréation

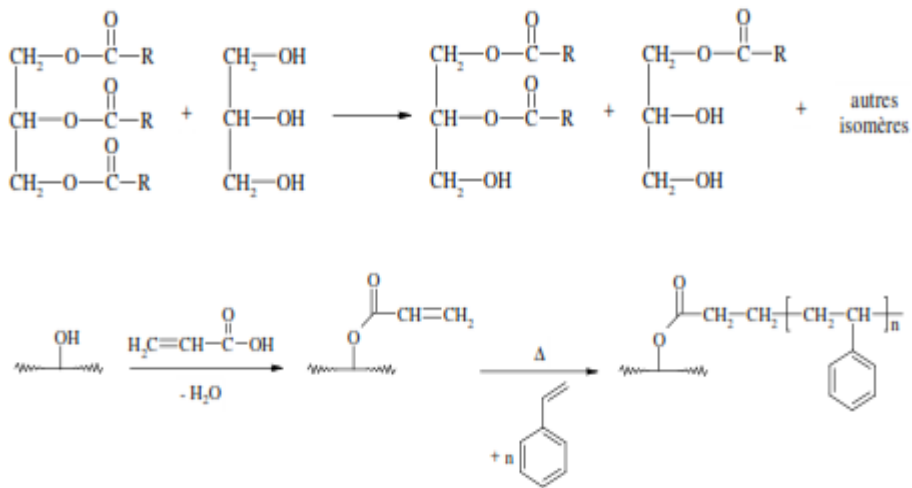
La styréation est une modification des huiles végétales qui consiste à greffer des molécules de polystyrène sur les chaînes d'acide gras. La styréation permet d'insérer 30 à 40 % de motifs styréniques dans les résines alkydes [75].

Deux méthodes de styréation sont décrites : La méthode « classique » consiste à créer des radicaux sur les carbones allyliques grâce à la décomposition thermique d'un amorceur radicalaire comme le peroxyde de benzoyle. Ensuite, l'homopolymérisation du styrène permet d'obtenir un greffon polystyrène sur les chaînes d'acides gras [76] (figure 11).



**Figure 11.** Méthode « classique » de styréation des huiles végétales

La seconde méthode, aussi appelée : « méthode des macromonomères », est réalisée en plusieurs étapes [77]. D'abord, une transestérification a lieu entre l'huile végétale et le glycérol afin d'obtenir un mélange de glycérides possédant des groupements hydroxyle qui sont ensuite estérifiés par l'ajout d'acide acrylique. L'ouverture thermique de la double liaison acrylique amorce alors la polymérisation du styrène (figure 12).

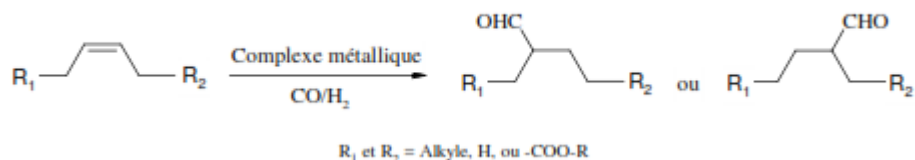


**Figure 12.** Méthode des macromonomères pour la styréation des huiles végétales

### 5.1.3. Carbonylation

Il existe différentes méthodes pour introduire un groupement carbonyle au sein des chaînes d'acides gras.

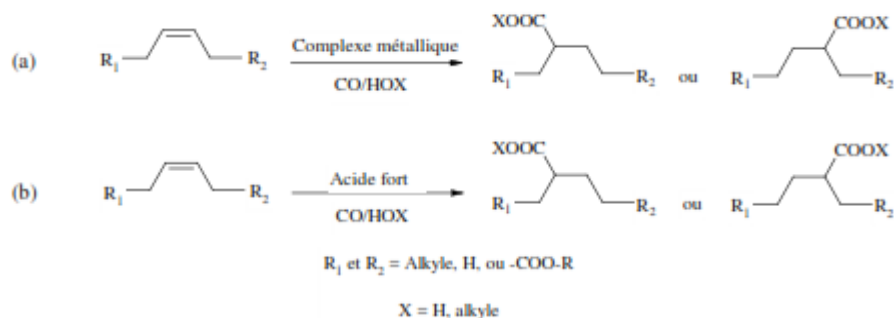
L'hydroformylation [78], également appelée oxo-procédé, permet d'introduire une fonction aldéhyde sur les triglycérides (figure 13) en utilisant un complexe métallique, généralement, à base de cobalt.



**Figure 13.** Réaction d'hydroformylation sur les insaturations des huiles végétales

L'introduction d'une fonction aldéhyde sur les chaînes d'acides gras offre une nouvelle voie de synthèse pour les polyols, les polyacides ainsi que les polyesters et les polyamines. Les produits obtenus sont principalement utilisés comme plastifiants, dans les lubrifiants ou les peintures [79].

Il est aussi possible d'introduire des fonctions acides carboxyliques sur les doubles liaisons des huiles. Pour ce faire, les deux réactions principales sont l'hydroxycarboxylation et la réaction de Koch (figure 14).

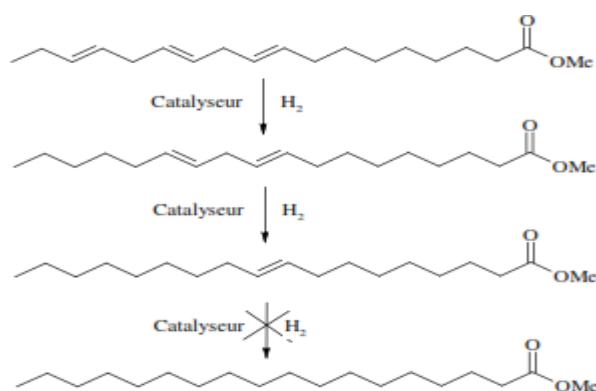


**Figure 14.** Réaction d'hydroxycarboxylation (a) et réaction de Koch (b) pour l'introduction d'une fonction acide carboxylique sur les doubles liaisons des huiles végétales [80]

L'introduction d'une fonction acide carboxylique est intéressante pour la production de polyesters ou de polyamines.

#### 5.1.4. Hydrogénation sélective

L'hydrogénation des huiles consiste à diminuer le nombre de doubles liaisons de ces dernières afin d'accroître leur stabilité et surtout de diminuer leur point de fusion [81-82] Il n'est, cependant, pas possible d'obtenir des huiles totalement saturées [83] (figure 15). Les produits issus de l'hydrogénation sont largement utilisés comme lubrifiant.



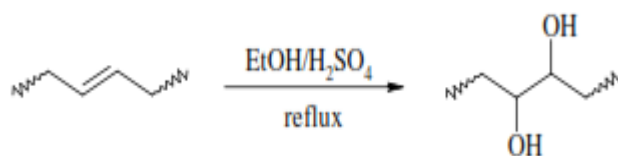
**Figure 15.** Hydrogénation sélective des huiles végétales

Les principaux catalyseurs utilisés sont le palladium ou le nickel de Raney ou encore des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre-chrome.

### 5.1.5. Hydroxylation

La présence de groupements hydroxyle sur les chaînes d'acides gras des huiles rend possible de nombreuses modifications chimiques.

Il est à noter que certaines huiles végétales, comme l'huile de ricin, possède déjà des fonctions hydroxyle dans leur état d'origine. Pour les huiles ne possédant pas ces groupements fonctionnels, il est possible de les introduire en procédant à une oxydation des doubles liaisons des triglycérides (figure 16), c'est ce que l'on appelle la réaction d'hydroxylation [84-85].

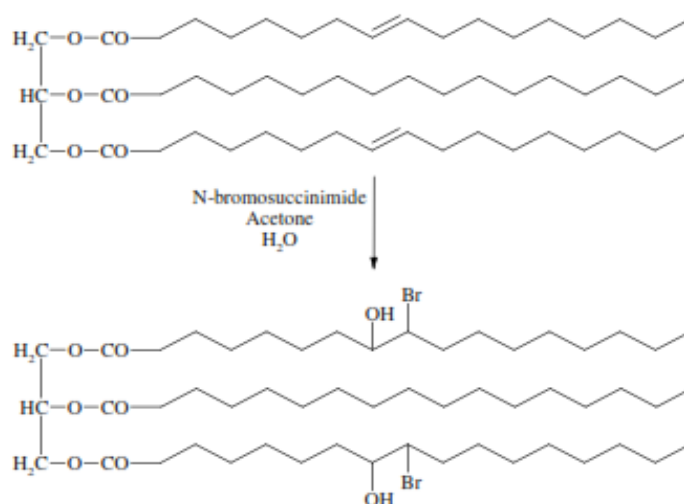


**Figure 16.** Hydroxylation des huiles végétales

Les huiles hydroxylées peuvent alors jouer le rôle de polyols lors et entrer dans la fabrication des mousses polyuréthanes.

### 5.1.6. Hydroxybromation

Hormis les instauration sur les chaînes d'acides gras des huiles végétales, ces dernières ne possèdent pas de réelles fonctions chimiques. En effet, la modification des huiles végétales n'est pas toujours aisée sur les doubles liaisons. C'est pourquoi certaines réactions, telles que l'hydroxybromation [76], permettent d'introduire une fonction d'ancrage sur les triglycérides comme illustré sur la figure 17.



**Figure 17.** Hydroxybromation des triglycérides.

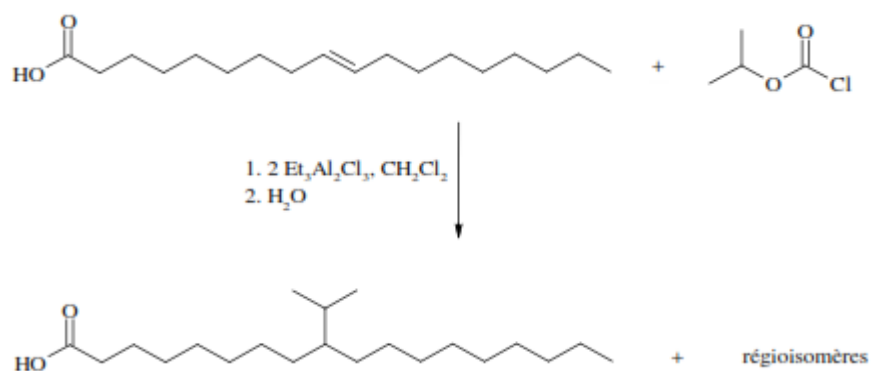
L'intérêt de cette réaction est d'introduire deux fonctions chimiques, une fonction hydroxyle et un brome, en une seule étape.

Généralement, les produits obtenus lors de l'hydroxybromation sont ensuite utilisés en tant que copolymères ou bien, sont modifiés par une fonction acrylique afin d'être utilisés pour la photopolymérisation.

### 5.1.7. Alkylation

L'alkylation de Friedel et Crafts permet d'introduire un groupement isopropyle sur les doubles liaisons des huiles [86-87] (figure 18). De cette manière, les huiles deviennent totalement saturées, par conséquent, leur résistance à l'oxydation augmente.

Cependant, ce procédé n'est pas économique car il est nécessaire d'utiliser deux molécules de chlorure d'éthylaluminium pour une molécule d'acide gras.

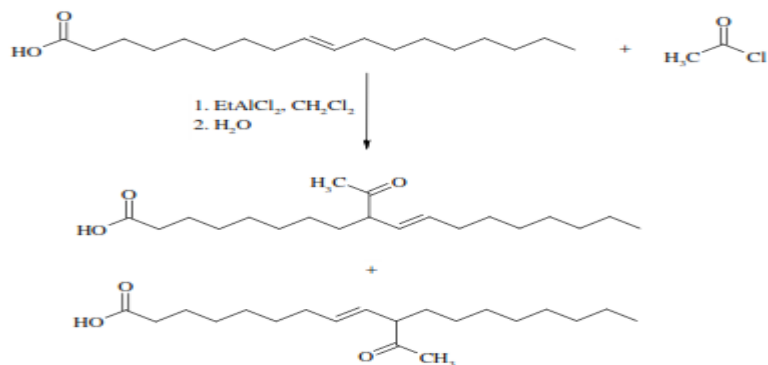


**Figure 18.** Réaction d'alkylation de Friedel et Crafts

Les huiles modifiées par cette réaction sont utilisées dans l'industrie cosmétique [83].

### 5.1.8. Acylation

Il est possible d'introduire une fonction cétone sur les chaînes d'acides gras en utilisant la réaction d'acylation de Friedel et Crafts [88-89] (figure 19).



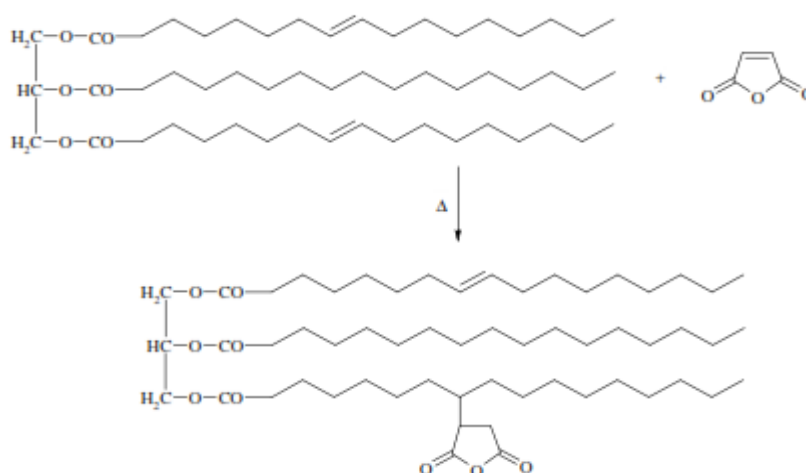
**Figure 19.** Réaction d'acylation de Friedel et Crafts

Tout comme la réaction d'alkylation, l'acylation de Friedel et Crafts n'est pas économique car elle nécessite une grande quantité de catalyseur très coûteux.

### 5.1.9. Maléinisation

Une autre méthode possible pour fonctionnaliser les huiles végétales est la maléinisation [90-93]. Cette réaction consiste à introduire des fonctions anhydride sur les chaînes d'acides gras des huiles (figure 20).

Les applications majeures des huiles maléinisées sont les émulsifiants, les agents réticulants, etc.

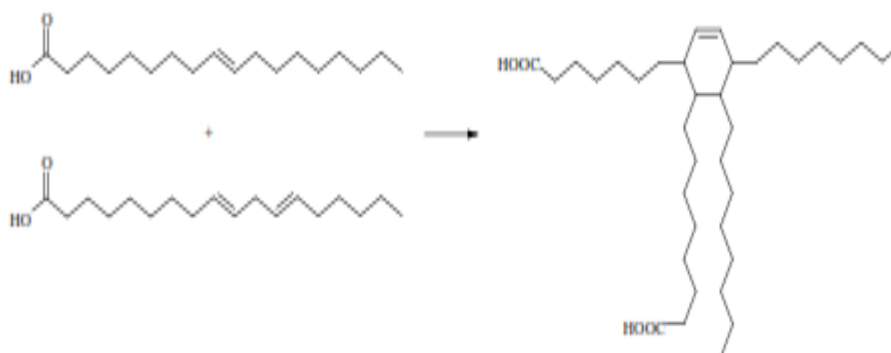


**Figure 20.** Maléinisation des huiles végétales

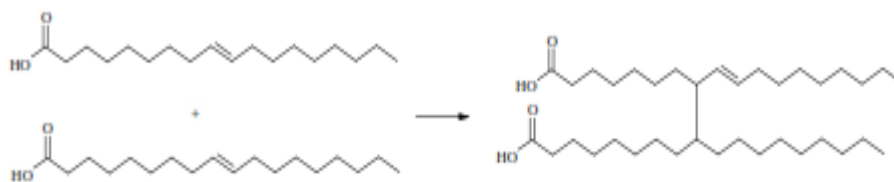
### 5.1.10. Dimérisation

Il existe deux manières de dimériser les chaînes d'acides gras des huiles[80], soit par addition de type Diels-Alder (figure 21), soit par addition radicalaire (figure 22).

La dimérisation par addition de Diels-Alder implique, au moins, un acide di-insaturé qui joue le rôle de diène.



**Figure 21.** Formation de dimères par réaction d'addition de Diels-Alder

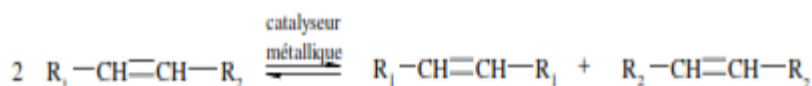


**Figure 22.** Formation de dimères par réaction d'addition radicalaire

Les dimères obtenus sont, par exemple, utilisés dans la synthèse des polyesters ou de polyamides qui serviront ensuite dans l'élaboration d'adhésifs « hot melt ».

### 5.1.11. Métathèse

La réaction de métathèse [94] a été découverte dans les années 50. Le but de cette réaction est de former un nouveau composé éthylénique à partir de deux composés éthyléniques (figure 23).

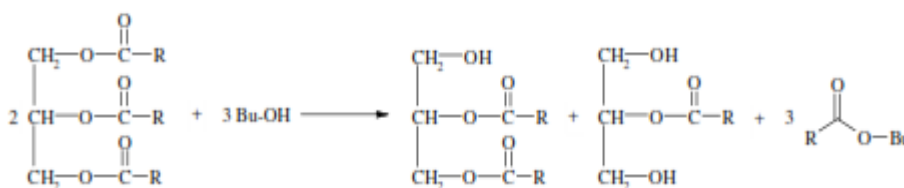


**Figure 23.** Principe de la métathèse

## 5.2. Réactions sur les fonctions ester

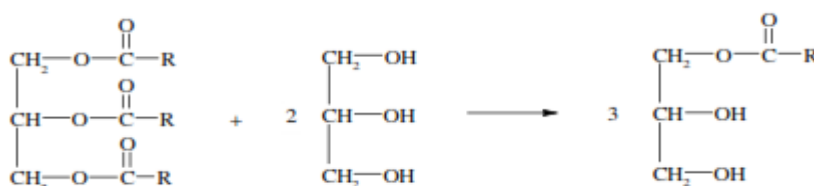
### 5.2.1. Transestérification

La transestérification [95-96] des triglycérides est une réaction la plus souvent utilisée pour former des mono ou di-glycérides (figure 24), soit en présence d'un catalyseur classique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, APTS...), soit par une enzyme.



**Figure 24.** Transestérification des triglycérides

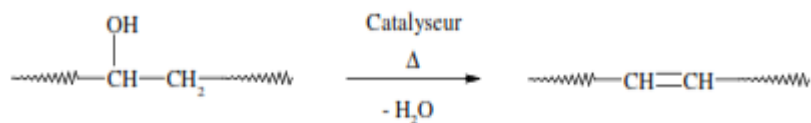
Un cas particulier de l'alcoolyse (figure 25) est la glycérolyse [70]



**Figure 25.** Réaction de glycérolyse des huiles végétales



La déshydratation est réalisée à haute température (250°C) en présence d'un catalyseur tel que le bisulfate de sodium (figure 28).

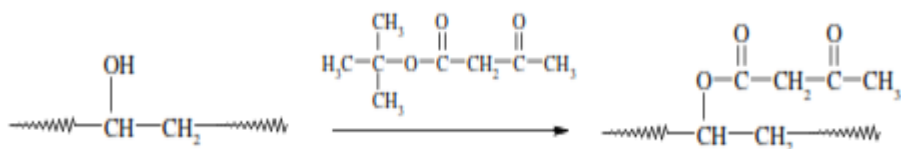


**Figure 28.** Déshydratation des triglycérides

Grâce à ce traitement, le nombre d'insaturations augmente et, par conséquent, le pouvoir d'oxydo-polymérisation ou siccativant des huiles augmente.

### 5.3.2. Acétoacétylation

L'acétoacétylation permet d'introduire des cétones sur les chaînes d'acides gras des huiles [102]. Pour cela, les groupements hydroxyle réagissent avec l'acétoacétate de t-butyle (figure 29).

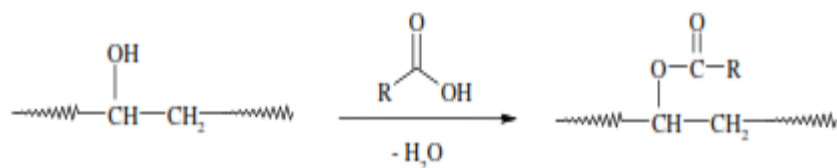


**Figure 29.** Acétoacétylation de l'huile de ricin

Les produits obtenus à l'issue de l'acétoacétylation sont, par exemple, utilisés dans la formulation de revêtements.

### 5.3.3. Estérification

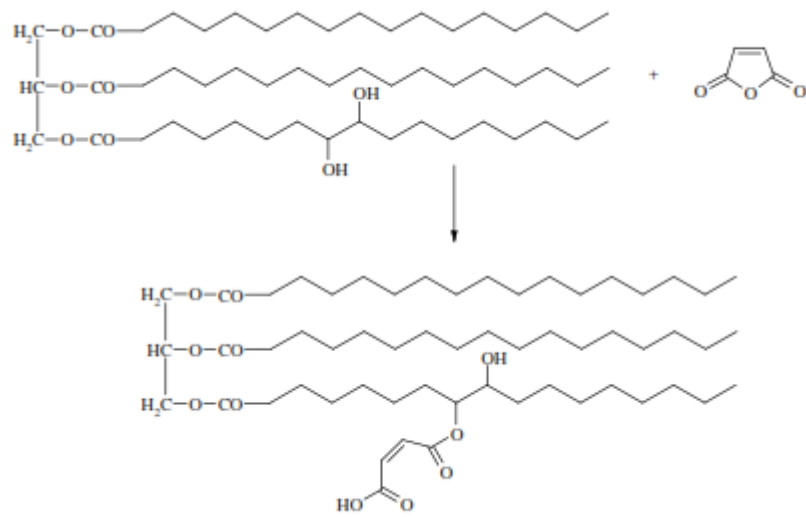
Cette réaction a été largement étudiée et peut avoir lieu aussi bien en milieu basique qu'en milieu acide (figure 30) [102-103].



**Figure 30.** Estérification des huiles à partir des fonctions hydroxyles des chaînes d'acides gras

Les esters d'acides gras peuvent être employés comme émulsifiant dans l'alimentation, comme tensioactifs pour les savons, comme agents dispersants ou encore dans les carburants biologiques.

Le greffage d'anhydride maléique peut aussi avoir lieu sur les fonctions hydroxyle des chaînes d'acides gras [104] via une estérification (figure 31).



**Figure 31.** Estérification des huiles hydroxylées par l'anhydride maléique

**CHAPITRE 3**  
**OBJETS DE RECHERCHE**  
**UTILISES**

# OBJETS DE RECHERCHE UTILISES

## 1. Méthodes

### 1.1. Spectroscopie IRTF

Les méthodes spectrales les plus employées dans le domaine de la prédiction (ou détermination), sont celles basées sur l'Infrarouge. Le domaine des huiles ne fait pas exception, et il existe de nombreuses applications. On peut citer par exemple : la détermination du degré d'insaturation, le taux d'acides gras libres, le taux d'acides gras "trans" et "cis". On peut trouver encore d'autres exemples d'application dans une publication de Baeten .V et al. [105]. Cette méthode repose sur l'enregistrement des bandes de vibrations des différents types de liaisons covalentes.

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dont le domaine de longueurs d'ondes est compris entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.2. Spectroscopie UV- visible

Le principe de la spectroscopie UV - visible repose sur des transitions électroniques, le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200 - 400 nm) et visible (400 - 800 nm). Dans le cas des composés organiques, ces transitions électroniques correspondent à des changements d'orbitales moléculaires de groupes fonctionnels spécifiques (chromophores). Le spectrophotomètre que l'on a utilisé est de type UviLine 9400 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- ✚ Vaste gamme de longueur d'onde allant de 190 à 1100 nm ;
- ✚ Grande résolution optique : 4nm ;
- ✚ Résolution photométrique : 0,001 Abs ou 0,1% T
- ✚ Compensation de lumière ambiante ;
- ✚ Balayage de spectre rapide ;
- ✚ Calibration automatique des longueurs d'onde.

### 1.3. Calcul de l'acidité des huiles (% en acide oléique)

L'acidité est le pourcentage d'acides gras libres contenue dans un corps gras, par convention elle s'exprime en pourcentage d'acide oléique pour les huiles en question à savoir l'huile d'olive et l'huile de lin (gramme d'acide oléique pour 100 grammes d'huile).

Le contenu en acides gras libres d'une huile est un indicateur de l'activité de la lipase, de la qualité, de la fraîcheur du fruit et de la stabilité de l'huile pendant le stockage.

Pour calculer l'acidité, on pèse 02 grammes de l'huile dans un erlenmeyer puis on ajoute 25ml d'éthanol, 25ml d'éther diéthylique et quelques gouttes de phénophtaléine (indicateur coloré). Après agitation, on dose à l'aide d'une solution de KOH (0.1N). La fin du dosage est marquée par l'apparition d'une couleur rose qui doit persister pendant 15 secondes. Après agitation, on note le volume de KOH.

Le calcul de l'acidité est donné par la formule suivante :

$$\text{Acidité(\%)} = \frac{N \times V \times 282.5 \times 100}{M \times 10}$$

N : normalité de KOH

V : volume de KOH

M : masse de l'huile

282.5 : masse molaire de l'acide oléique

#### **1.4. Calcul de l'indice d'iode**

On pèse une prise d'essai de 0,2 g de corps gras dans un ballon à fond plat puis on ajoute à cette masse 10 ml d'hexane et 10 ml d'acide acétique et enfin 25 ml de réactif de Wijs. On laisse le mélange reposer dans l'obscurité pendant une heure. Une fois ce laps de temps écoulé, on introduit au mélange 20 ml de solution saturée d'iodure de potassium et 150 ml d'eau distillée puis on bouche le ballon et on agite pendant 5 minutes. On titre le mélange avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à l'apparition de couleur jaune. On ajoute, après, l'empois d'amidon et la coloration devient bleue foncée puis on continue le dosage jusqu'à la disparition de cette couleur. Un essai à blanc sans le corps gras est effectué parallèlement au premier essai.

#### **1.5. Dosage des polyphénols totaux des huiles**

Les composés phénoliques totaux ont été déterminés selon la méthode préconisée par Vasquez Roncero et al. (1973) qui utilise le réactif Folin-Ciocalteu et l'acide gallique comme standard. En bref, 500 µl de réactif Folin-Ciocalteu et 450 µl d'eau distillée ont été ajoutés à un tube contenant 50 µl d'extrait avec agitation vigoureuse. Après 3 minutes, 400 µl de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (75 g.L<sup>-1</sup>) ont été additionnés. Les tubes ont été incubés à 25 °C et à l'obscurité pendant 40 minutes. L'absorbance est lue à 725 nm contre un blanc qui contient le méthanol au lieu de l'extrait. La teneur en composés phénoliques de l'extrait a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage d'acide gallique et les résultats sont exprimés en mg équivalent acide gallique par kg d'huile d'olive (mg EAG/kg d'huile) [106].

## **1.6. Etude qualitative de l'adsorption des collecteurs sur les minéraux par IRTF**

L'étude qualitative de l'adsorption des collecteurs sur les surfaces minérales est un facteur essentiel pour l'élaboration de technologie d'enrichissement et de concentration des minerais par flottation.

L'hydrophobicité de surface nécessaire à la flottation est obtenue en raison de la grande longueur de chaîne hydrocarbonée des collecteurs utilisés dont la concentration doit rester suffisamment basse pour éviter la formation des micelles de surface [107-111].

En effet, s'il se forme une deuxième couche sur la surface solide, elle présentera vers l'extérieur la partie polaire du collecteur et donnera initialement une hydrophobie de surface au solide. Cette hydrophobie de surface pourra disparaître mais les conditions de flottation resteront mauvaises.

En flottation anionique, on utilise des solutions d'acide gras pour la séparation des carbonates présents dans les minerais de phosphate.

L'étude qualitative de l'adsorption des collecteurs anioniques sur la surface minérale de calcite a nécessité la préparation d'une solution standard de concentration 1g/l. Pour cela, on prend 1g de matière grasse dans un bécher et on ajoute 10ml d'eau distillée à 80°C puis on ajoute une solution de NaOH à 10 %. Après refroidissement, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au niveau 1l.

Pour l'étude de l'adsorption de des collecteurs anioniques sur la calcite, on réalise des expériences à une concentration de 500 mg/l et dont le  $P^H$  est égale à 4.8.

Il faut signaler ici que la flottation est favorisée par le milieu acide assuré par l'ajout de l'acide phosphorique qui a le rôle d'un régulateur du milieu ainsi que son rôle de déprimant.

La calcite traitée dans les conditions citées ci-avant avec ou sans lavage par l'eau chaude subit une filtration puis séchage à la température ambiante suivi d'un examen spectroscopique infrarouge.

En ce qui concerne le dodécylamine et son adsorption sur le quartz, il faut savoir que ce composé n'est soluble dans l'eau c'est pour cela on lui ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il se dissout. Dans ce cas, le milieu basique est garanti par le quartz lui-même [112-114].

## **1.7. Etude quantitative de l'adsorption sur la calcite**

Cette étude repose sur la formation d'un complexe extractible par un solvant organique ; elle est basée sur le dosage spectrophotométrique d'un complexe agent de surface-bleu

de méthylène. On a recours, donc, à introduire, dans une ampoule à décanter, 5 ml de solution 0.1 M de NaOH, 5 ml de bleu de méthylène (0.025%) en ajoutant 10 ml de chloroforme. On secoue pendant 2 minutes et on laisse reposer pour extraire la solution de chloroforme. Cette extraction par portions de 10 ml de chloroforme se répète encore deux fois jusqu'à la formation d'une portion chloroformique incolore. Dans une deuxième ampoule à décanter, on introduit la prise d'essai tout en ajoutant 50 ml d'eau distillée, du sel pour extraire l'acide gras, 40 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25% et enfin 10 ml de chloroforme. On agite le contenu et on laisse reposer. On sépare, après, la couche inférieure de chloroforme dans un bécher de 100 ml en ajoutant Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour bien laver la solution de chloroforme. On doit procéder à deux extractions supplémentaires de chloroforme et les récupérer dans le bécher de 100 ml. La quantité récupérée est traitée par la phase chloroformique de la première ampoule. On secoue bien pendant 5 minutes puis on récupère la phase chloroformique dans une fiole jaugée de 25 ml contenant 2 ml d'acétone. Après l'agitation, on procède à la lecture en spectrophotomètre à la longueur d'onde 650 nm.

### **1.8. Etude quantitative de l'adsorption sur le quartz**

Cette méthode est basée sur le dosage spectrométrique d'un complexe agent de surface qui est le méthylorange. Pour cela, on introduit dans une ampoule à décanter l'échantillon à étudier puis on introduit 15ml de solution de méthylorange avec 5ml de chloroforme. Après avoir secoué l'ampoule régulièrement pendant 2 minutes on laisse reposer jusqu'à l'apparition d'une phase inférieure de couleur jaune qu'on récupère dans une fiole jaugée de 25ml. On renouvelle deux fois chacune des extractions avec 10ml de chloroforme puis on effectue les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde 580 nm.

## **2. Matériaux utilisés**

### **2.1. Calcite**

#### **2.1.1. Carbonate de calcium**

Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) est le composé le plus répandu (en terme de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) [115]. Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution [116]. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles

selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la température, la nature et l'état de corrosion des tuyauteries.

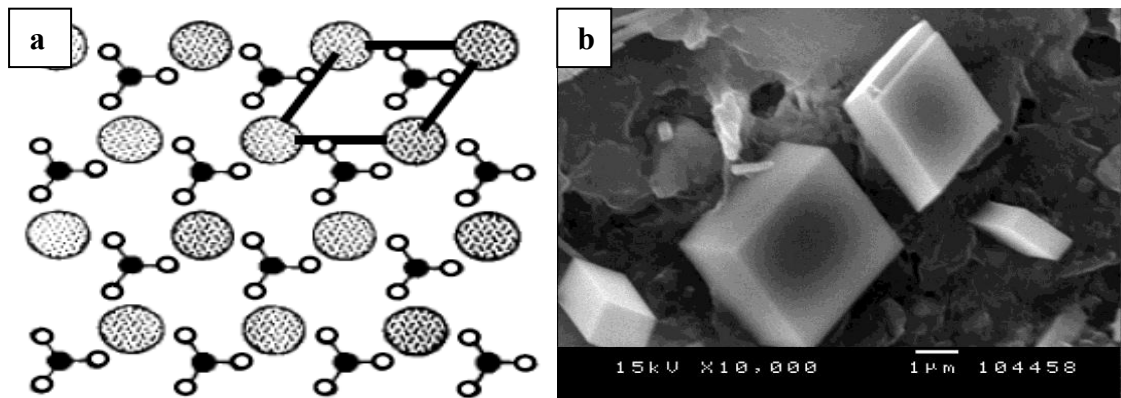
Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six différentes formes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite, la vaterite, la monohydrocalcite ou  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , l'ikaite ou  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{CaCO}_3$  amorphe.

Nous présentons ci-dessous les trois formes polymorphes anhydres.

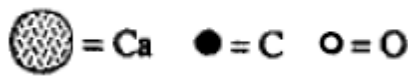
### **2.1.2. Calcite**

Sur le plan thermodynamique, la calcite est le polymorphe le plus stable du carbonate de calcium ; on la trouve sous de nombreuses formes dans la nature. Elle cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace  $R3c$ ) et ses paramètres cristallographiques sont  $a = 6,361 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 46^\circ 6'$  [117].

La figure 1 représente sa structure cristallographique, constituée de plans d'ions calcium perpendiculaires à l'axe  $c$  qui alternent avec les groupes carbonates. Les plans sont distants les uns des autres de  $3,028 \text{ \AA}$  et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  y sont disposés en triangles équilatéraux, à  $4,96 \text{ \AA}$  de distance les uns des autres. Les plans de calcium sont séparés, à équidistance, par un plan d'ions carbonate. Le groupe carbonate constitue la brique élémentaire de construction de la calcite, il peut être considéré comme un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le carbone et les sommets par les oxygènes. De ce fait, les ions calcium sont entourés de six oxygènes chacun. Si les groupes carbonates présentent la même orientation dans chaque couche ils sont opposés dans deux couches successives. Les liaisons C-O sont à considérer comme covalentes donc très rigides (4 fois plus fortes que la liaison Ca-O). De cette différence résulte l'excellent clivage de la calcite qui rompt le minimum de liaisons Ca-O et aucune liaison C-O. La maille élémentaire, représentée en gras sur la figure 1.a, contient deux motifs  $\text{CaCO}_3$ . Les cristaux de calcite prennent la forme de rhomboédres à base quasi carrée.



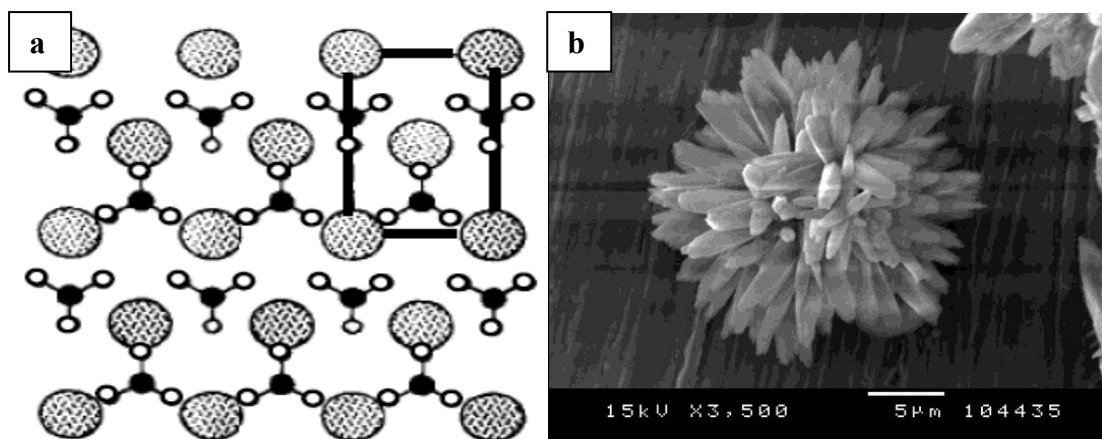
**Figure 1.** a- Projection de la structure cristallographique de la calcite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [118].



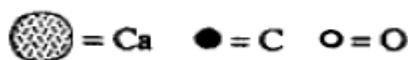
b- Photo MEB de la calcite.

### 2.1.3. Aragonite

L'aragonite cristallise sous la forme orthorhombique (groupe d'espace  $Pm\bar{c}n$  ; ses paramètres de maille sont :  $a = 4,94 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,94 \text{ \AA}$  et  $c = 5,72 \text{ \AA}$ ). Elle est également constituée d'un empilement de plans d'ions calcium, disposés en triangles équilatéraux, tel que donné en figure 2.a. A la différence de la calcite, les plans de calcium sont dans ce cas séparés par deux plans d'ions carbonate, ce qui fait que chaque ion calcium est entouré de neuf anions oxygène. La maille élémentaire contient quatre motifs  $\text{CaCO}_3$  et ses cristaux ont généralement l'aspect de bouquet d'aiguilles (Figure 2.b). Pour rappel, cette forme métastable du carbonate de calcium constitue le principal composant de la perle, du corail, et des coquilles de nombreux êtres vivants [119].



**Figure 2.** a- Projection de la structure cristallographique de l'aragonite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [118].



b- Photo MEB de l'aragonite.

### 2.1.4. Vatérite

Contrairement à la calcite et à l'aragonite, il y a très peu d'occurrence de la vatérite dans des minéraux naturels. En effet, exposée à l'eau, la vatérite est très instable et recristallise généralement sous forme de calcite. On en trouve toutefois dans les coquilles d'escargots (Figure 3).

La vatérite cristallise dans le système hexagonal. Ses paramètres de maille sont :  $a = 4,12 \text{ \AA}$  et  $c = 8,556 \text{ \AA}$ . Sa structure cristallographique est représentée sur la figure I.4.a. Les groupements carbonate sont ici alignés parallèlement à l'axe  $c$ . Ses cristaux se présentent sous forme d'aiguilles, de fleurs, ou encore de lentilles (Figure 5.b).

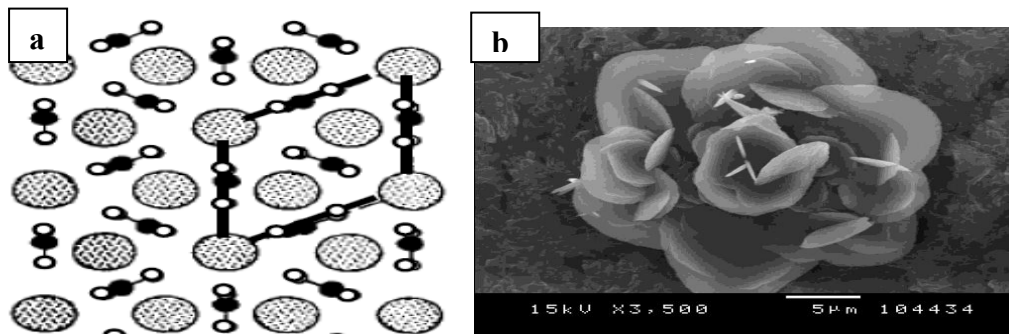
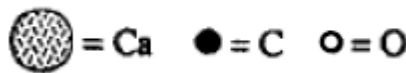


Figure 3. a- Projection de la structure cristallographique de la vatérite sur le plan de base (la maille élémentaire est représentée en gras) [119].



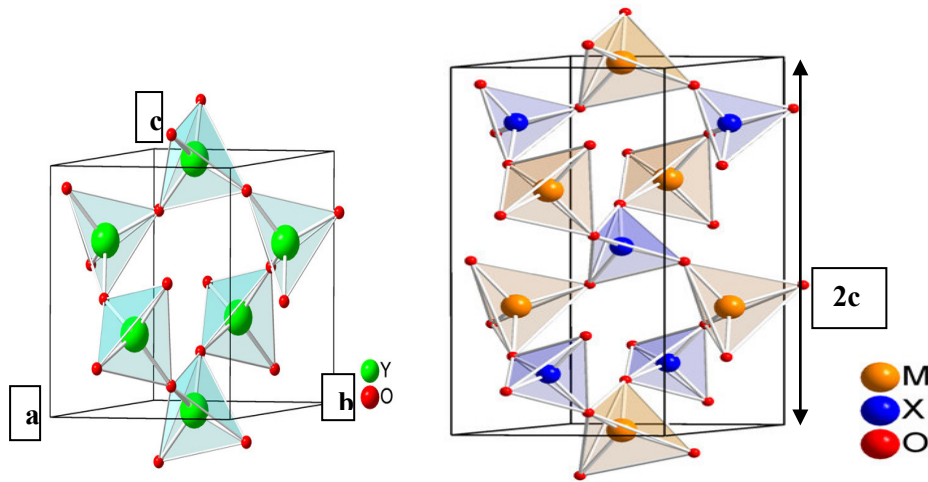
b- Photo MEB de la vatérite.

### 2.2. Quartz

Les matériaux oxydes de type quartz- $\alpha$  se divisent en deux familles : ceux de types  $Y^V O_2$  ( $Y = \text{Si}$  ou  $\text{Ge}$ ) et ceux de types  $M^{III} X^V O_4$  ( $M = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$  ;  $X = \text{P}, \text{As}$ ). Ils appartiennent à la classe 32 et au groupe d'espace  $P3_121$  ou  $P3_221$  du système trigonal. L'énantiomorphe  $P3_121$  est appelé gauche et le  $P3_221$  droit pour les matériaux de type  $Y^V O_2$ . Le quartz est constitué d'un enchaînement hélicoïdal de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  autour d'un axe d'ordre 3 confondu avec l'axe  $c$ . Ces tétraèdres sont liés entre eux par les sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, l'atome de silicium occupant le centre.

L'énantiomorphisme est défini par le sens d'enroulement des tétraèdres autour de l'axe ternaire. Les cristaux de quartz présentent souvent des macles. Les plus communes sont les macles du Brésil, dans lesquelles les domaines  $3_1$  et  $3_2$  coexistent, et les macles du Dauphiné dans lesquelles l'angle d'inclinaison des tétraèdres  $\delta$  a subi une rotation de  $\delta^+$  et  $\delta^-$ . Les structures des phases  $MXO_4$  dérivent de celle du quartz en remplaçant

alternativement les atomes de silicium par les atomes  $M$  et  $X$  (Figure 4) conduisant à un doublement du paramètre de maille selon l'axe  $c$  [120].



**Figure 4.** Structures cristallographiques des composés  $Y^{IV}O_2$  et  $M^{III}X^VO_4$  de type quartz [120].

Dans tous les cas, la maille élémentaire comporte 3 entités chimiques  $YO_2$  ou  $M^XO_4$ . Le tableau 1 regroupe les paramètres de maille, le volume de maille ainsi que les rayons ioniques des atomes de différents composés des familles  $YO_2$  et  $M^XO_4$ .

**Tableau 1.** Paramètres de maille, volume de maille et rayons cationiques des composés  $Y^{IV}O_2$  et  $M^{III}X^VO_4$  de type quartz [121-125].

	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Rayon ionique $r_M$ (Å)	Rayon Ionique $r_X$ (Å)	$\Sigma r_i$
<b>BPO<sub>4</sub></b>	4,470	9,930	171,8	0,120	0,170	0,29
<b>BA<sub>5</sub>O<sub>4</sub></b>	4,652	10,330	186,2	0,120	0,335	0,455
<b>SiO<sub>2</sub></b>	4,913	5,405	113 (*2=226)	0,260	0,260	0,520
<b>AlPO<sub>4</sub></b>	4,937	10,926	230,6	0,390	0,170	0,560
<b>GaPO<sub>4</sub></b>	4,899	11,034	229,3	0,470	0,170	0,640
<b>FePO<sub>4</sub></b>	5,027	11,234	245,9	0,490	0,170	0,660
<b>AlAsO<sub>4</sub></b>	5,027	11,213	245,3	0,390	0,335	0,725
<b>GaAsO<sub>4</sub></b>	4,997	11,386	246,2	0,470	0,335	0,805
<b>GeO<sub>2</sub></b>	4,984	984 5,660	122 (*2=244)	0,390	0,390	0,780

Les matériaux présents dans ce tableau peuvent être regroupés en deux familles en fonction du volume de la maille élémentaire (pour les composés  $YO_2$  la maille est multipliée par 2 afin de comparer avec les composés  $MXO_4$ ): d'une part  $SiO_2$ ,  $AlPO_4$ ,  $GaPO_4$  dont le volume de maille est proche de  $230 \text{ \AA}^3$  ( $X = Si$  ou  $P$  éléments de la troisième période de la classification périodique) et d'autre part  $FePO_4$ ,  $AlAsO_4$ ,  $GaAsO_4$ ,  $GeO_2$  dont le volume est proche de  $245 \text{ \AA}^3$  ( $X = Ge$  ou  $As$  quatrième période de la classification,  $FePO_4$  fait exception).

L'influence des cations peut être évaluée en prenant en compte la somme de leur rayon ionique  $\Sigma r_i$ . Excepté pour  $FePO_4$ , le paramètre  $c$  augmente de façon quasi linéaire pour les deux familles ce qui s'explique par l'allongement du motif de répétition  $M_3X_3O_{12}$  avec l'augmentation de la somme des rayons ioniques. Le paramètre  $a$  évolue de manière différente pour les deux familles établies précédemment. Dans ces deux séries, la substitution de  $Al$  par  $Ga$  entraîne une légère diminution du paramètre  $a$ .

Dans chaque famille, le volume reste constant bien que la taille des atomes  $M$ ,  $X$ ,  $Y$  augmente et que leurs positions au sein de la structure demeurent très proches. L'explication de ce phénomène réside dans le fait que la structure se distord progressivement avec l'augmentation de la taille du cation.

### **2.3. Huile d'olive**

L'huile d'olive est un élément clé du régime méditerranéen. Très présente dans l'alimentation des pays méditerranéens et préconisée par de nombreux diététiciens, elle a acquis une place essentielle dans la recherche sur ses propriétés médicinales et cosmétiques. Elle est l'une des huiles végétales les plus anciennes et la seule qui peut être consommée sous sa forme brute sans traitement préalable [126]. Toutes les études démontrent que les régimes alimentaires à base d'huile d'olive sont bénéfiques pour la santé humaine en diminuant le risque de plusieurs maladies. Elle représente une source typique de lipide de régime méditerranéen, dont la consommation a été associée à une incidence limitée des maladies cardiovasculaires, des désordres neurologiques, cancers du sein et du colon, ainsi qu'aux propriétés antioxydantes [127-128]. Ces bienfaits ont été liés l'un ou l'autre à sa composition en acides gras bien-équilibrée, où l'acide oléique est le composant principal et à la présence des biomolécules mineures, telles que les vitamines et les antioxydants naturels.

La forte demande en huile d'olive vierge de bonne qualité est due non seulement à ses vertus de santé mais également à ses propriétés organoleptiques [129]. Le Conseil

Oléicole International (COI, 2001) estime la production mondiale de l'huile d'olive à 2590,5 milliers de tonnes. L'Union Européenne (UE) est de loin le plus grand producteur mondial (75% de la production) ; l'Espagne en produisant 43% suivi d'Italie et de la Grèce avec respectivement 32% et 22%, assurant ainsi 97% de la production européenne [130].

En Algérie, l'oléiculture représente la culture fruitière la plus répandue ; elle couvre 24% de la surface agricole utilisée (SAU) soit 200 000 ha répartis notamment sur les zones Est et Centre-Est du pays, en particulier Béjaia, Tizi Ouzou, Bouira, Bordj-Bouarreridj, Sétif et Jijel, qui représentent ensemble 69% de la superficie totale de l'oléiculture.

La production d'olive obtenue au cours de la campagne 2001/2002 est estimée à 2 millions de quintaux, dont un peu plus de 75% sont destinés aux huileries pour l'extraction de l'huile.

La production de l'huile d'olive est passée de 33,5 milliers de tonnes en 1999 à 50 milliers de tonnes pour la campagne 2000/2001 (COI, 2001), alors que la consommation a atteint 45 milliers de tonnes pour la même campagne. L'huile d'olive continue à être extraite de manière artisanale par des familles (système de presse) dans plusieurs régions oléicoles du pays, notamment dans les zones montagneuses de la Kabylie; néanmoins, le système de trituration super-presse et en chaîne continue, appelé aussi système de centrifugation à trois phases, commence à être implanté et exploité aussi.

La filière oléicole est en grande partie à caractère familial, et localisée en zone de montagne (Kabylie, 55%) où l'autoconsommation est privilégiée [130]. Dans la wilaya de Jijel, l'oléiculture s'avère utile, sinon indispensable, dans la mesure où cette wilaya, classée première à l'échelle nationale en termes de rendement et cinquième en termes de production, offre 25% de sa surface agricole utile (SAU) à la culture de l'olivier, ce qui représente pas moins de 80% du potentiel arboricole. La place prépondérante qu'occupe l'olivier dans la wilaya de Jijel se traduit par le nombre important des huileries. On en dénombre, pas moins de 122, dont 70 de type traditionnel qui nécessitent incontestablement une rénovation.

On estime que les circuits de production et de transformation des olives par le procédé traditionnel engendrent de nombreuses pertes, tant sur le plan quantitatif que qualitatif et de ce fait, ces unités ne valorisent pas au mieux la production d'olives. Par ailleurs, des études antérieures ont montré que les huiles obtenues par le système de

centrifugation sont de bonne qualité [132-135]. En Algérie, les plantations se caractérisent par une grande hétérogénéité et pour la plupart, par un verger oléicole traditionnel. La consommation des huiles des maâsras constitue de nos jours un régime de base dans beaucoup de régions rurales du pays. Dans ces régions, et peut être à tort, les huiles sont considérées comme étant de bonne qualité. Sur le plan nutritionnel, une altération poussée des huiles se traduit par des pertes qualitatives, notamment en acides gras essentiels (acide linoléique), en vitamine E ( $\alpha$  tocophérol), en  $\beta$  carotène, et des modifications de la valeur organoleptique de l'huile.

### **2.3.1. Composition et caractéristiques**

L'huile d'olive contient un grand nombre de composés structurellement hétérogènes dont les principaux sont les triacylglycérols (>95%), une faible quantité d'acides gras libres, du glycérol, des pigments, et un grand nombre de composants dits «mineurs» présents en faibles quantités (0,5 à 15%) et qui ont des effets bénéfiques. On peut séparer ces composés en tocophérols, phénols, composés aromatiques, hydrocarbures et stérols [136].

On a estimé la contribution des composés phénoliques, acides gras, l' $\alpha$ -tocophérol et les pigments dans la stabilité de l'huile, à environ 30%, 27%, 11% et 6% respectivement. De nombreux facteurs affectent la caractérisation de l'huile d'olive, rassemblés dans quatre groupes principaux : environnemental (sol, climat), agronomique (irrigation, fertilisation), culture (maturité et récolte du fruit d'olive) et technologique (entreposage après la récolte, système d'extraction) [136].

#### **2.3.1.1. Les triglycérides**

Ce sont des triesters d'acides gras et du glycérol. Ils constituent environ 98% de l'huile d'olive et sont principalement mono insaturés.

Le principal acide gras de l'huile d'olive est l'acide oléique. La popularité croissante de l'huile d'olive a été principalement attribuée à sa teneur élevée en acide oléique, qui peut affecter les profils lipidiques de plasma [137].

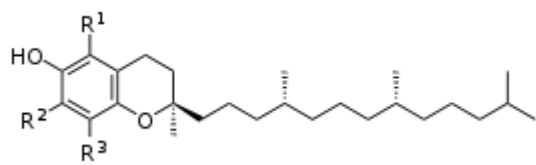
L'huile d'olive est une huile naturelle mono-insaturée, constituée par l'acide oléique, mais contenant une quantité d'acides linoléique (3,5 à 21%) et linoléinique (acides gras polyinsaturés essentiels). L'acide oléique représente 65 à 80 pour cent des acides gras de l'huile d'olive. Cet acide gras réduit particulièrement le taux de « mauvais cholestérol » (LDL - lipoprotéines de faible densité) responsable de la formation de l'athérosclérose (dépôts lipidiques dans les parois des artères) [138-141].

L'huile d'olive contient de 10 à 16 % d'acides gras saturés dont les principaux sont l'acide stéarique et l'acide palmitique.

### 2.3.1.2. Les tocophérols

Les vitamines sont des substances organiques, sans valeur énergétique propre, qui sont nécessaires à l'organisme et que l'homme ne peut synthétiser en quantité suffisante. Elles doivent donc être fournies par l'alimentation. Parmi elles, on distingue la vitamine E qui est une vitamine liposoluble de formule brute  $C_{29}H_{50}O_2$  et de masse molaire 430. La vitamine E est le terme générique utilisé pour désigner les différents tocophérols qui se distinguent entre eux par le nombre et la situation des groupements méthyles fixés sur le noyau aromatique [142]. Le tableau 2 résume la structure des tocophérols .

**Tableau 2.** Structure des tocophérols et des tocotriénols [143].

Substituants des tocophérols	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Nom
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α-tocophérol
	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	β-tocophérol
	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	γ-tocophérol
	H	H	CH <sub>3</sub>	δ-tocophérol

Cette différence structurale minime conduit à des pouvoirs antioxydants différents. Le δ tocophérol est souvent considéré comme le plus efficace mais leur activité relative dépend de la température et de la nature du substrat et un ordre différent a parfois été obtenu [144-145]. L'huile d'olive contient des tocophérols α, β, γ, δ. Le α -tocophérol est majoritaire à plus de 88% avec une teneur moyenne d'environ 12 à 25 mg/100g [146]. Gutierrez et collaborateurs (1999) ont trouvé des quantités plus élevées, variants de 24 à 43 mg/100g.

La quantité de tocophérol dans l'huile d'olive dépend non seulement de la présence de ces composés dans l'olive mais aussi d'autres facteurs impliqués dont la variété d'olive et sa maturité [147], ainsi que les conditions et la durée de la conservation, le transport et le procédé de traitement du fruit [148-150].

Selon Viola (1997), le rapport entre la vitamine E et les acides gras poly-insaturés est meilleur dans l'huile d'olive que dans les autres huiles végétales [151]. Les travaux de Horwitt (1960) et de Harris et Embree (1963) suggèrent que le rapport «quantité de tocophérol/quantité de l'acide linoléique», correspondant à un apport en vitamine E suffisant pour protéger de la peroxydation des acides gras poly-insaturés (AGPI), est compris entre 0,6 et 0,8mg/g [152].

Les tocophérols sont insolubles dans l'eau, très solubles dans les graisses, les huiles et les solvants organiques. Ils sont peu sensibles à la chaleur, la lumière et les acides, mais très sensibles à l'oxydation et aux bases.

Selon Schuler (1990) et Kochhar, leur activité anti-oxydante repose principalement sur l'existence du système de réduction tocophérol–tocophérylquinone. En effet, une molécule de tocophérol peut réduire deux radicaux lipidiques en formant une molécule de tocophérylquinone; en revanche, deux radicaux tocophéryls peuvent s'associer entre eux pour former des dimères qui peuvent avoir des propriétés anti-oxydantes [153].

Par ailleurs, il a été suggéré que la vitamine E pourrait exercer des effets bénéfiques à l'égard des maladies cardiovasculaires et contre le cancer par divers mécanismes [154-157].

### **2.3.1.3. Les Pigments**

La couleur de l'huile d'olive est essentiellement liée à la présence des chlorophylles, de la phéophytine ainsi qu'aux caroténoïdes [158-159]. La chlorophylle est un chlorine (quatre noyaux pyrroles en cercle), chélatant un atome de magnésium au centre, ainsi qu'un alcool à longue chaîne, le phytol. Elle présente une structure comparable à celle de l'hème (présente dans les globules rouges sanguins). C'est la présence, dans sa structure, de nombreuses doubles liaisons conjuguées qui permet une absorption du rayonnement lumineux. Les chaînes latérales de chlorine sont variables et ceci entraîne une modification du spectre d'absorption entre les différentes familles de chlorophylles [160]. La composition et la teneur totale des pigments naturellement présents dans l'huile, sont des paramètres importants parce qu'elles sont corrélées à la couleur, qui est un attribut de base pour évaluer la qualité d'huile d'olive. Les pigments sont également impliqués dans les mécanismes de l'auto-oxydation et de la photo-oxydation. Leur contenu dans l'huile d'olive s'étend entre 1 et 20 ppm, mais change selon la variété, la température et la durée du traitement thermique de l'olive [161], ainsi que la culture, le sol, le climat, et le degré de maturation du fruit [162]. Par ailleurs, on a constaté qu'environ 80% et 40% de chlorophylle et de caroténoïde respectivement, sont perdus pendant l'extraction de l'huile d'olive. Cependant, la teneur des pigments chlorophylliens est plus élevée dans l'huile d'olive extraite par centrifugation et percolation, en raison de l'utilisation des broyeurs métalliques dans le meulage d'olive. Les broyeurs brisent les cellules de la pulpe d'olive, ainsi, les pigments sont libérés et les huiles obtenues sont plus vertes. De plus, l'huile d'olive particulièrement riche en

chlorophylles, est plus sensible à l'oxydation [163]. A la lumière, la chlorophylle favorise la formation des radicaux de l'oxygène et accélère l'oxydation mais dans l'obscurité, la chlorophylle agit en tant qu'antioxydant.

#### **2.3.1.4. Les composés phénoliques**

La pulpe de l'olive contient des composés phénoliques simples et complexes qui passent dans l'huile en augmentant ainsi sa stabilité oxydative et en améliorant le goût. Owen et ses collaborateurs ont évalué le potentiel antioxydant de différents composés phénoliques de l'huile d'olive et observé qu'un grand nombre d'entre eux, ont des propriétés antioxydantes [164]. ; c'est le cas notamment de l'acide vanillique, l'acide gallique, l'acide caféique, le tyrosol, l'hydroxytyrosol, du 1-acétoxy-pinorésinol et de l'oleuropéine [165]. Par ailleurs, des études ont montré que les phénols simples et les acides phénoliques comme les flavonoïdes jouent un rôle capital dans l'élimination et la détoxification des radicaux libres, et permettent d'augmenter la résistance des LDL à l'oxydation et d'inhiber la peroxydation des lipides [166]. La teneur en composés phénoliques de l'huile d'olive est fonction de la variété des olives, de leur maturité au moment de la récolte, de l'environnement et des conditions de traitement [167].

Le système d'extraction utilisé (classique, centrifuge, percloration) est critique pour le contenu total des polyphénols. Les huiles produites par le système de centrifugation continue ont généralement un contenu de polyphénol inférieur à celui des huiles extraites au moyen d'autres systèmes, car l'eau tiède utilisée dilue la pâte d'olive et par conséquent dissout partiellement les polyphénols. En revanche, le système de presse qui ne nécessite pas d'eau supplémentaire n'affecte pas le taux de ces polyphénols. On a trouvé une différence de 5 à 40% quand les mêmes olives sont transformées dans les systèmes classiques et continus. Les valeurs des phénols totaux trouvées varient entre 50-200 ppm alors que dans les huiles extraites par les presses classiques, elles étaient légèrement inférieures [168].

#### **2.4. Le lin**

La culture du lin est l'une des plus anciennes cultures utilitaires, les premières traces de son utilisation date de 8000 avant JC en Turquie [169]. Sa dénomination *Linum usitatissimum*, traduit du latin « lin le plus utile », fait référence à ses multiples utilisations.

Actuellement, le lin est utilisé dans les domaines de l'industrie textile (fibre), alimentaire (graine et huile) et chimique (huile) [170].

La particularité de la graine de lin réside dans sa teneur en huile (de 35 à 45%) et dans le profil en acide gras de son huile, à dominance d'acide alpha-linolénique (C18:3, 50 à 60%).

La triple insaturation de cet acide gras confère à l'huile une grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène et donc une forte siccativité. Cette propriété est intéressante pour des applications oléochimiques [171]. Cependant dans le cadre d'une utilisation alimentaire, cette réactivité chimique induit une dégradation organoleptique rapide de l'huile.

Selon la classification botanique de Linné, le lin (*Linum usitatissimum* L.), espèce annuelle herbacée, appartient au sous-embranchement des Angiospermes, et fait partie de l'ordre des Linales, de la famille des Linaceae.

Les utilisations du lin ont conduit à la sélection de deux familles de lin : le lin fibre et le lin oléagineux. La principale différence phénotypique entre les deux familles réside dans le port de la plante. Contrairement au lin fibre, le lin oléagineux présente un taux de ramifications des tiges plus important, ce qui conduit à une production plus élevée de graines.

Les variétés commerciales de lin oléagineux sont différenciées en variétés de printemps et d'hiver, pour une production végétale adaptée aux conditions climatiques (29 variétés de lin de printemps contre 9 variétés de lin d'hiver sont inscrites au catalogue français de 2012 ; GEVES, 2012). Les lignées d'hiver sont issues du croisement de lignées de printemps puis sélectionnées pour leur tolérance aux basses températures. Le lin d'hiver est semé en septembre et le lin de printemps en mars. Le lin d'hiver, présente un rendement en graine plus stable, car la variété est plus tolérante au froid et moins sensible aux stress environnementaux [172].

L'évolution du plant de lin du bouton de fleur jusqu'à la capsule mature est présentée sur la figure 5 (photos 2 à 5). La période végétative, permettant la croissance des tiges et des feuilles (photo 1), s'étend de 45 à 60 jours. Durant les 15 à 25 jours suivants, les boutons floraux apparaissent à l'extrémité des tiges (photos 2 et 3). Les fleurs évoluent en capsules durant la maturation (photo 4), qui se déroule sur les 30 à 40 jours suivants. Au terme de la maturation, la plante est sèche et jaunie (photo 5), les capsules contenant les graines sont récoltées. Chaque capsule compte 5 loges, contenant au maximum 10 graines.



**Figure 5.** Culture du lin en champs (photo 1) et évolution du plant de lin en serre, du bouton de fleur à la capsule mature (photos 2 à 5).

#### **2.4.1. La graine : structure et composition biochimique**

La graine de lin est l'organe de reproduction de la plante. La conservation des graines à l'état de dormance est permise par la teneur réduite des graines en eau (inférieure à 10%). C'est une graine exalbuminée, c'est-à-dire que ses réserves (lipides et protéines) sont situées dans l'amande (formée par deux cotylédons enveloppant l'embryon).



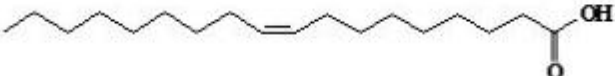
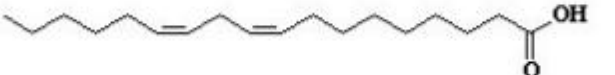

##### **2.4.1.1. Composition biochimique de la graine de lin**

La composition de la graine (pour un génotype donné) varie en fonction de son degré de maturité, ainsi que des conditions biotiques et abiotiques de culture [173].

##### **a. L'huile de lin**

Les graines de lin contiennent de 35 à 45% d'huile, ce qui permet de classer le lin dans la catégorie des oléagineux. Une partie de l'huile se trouve dans la cuticule (10%). Cependant la majorité de l'huile est localisée au niveau des cellules des cotylédons (78%) et de l'endosperme (12%) sous forme de globules lipidiques ou oléosomes (de diamètre moyen 1,3µm). Les oléosomes contiennent des lipides neutres (triglycérides, de 96 à 98%), des lipides polaires (phospholipides et glycolipides, de 1 à 1,6%) et des oléosines (1,3%), [174-175]. La répartition des acides gras de l'huile de lin est présentée dans le tableau 3.

**Tableau 3.**Composition en acides gras de l'huile de lin [174-175]

Acide	Structure	Pourcentage
Acide palmitique		5,5%-7,8%
Acide stéarique		4,7%-7,1%
Acide oléique		17,3%-22,3%
Acide linoléique		13,8%-18%
Acide linoléique		48,4%-58,3%

Les variations de teneur en acide  $\alpha$ -linoléique sont principalement dues au génotype du lin, ainsi qu'à ses conditions de culture [174]. Certaines études ont montré que les lins cultivés à basse température contenaient une huile à plus haut degré d'insaturation [176]. Ces observations ont également été confirmées en comparant les profils en acides gras des lins de printemps et d'hiver. ; un écart de 4% supérieur en acide  $\alpha$ -linoléique a été identifié pour les variétés d'hiver.

### **b. Protéines**

Le taux de protéines varie entre 10,5 et 31% dans les graines de lin [177]. Ces variations sont tributaires du génotype, cependant les conditions pédoclimatiques ont également un impact sur l'accumulation des protéines. Ainsi, de 2000 à 2001, une variation de 2% de teneur en protéines a été relevée sur la variété n°1 Canadian Western [173].

Les protéines du lin se répartissent majoritairement dans les cotylédons (76%) et dans l'endosperme (16%). Les deux principales protéines identifiées sont des protéines de stockage : l'albumine et la globuline. La proportion d'albumine dans la graine varie entre 26 et 41% du total des protéines, cette proportion dépendant des variétés de lin [173].

### **c. Composés antioxydants du lin**

Deux catégories de molécules possédant une activité antioxydante sont présentes dans la graine de lin : les tocophérols et les polyphénols.

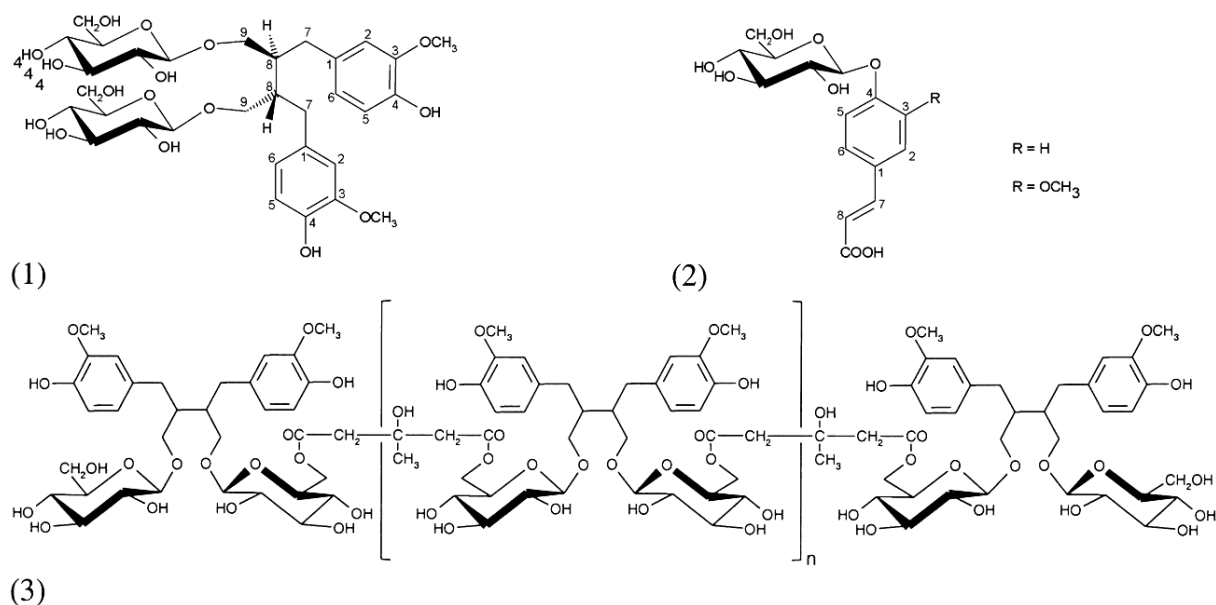
### ➤ Les tocophérols

Les tocophérols appartiennent à la classe des vitamines liposolubles. La solubilité dans l'huile des tocophérols est due à la présence d'une chaîne aliphatique à 16 atomes de carbone. Celle-ci est greffée sur un noyau chromanol qui est à l'origine de l'activité anti-oxydante des tocophérols. Les formes isomériques des tocophérols sont différenciées par la position du groupement méthyl greffé sur le noyau aromatique. On distingue ainsi les isomères de position nommés alpha, beta, gamma et delta tocophérol. Les tocophérols sont localisés en majorité dans l'amande de la graine (à 74%), les 26% restants sont situés dans la cuticule. Selon Kamal-Eldin et Andersson, les teneurs en tocophérols sont corrélés à la composition en acide gras insaturés de l'huile [178]. Les tocophérols sont probablement liés à la membrane des oléosomes par le noyau chromanol. Le gamma-tocophérol est majoritaire dans la graine de lin [179].

Les tocophérols exercent leur action antioxydante en inhibant les réactions de dégradation radicalaires des acides gras insaturés [180], et préviennent ainsi la dégradation des lipides de réserve dans la graine [181]. On note une diminution de la teneur en tocophérols au cours du stockage des graines [182]. L'activité antioxydante est spécifique à chaque tocophérol. On distingue une activité anti-oxydante plus importante dans l'huile de lin pour le delta tocophérol, par rapport aux autres tocophérols, jusqu'à une concentration de 100mg/100g [183]. Au-delà de cette concentration, un effet pro-oxydant du deltatocophérol a été constaté. Par ailleurs, le ratio de tocophérols semble avoir une importance sur la cinétique d'oxydation de l'huile de lin ( $\gamma/\alpha > \gamma/\delta$ ), sans que ce mécanisme soit pour l'instant élucidé [183]. Les études des mécanismes d'action antioxydante des tocophérols sur l'huile suggèrent l'existence d'un optimum de teneur et de ratio en tocophérol nécessaire pour stabiliser l'huile [178].

### ➤ Les polyphénols

Les polyphénols sont des métabolites secondaires spécifiques au règne végétal, et sont caractérisés par la présence d'un cycle benzénique avec un ou plusieurs groupements hydroxyles libres ou liés à un substituant (groupement alkyle, ester ou glucidique) [184]. Les lignanes et les acides phénoliques sont les deux catégories de polyphénols identifiés chez le lin.



**Figure 6.** Structures chimiques du Sécoisolariciresinol DiGlucoside (SDG) (molécule 1), de l'acide glucopyranosyl-p-coumarique ; R=H et de l'acide glucopyranosyl férulique ; R = CH<sub>3</sub> (molécule 2), et de l'oligomère composé de SDG et d'acide 3-hydroxy-3-méthylglutarique (molécule 3) [185].

Le lignane caractéristique du lin est le Sécoisolariciresinol DiGlucoside (SDG). Il est présent à une concentration de 1 à 1,9 g/100g et est principalement localisé (à 66%) dans la pellicule de la graine [186]. Ces molécules sont présentes sous forme glycosylée ou polymérisée (molécule 3, figure 6). Leur quantification dépend donc essentiellement de la méthode d'extraction employée et de l'étape consécutive d'hydrolyse chimique effectuée, alcaline ou acide [185]. Une quantité d'acides phénoliques de 790 à 1030 mg/100g de graines a été rapportée dans la littérature et 48 à 66% de ces acides phénoliques seraient estérifiés (molécules 1 et 2, figure 9). Les principaux acides phénoliques identifiés dans les graines de lin sont l'acide para-hydroxybenzoïque, l'acide férulique, l'acide vanillique, l'acide p-coumarique, et l'acide sinapique [187].

Les polyphénols de type lignanes sont présents dans l'amande de la graine à une concentration de 130 mg/100g [186]. Plus récemment, ces composés phénoliques ont aussi été identifiés dans l'huile de lin. Les acides phénoliques (vanilline, acide férulique, acide vanillique ainsi que leurs formes méthylées) y sont concentrés à 9 µg/100g d'huile et les lignanes (sécoisolaricirésinol, matarésinol et pinorésinol) à 1,1 µg/100g d'huile. Ces faibles concentrations peuvent être expliquées par la faible solubilité de ces composés dans l'huile [187].

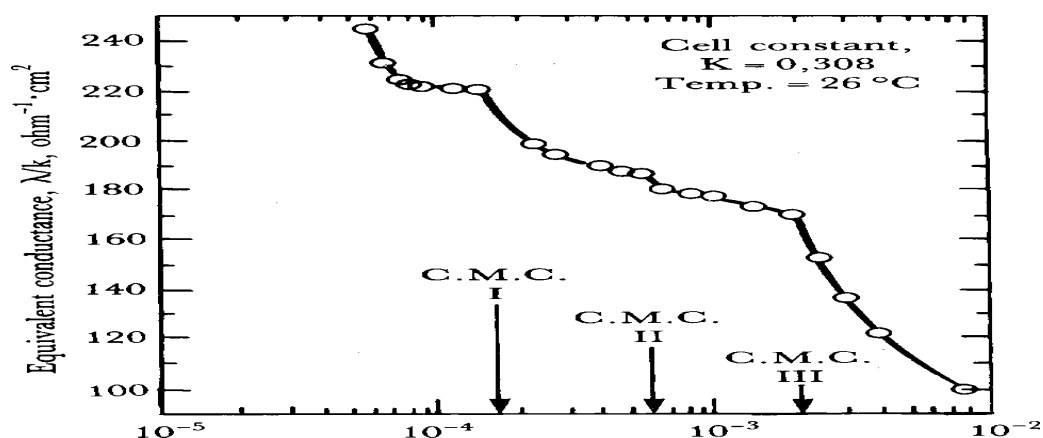
**CHAPITRE 4**  
**ETUDE EXPERIMENTALE**

La figure 1 montre que l'activité maximale de l'espèce ionomoléculaire ( $\text{RCOOH-RCOO}^-$ ) se produit à un pH 7,8 pour une concentration totale de l'oléate de  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ . L'activité de l'oléate ionique ( $\text{RCOO}^-$ ) et son dimère  $(\text{RCOO})_2^{2-}$  augmente quand le pH augmente jusqu'à une valeur de 7,8 puis reste constante à des valeurs de pH plus élevées. L'acide oléique neutre ( $\text{RCOOH}$ ) commence à précipiter à partir de la solution aqueuse à des valeurs de pH inférieures à 7,8. Ainsi, les activités de toutes les espèces inhibent un changement brusque à une valeur de pH de 7,8.

Un schéma similaire a été construit par Jung [192] à partir du modèle initial de Mukerjee avec une concentration de l'oléate de  $10^{-2} \text{M}$ . Cette analyse similaire montre les changements brusques à proximité d'une valeur de pH 8 et à une valeur de 11 pour toutes les espèces. En outre, les concentrations de  $(\text{RCOO})$  et  $(\text{RCOO}^-)_2$  augmentent toujours même au-delà d'une valeur de pH de 8 et le niveau arrête seulement après une valeur de 11. Dans les deux cas, la concentration des espèces ionomoléculaires est inférieure à celle de l'oléate ionique et son dimère quelle que soit la valeur de pH.

### 1.1.3. Interactions associatives

Zimmels et Lin [188] ont étudié l'association de savons dans des solutions aqueuses et ont défini la concentration micellaire critique (C.M.C.) comme une gamme étroite de concentrations de molécules de tensioactifs supplémentaires transformés en formes associées (micelles). Conventionnellement, il n'y a qu'une seule concentration micellaire critique de l'oléate de sodium qui est de  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$  (Figure 2).



**Figure 2.** Conductance équivalente de solutions de l'oléate de sodium en fonction de concentration l'oléate [189]

Comme on peut le voir sur la figure 2, la courbe a trois changements brusques de pente à  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ,  $4,6 \cdot 10^{-4} \text{M}$  et  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , qui ont été attribués à trois formes associatives,

la dernière étant la C. M. C conventionnelle. Cook [194] a établi quantitativement le rôle de l'association prémicellaire et a expliqué le comportement de l'hydrolyse comme Stainsby et Alexander [195]. Tant que le savon est le seul monomère formé à des dilutions élevées, l'hydrolyse est régie par les simples équations d'action de masse, mais, une fois l'association devient significative, ces équations ne suffisent plus [196].

En conséquence, on s'attend à ce que d'autres facteurs doivent être considérés dans de telles conditions pour expliquer la flottaison optimale à la concentration maximale d'acide-savon, comme suggéré par certains chercheurs [188-191]. Zimmels et al ,en 1975, ont développé une relation semi-quantitative entre l'association par étapes en vrac et ses effets sur les différentes propriétés interfaciales, telles que la densité d'adsorption. Il y a une grande différence d'opinion exprimée dans la littérature concernant les espèces d'oléate les plus importantes dans les procédés de flottation ou d'adsorption. Somasundaran et al ainsi que Jung [193] considèrent que l'ionomoléculaire ( $\text{RCOOH-RCOO}^-$ ) est l'espèce responsable de la flottation maximale. D'autre part, Dixit et coll. [197-198] estiment que l'oléate ionique ( $\text{RCOO}^-$ ) est vraisemblablement un dimère en tant qu'espèce active.

### **1.2. Caractérisation de l'acide oléique par spectroscopie IRTF**

La figure 3 concernant le diagnostic spectroscopique IR montre une absorption large et intense due à l'élongation du lien O-H entre 2500 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes C-H plus faibles sont souvent superposées à la bande du lien O-H large entre 2855 et 2950  $\text{cm}^{-1}$ .

Les ponts hydrogène et la résonance affaiblissent la liaison CO, ce qui entraîne une absorption des fréquences inférieures par rapport au monomère : elle est caractérisée ici par le pic à 1285  $\text{cm}^{-1}$ . Le groupe carbonyle dans les acides carboxyliques dimérisés absorbent entre 1706 et 1720  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est notre cas, où le spectre présente un pic intense à 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic d'intensité moyenne à 715  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que le très faible pic à 3005  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la bande des doubles liaisons en configuration cis (Z).

L'anion carboxylate est distingué ici, avec un effet bathochrome par rapport à la bande C=O, par la bande située aux alentours de 1462  $\text{cm}^{-1}$ .

### **1.3. Caractérisation de calcite par spectroscopie IRTF**

Le spectre contient trois bandes caractéristiques situées à 771, 881 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant les carbonates appartenants au système rhomboédriques.

Les carbonates hexagonaux et rhomboédriques donnent une large absorption intensive dans la zone 1400-1560  $\text{cm}^{-1}$  (centrée à 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 4).

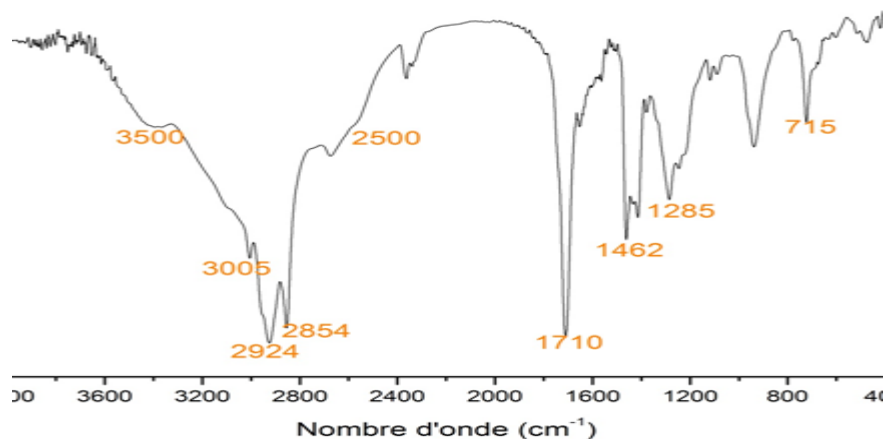


Figure 3. Spectre IRTF de l'acide oléique

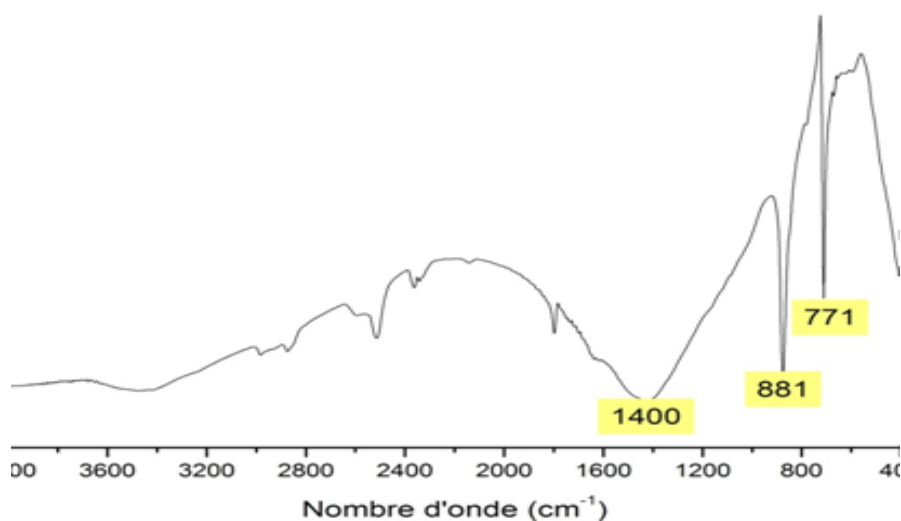
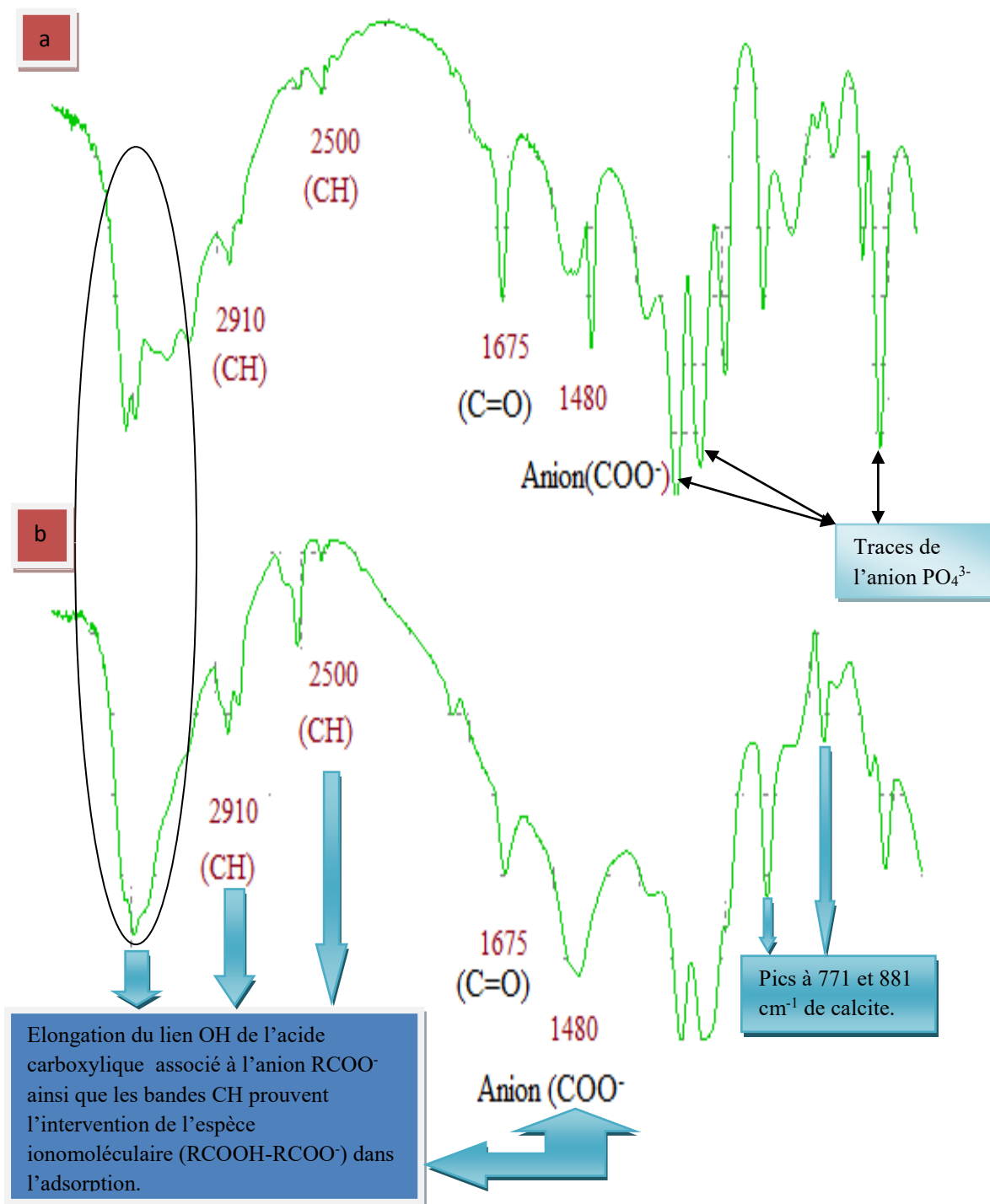


Figure 4. Spectre IRTF de calcite

#### 1.4. Etude qualitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite par IRTF

Les pics  $474\text{ cm}^{-1}$  et  $1099\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués à l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les pics pointés à  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic se trouvant aux alentours de  $2500\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux CH de l'acide oléique. Le pic intense situé à  $1480\text{ cm}^{-1}$  caractérise l'anion  $\text{RCOO}^-$ . Le spectre montre aussi une bande très large allant de  $2500$  à  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribuée sans doute à l'élongation du lien OH renvoyant à l'acide carboxylique neutre. Cette co-existence entre les groupes CH,  $\text{RCOO}^-$  et OH laisse penser que l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite est garantie par l'espèce ionomoléculaire ( $\text{RCOOH-RCOO}^-$ ). Ce résultat est en parfaite concordance avec la littérature [193]. Après un premier lavage par l'eau chaude, on remarque bien que la majeure partie de l'acide oléique n'est pas ôtée (désorbée), ce qui donne l'impression que l'on a une adsorption multicouches (Figure 5).



**Figure 5.** a- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'acide oléique(C= 500mg/l, pH= 4.8, T= 60°C, t= 2min). b- spectre FTIR de la calcite traitée par l'acide oléique après premier lavage par l'eau chaude (pH= 4.8, T= 60°C, t= 2min).

## 1.5. Etude quantitative de l'adsorption de l'acide oléique sur la surface minérale de calcite

### 1.5.1. Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite

L'adsorption de Na-oléate sur la calcite dépend du pH. Les données présentées sur la figure 6 illustrent l'effet du pH à différents niveaux. La formation de Ca-oléate augmente d'abord avec l'augmentation de la concentration de Na-oléate. A faible pH, l'adsorption de Na-oléate sur calcite augmente et devient maximale. Au-delà de ce maximum, l'adsorption diminue rapidement à mesure que la concentration de Na-oléate augmente. Ce résultat indique que la formation de Ca-oléate diminue à des valeurs de pH plus élevées par rapport à des valeurs de pH faibles obtenues dans cette étude.

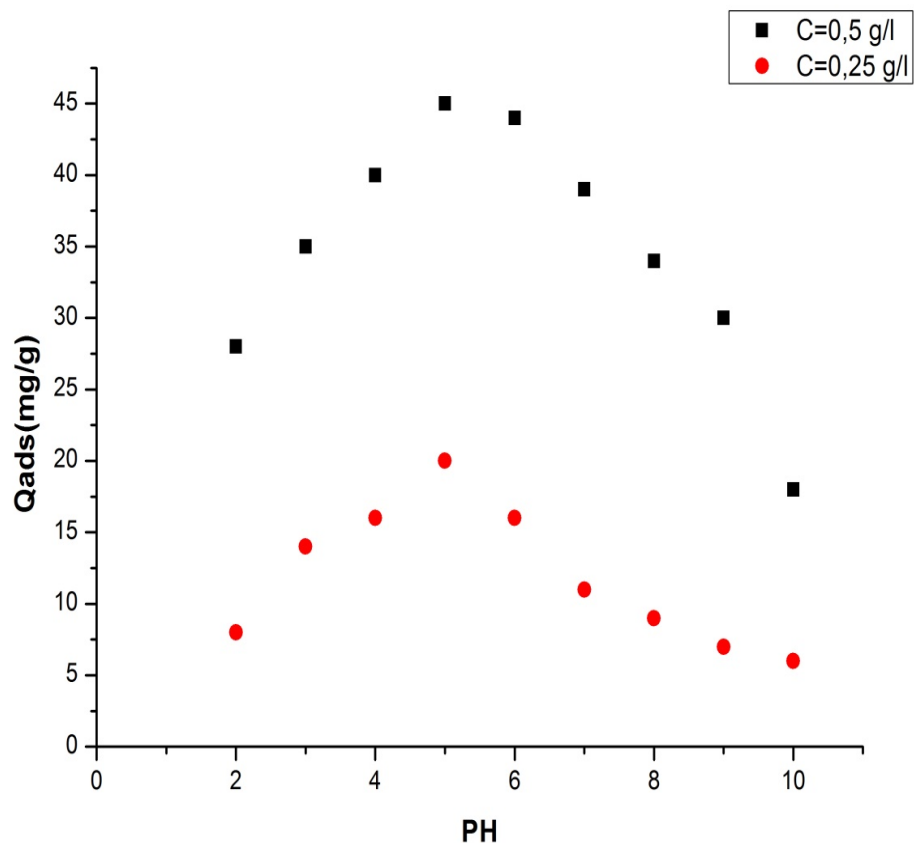


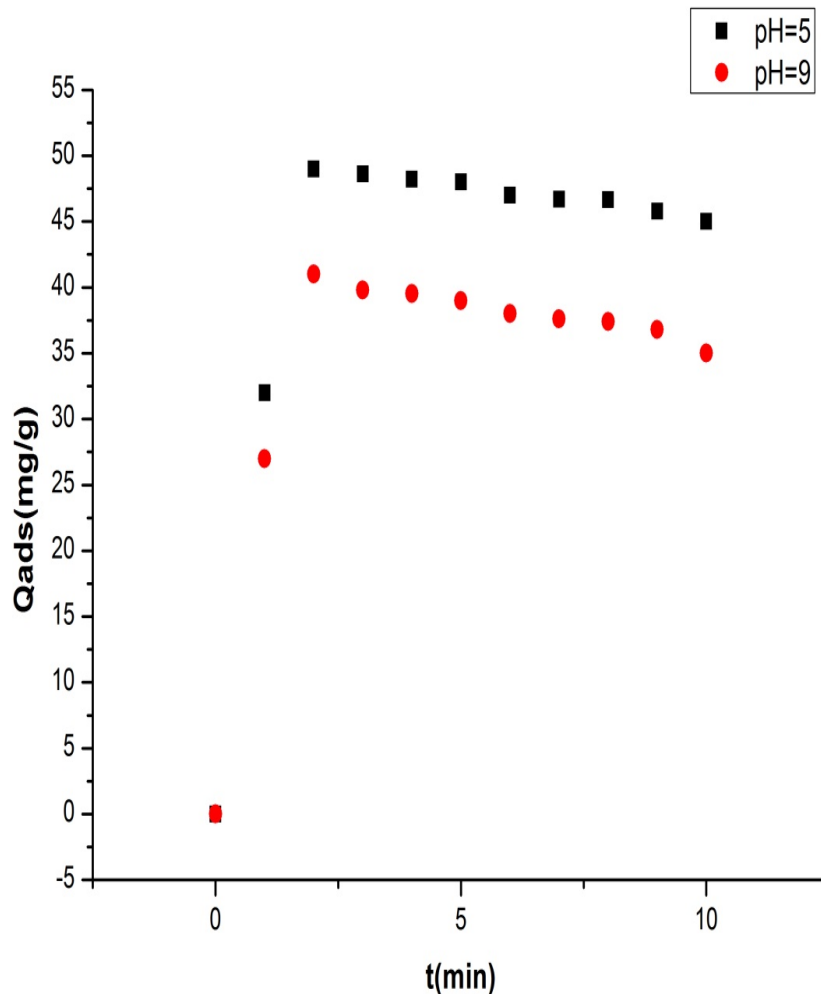
Figure 6. Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite

(T=60°C, t=2min).

### 1.5.2. Influence du temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite

L'effet du temps de contact sur l'adsorption de Na-oléate sur la surface de calcite est représenté sur la figure 7. Le taux d'adsorption de Na-oléate sur calcite augmente

initialement avec le temps. L'adsorption optimale a été créée au sein de 2 min pour une concentration initiale de 0,5g/l. Après ce temps, la quantité optimale de Na-oléate adsorbée sur la calcite diminue. Ceci indique que la surface de calcite a été saturée en Na-oléate, donc au-delà de 2 min la désorption de Na-oléate sur la surface de calcite se produit.

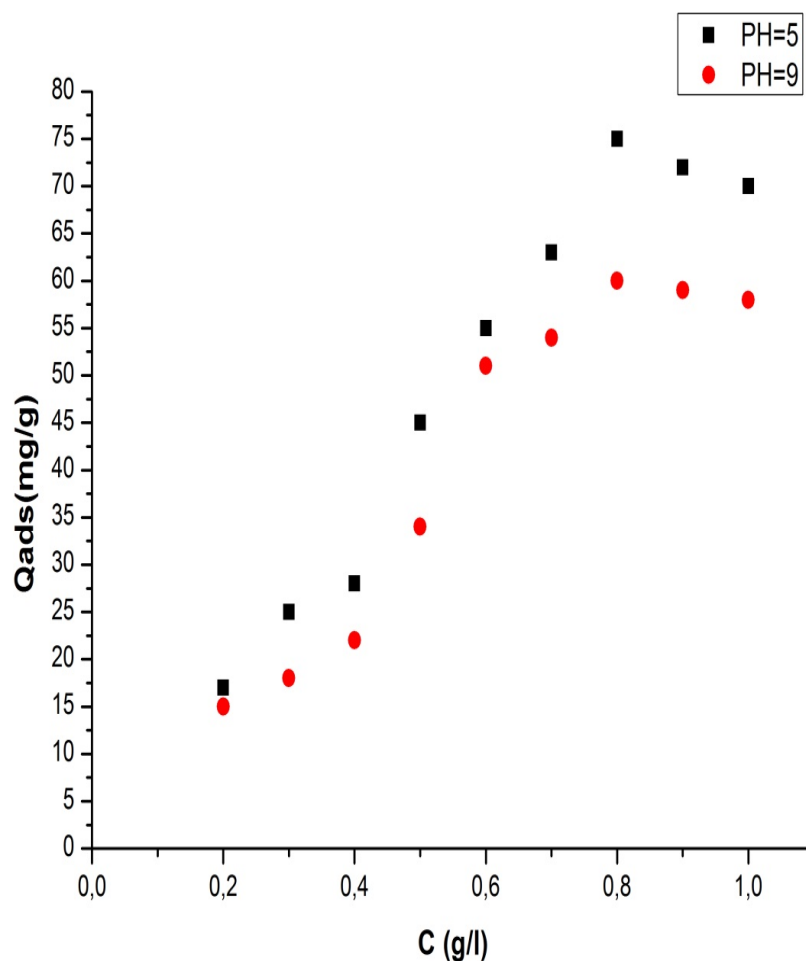


**Figure 7.** Influence du temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $C=0,5\text{g/l}$ ).

### 1.5.3. Influence de concentration de Na-oléate sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite

La figure 8 montre que l'adsorption de Na-oléate sur calcite augmente à mesure que la concentration de l'oléate de Na initiale augmente à pH 5 et pH 9. A pH 5, l'adsorption de Na-oléate sur calcite augmente et l'adsorption maximale a été observée à la

concentration Na-oléate de 0,8g/l. Au-delà de ce maximum, l'adsorption diminue rapidement à mesure que la concentration de Na-oléate augmente. A pH 9 il y avait aussi une forte augmentation de l'adsorption de Na-oléate sur calcite, également l'adsorption maximale a été observée à la concentration Na-oléate 0,8g/l. L'adsorption maximale à une concentration de Na-oléate de 0,8g/l à pH 5 et pH 9 pour la formation de Ca-oléate peut être attribuée à la formation de micelles. En solution aqueuse, Na-oléate est moléculairement dispersé à faible concentration. Cependant, quand une certaine concentration critique est atteinte et que l'on appelle conventionnellement concentration micellaire critique (CMC), la formation des micelles a lieu.

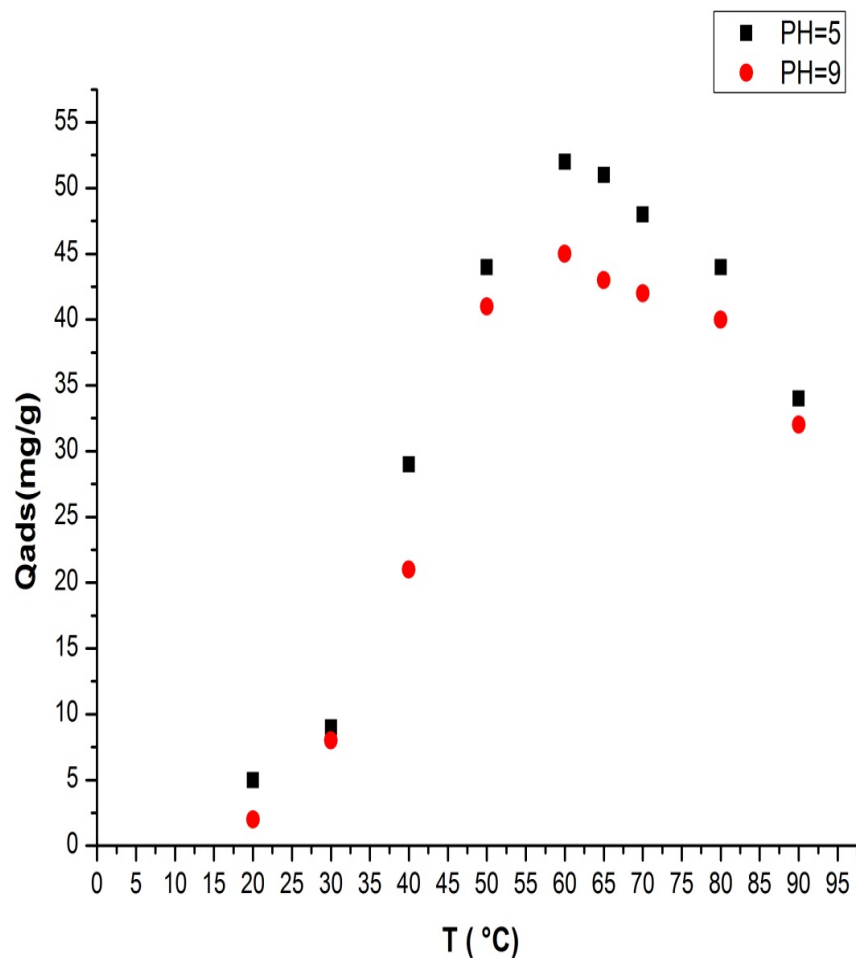


**Figure 8.** Influence de concentration de Na-oléate sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite (T=60°C, t= 2min).

#### 1.5.4. Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite

La figure 9 montre la quantité d'oléate de Na adsorbée sur la calcite dans la formation de Ca-oléate. Cette étude a été effectuée à une concentration de Na-oléate de 0,5g/l. La

gamme de températures considérées était entre 30 et 80°C. A la concentration de Na-oléate 0,5g/l, la quantité de Na-oléate adsorbée sur calcite augmente progressivement à mesure que la température augmente. La température optimale de l'adsorption d'oléate sur calcite était observée à 60°C. Au-delà de la température optimale, il y avait une petite diminution jusqu'à 70°C suivie d'une désorption de l'oléate quand la température augmente.



**Figure 9.** Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite (C= 0, 5g/l, t= 2min).

### 1.6. Interprétation et discussion des résultats obtenus

L'acide oléique est un collecteur à vaste champ d'application. Parmi les travaux que de nombreux auteurs y consacrent, nous citerons les études de Peck, Raby et Wadsworth sur la flottation de l'hématite et la calcite [199]. Ces chercheurs ont montré qu'il existe une

corrélation entre la quantité d'oléate chimisorbée sur la surface de ce minéral et la flottation. Dans le cas de l'hématite, une diminution de la chimisorption se présente à des valeurs de pH inférieures à 7,4. Cette diminution s'accompagne d'un accroissement de la quantité d'acide oléique que physiquement adsorbé. Selon ces auteurs, les molécules physiquement adsorbées ne produisent pas une surface suffisamment hydrophobe comme en témoignent les résultats médiocres de flottation dans la région des pH acides.

Cook et Last [200] ont étudié le système de flottation fluorine-acide oléique. Ils y montrent que l'acide oléique peut être adsorbé sous forme de molécules neutres. Cependant, dans certaines conditions « élévation de température » il peut être chimisorbé et il en résulte de meilleurs résultats métallurgiques dus à une plus grande force d'attachement du collecteur sur le solide et une plus grande spécificité du processus de chimisorption.

Polkin [201], après avoir effectué des essais de flottation et de floculation et en étudiant l'adsorption et la désorption par spectroscopie infrarouge, interprète l'adsorption de l'oléate sur la fluorine en terme de recouvrement en multicouches où à coté du collecteur chimisorbé il existe des molécules d'acide oléique, d'oléate de Na et des ions oléates adsorbées physiquement. La flottation optimum serait atteinte lorsque les diverses formes d'acide oléique adsorbées ne sont plus susceptibles d'être enlevées par lavage dans la pulpe.

Dans le but d'éclaircir le mécanisme d'adsorption de l'acide oléique sur la calcite, il est nécessaire de rappeler certaines caractéristiques de ce collecteur. A cause de la double liaison entre C<sub>9</sub> et C<sub>10</sub> avec la configuration *cis*, la chaîne carbonée est courbée. Il en résulte que la longueur de la molécule est d'environ 14 Å, alors que le groupe lipophile de l'acide gras saturé correspondant, l'acide stéarique, est d'environ 23 Å. Si l'on considère une section perpendiculaire à la molécule, l'encombrement géométrique est de 20,4 Å. Suivant un plan parallèle aux atomes terminaux du groupe carboxylique, la surface occupée par celui-ci est de 24,2 Å. La plupart des auteurs admettent que le diamètre du groupe carboxylique de l'acide oléique est d'environ 4,2 Å [202].

Lors de l'adsorption du collecteur à la surface de minéral, il y a lieu à trois types d'énergie d'attraction :

- ✚ L'interaction du groupe collecteur polaire avec la surface du minéral.
- ✚ L'interaction entre les groupes polaires des ions collecteurs.

✚ L'énergie d'association des groupes non polaires de la chaîne carbonée.

L'examen des isothermes obtenues montre que l'adsorption dépend fortement du pH.

A pH 9, l'acide oléique est complètement dissocié. L'adsorption ne peut donc avoir lieu que sous forme d'oléates libres. On tente de déterminer par spectroscopie infrarouge la nature des espèces adsorbées. L'acide oléique possède en effet un pic caractéristique à  $1710\text{ cm}^{-1}$  du au « Stretching-mode » du groupe carbonyle. L'ionisation de ce groupe fait glisser ce pic vers un nombre d'onde plus bas, soit entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement au « Stretching-mode » antisymétrique et symétrique du groupe carbonyle [202].

A pH 5, seule une partie de l'acide oléique est dissociée. Dans ce domaine d'acidité, les ions oléates sont adsorbés par attraction électrostatique dans la couche de Stern et peuvent en modifier le signe de la charge de surface. De plus, la présence d'acide oléique donne lieu à une adsorption physique en multicouches. Il ne se forme pas nécessairement une monocouche suivie d'une seconde couche. L'adsorption en multicouches peut alors avoir lieu avant que tous les sites possibles ne soient remplis. A ce pH, les espèces adsorbées ne peuvent être facilement lavées. Ce comportement est dû à la présence d'acide oléique libre, qui très soluble dans l'eau, est maintenu à la surface par des liaisons hydrogène renforcées par l'acidité du milieu.

En conclusion, la diminution du pH s'accompagne d'un accroissement de l'adsorption de l'acide oléique et d'un renforcement de la flottation. En milieu basique, les ions oléates sont facilement résorbés de la surface du minéral et la flottation est détériorée.

La diminution de la formation de Ca-oléate à des valeurs élevées de pH peuvent être probablement due à l'augmentation de répulsion électrostatique entre les micelles surface de calcite plus en plus négative [202].

L'adsorption de Na-oléate sur calcite dépend également de la température. La diminution de l'adsorption de l'oléate sur la calcite à une température supérieure comme représenté sur la figure 4 pourrait être associée à une augmentation de la solubilité. Dans l'adsorption, la température devrait affecter non seul le processus d'adsorption, mais également la solubilité du produit d'adsorption. Etant donné que la solubilité d'une substance détermine ses potentiels chimiques, qui à son tour contrôle l'adsorption, la solubilité est un facteur que l'on ne peut pas négliger dans toute enquête de l'adsorption de solutions.

La diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la température peut également être attribuée à la faiblesse des forces d'attraction entre l'oléate et la calcite en raison de l'amélioration d'énergies thermiques de l'adsorbat; rendant ainsi les forces d'attraction entre l'oléate et la calcite insuffisantes pour conserver l'oléate au site de liaison. Cela pourrait conduire à une désorption ou faire rebondir l'oléate sur la surface de calcite au lieu de collision en se combinant avec lui.

## 1.7. Modèles d'isothermes

### 1.7.1. Modèle de Langmuir

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- ✚ L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- ✚ Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme.
- ✚ Une seule molécule peut s'adsorber par un site.
- ✚ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

On écrit les équations de la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de l'adsorption et lors de la désorption

$$\frac{d\theta}{dt} = K_a PN(1 - \theta)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = K_d N\theta$$

$\theta = \frac{N_a}{N}$  : Taux de recouvrement avec, N nombre total de sites d'adsorption et  $N_a$  nombre de molécules adsorbés.  $K_a$  et  $K_d$  sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement.

A l'équilibre,  $\frac{d\theta}{dt} = 0$ , on obtient l'équation de Langmuir .

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} ; \quad \text{Avec } b = \frac{K_a}{K_d}$$

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide aura une tendance particulière à l'adsorption sur la surface du solide. Dans ce cas les pressions sont remplacées par des concentrations, l'équation de Langmuir s'écrit de la forme suivante :

$$q_e = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Dont la meilleure linéarisation d'après ZHOU serait celle de WEBER [203].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_m}$$

Où :

$q_e$  : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g),

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l),

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption (capacité de fixation à saturation de la monocouche) (mg/g),

$b$  : La constante de l'équilibre adsorbat-adsorbant.

Cette équation permet d'accéder aux paramètres  $b$  et  $q_m$ . La variation de l'adsorption avec la pression (ou la concentration) résulte de la mise en place d'une monocouche. L'équilibre dynamique entre les molécules adsorbées et les molécules désorbées permet d'évaluer l'adsorption.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre,  $R_L$ , très utilisé dans le domaine du génie chimique pour le dimensionnement des adsorbants industriels [203] et dont l'utilité est la connaissance du type d'équilibre (favorable ou défavorable à l'adsorption) qui a lieu entre les phases liquide et solide. Ce paramètre est défini par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$$

$C_0$  : La concentration initiale.

$b$  : La constante de Langmuir.

L'équilibre est dit :

Favorable si  $0 < R_L < 1$  ;

Défavorable si  $R_L > 1$  ;

Linéaire si :  $R_L = 1$  ;

Irréversible si  $R_L = 0$ .

### 1.7.2. Modèle de Freundlich

Les isothermes concaves sont les plus fréquentes. Le premier modèle utilisé dit de Freundlich était empirique [204], entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide  $Q_e$  et la concentration de composé restant en solution  $C_e$ . Cette équation est aisément linéarisable.

$$Q_e = K_f C_e^n$$

$$\log Q_e = \log K_f + n \log C_e$$

Où  $K_f$  (L/kg) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes ( $n < 1$ ).

Le graphe décrivant  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_e$  donne une droite de pente  $n$ , dont l'ordonnée à l'origine est  $\log K_f$ . Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre  $n$  de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple charbon/polluant : pour  $n > 1$ , l'adsorption est quantitativement plus importante et pour  $n < 1$  elle est plus faible.

### 1.7.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e)$$

$q_e$  : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g),

$C_e$ : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

$R$  : constante universelle des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),

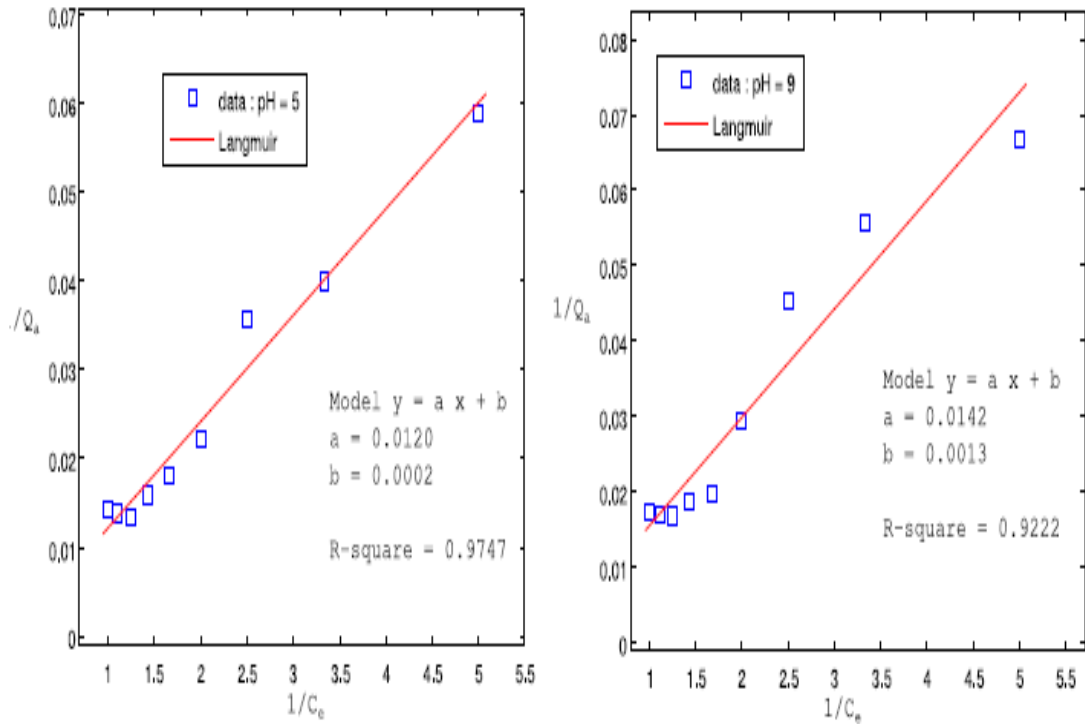
$T$  : température absolue (K),

$b_T$  : variation de l'énergie d'adsorption ( $J \cdot mol^{-1} \cdot g \cdot mg^{-1}$ ),

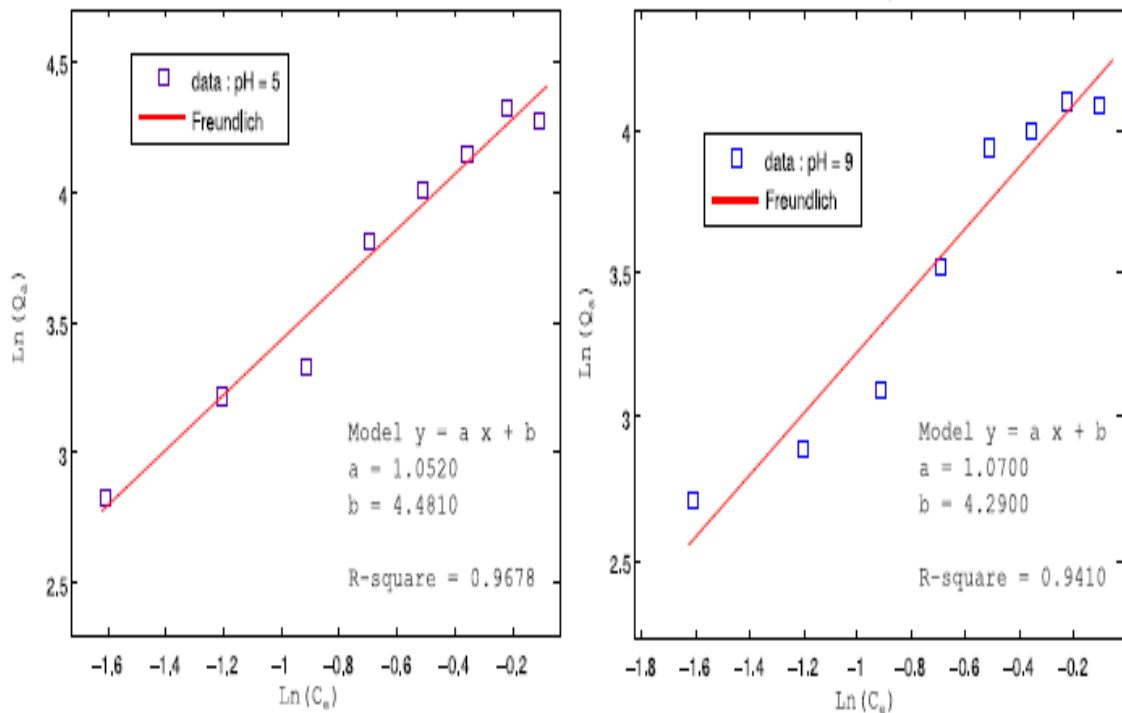
$K_T$  : constante d'équilibre ( $L \cdot mg^{-1}$ ) [205].

Les modèles linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin sont représentés sur les Figures 10, 11 et 12.

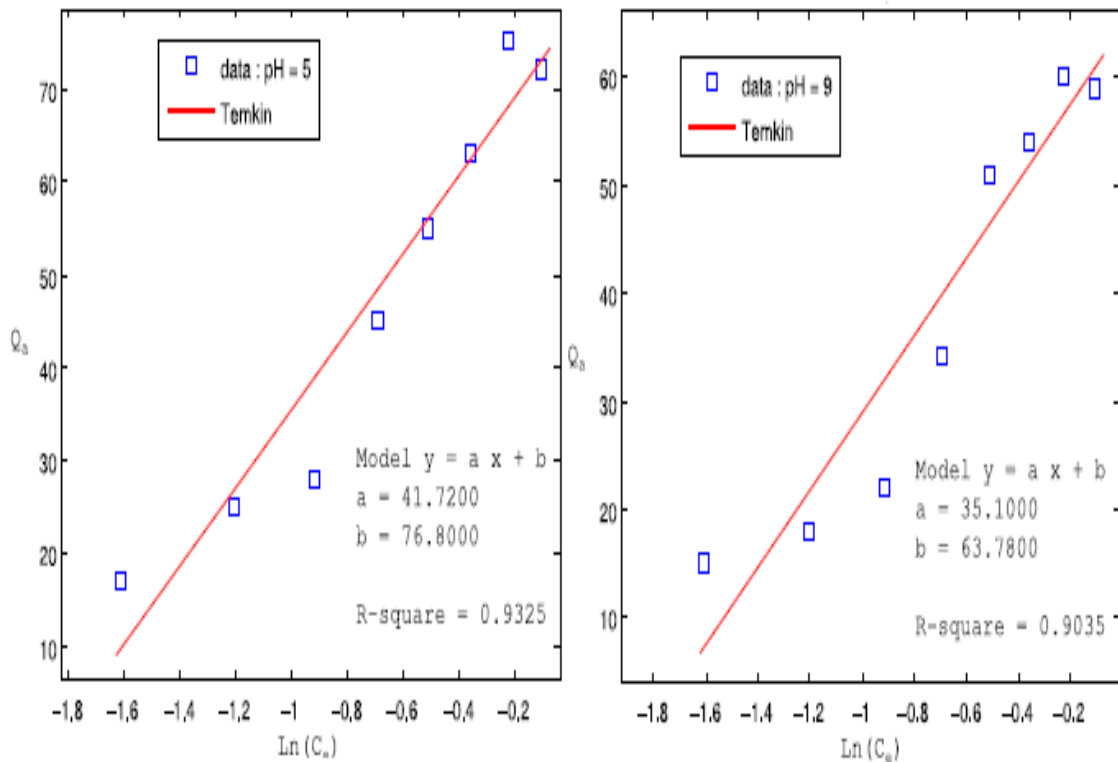
Dans l'ensemble, nous constatons que les modèles linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin sont des modèles crédibles qui décrivent mieux nos résultats expérimentaux, avec valeurs de  $R^2$  très proches ( $R^2 = 0,9747$  pour Langmuir,  $R^2 = 0,9678$  pour Freundlich et  $R^2 = 0,9325$  pour Temkin).



**Figure 10 .Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir**



**Figure 11 .Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich**



**Figure 12.** Modélisation linéaire par le modèle de Temkin.

## 1.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

### 1.8.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren:

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$

Où :

$k_1$ : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption en (min<sup>-1</sup>).

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

$q_t$ : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales  $q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

On trace  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $k_1$  et  $q_e$ .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

### 1.8.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante:

$$dq_t/dt=k_2(q_e-q_t)^2$$

Après intégration on obtient :

$$q_t = (k_2 q_e^2 t / k_2 q_e^2 t + 1)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$t/q_t = 1 / k_2 q_e^2 + 1 / q_e \cdot t$$

$h = k_2 q_e^2$  est la vitesse initiale d'adsorption en (mg / g min).

On trace  $t/q_t = f(t)$ , on obtient une droite qui donne  $k_2$  et  $q_e$ .

### 1.8.3. Le modèle de diffusion intraparticule

Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux : i) transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe), ii) pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticule, dans les pores), iii) adsorption de la molécule sur la surface interne de pore.

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption de l'acide oléique, on utilise l'équation de Weber et Morris:

$$q_t = k_i t^{1/2} + c$$

$q_t$  : c'est la quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g),  $c$  : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de  $c$  donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante,  $K_i$  : la constante de diffusion intraparticule (mg/g min<sup>1/2</sup>).

Si on trace  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  on peut déterminer la constante  $k_i$  et l'épaisseur de la couche limite  $C$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 13.

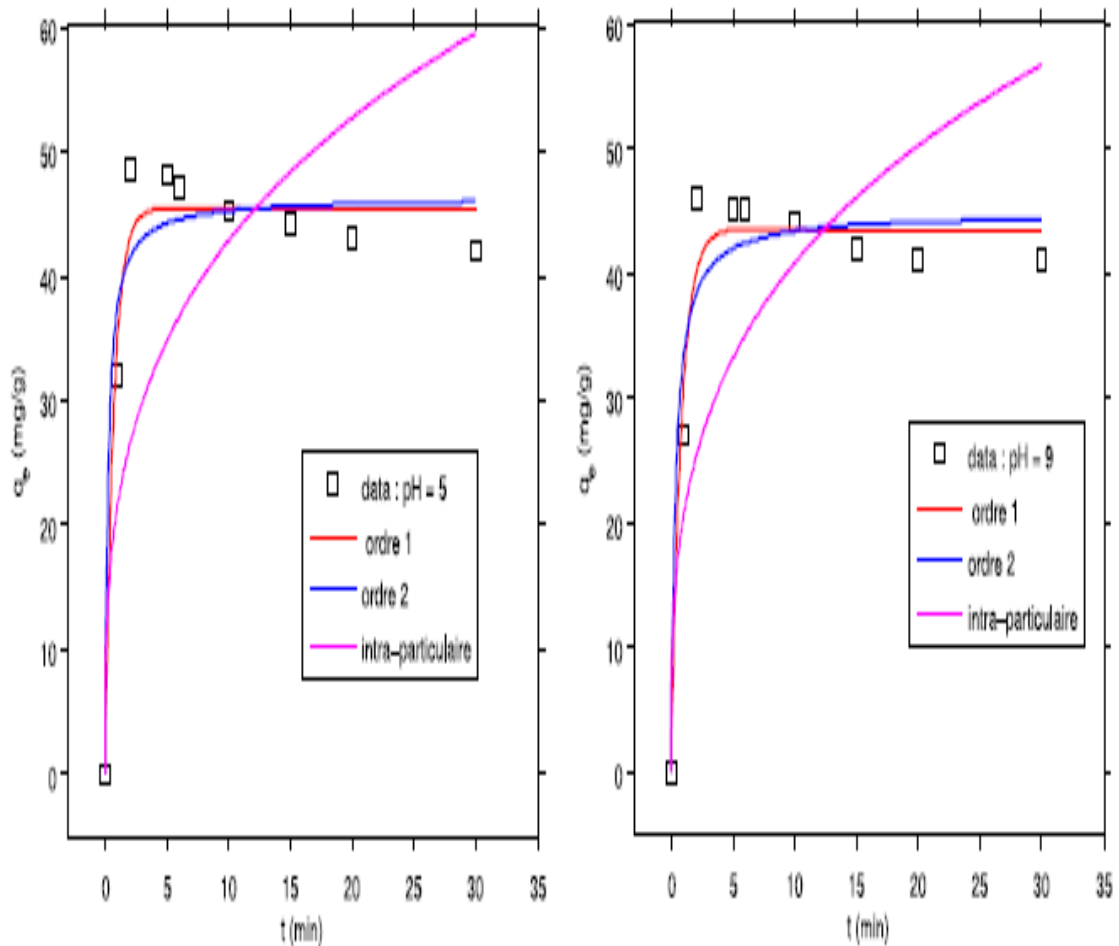
On remarque que le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre avec un facteur  $R^2 = 0.998$  pour toutes les concentrations, on peut en déduire donc que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption. Ceci revient à l'augmentation de la

compétition sur les sites d'adsorption par contre la compétition diminue sur les sites actifs de l'adsorbant pour les faibles concentrations.

D'après la figure 13, on remarque qu'il y a deux étapes différentes. La première partie de la courbe et qui est la première étape représente la diffusion des molécules dans le solide. Généralement, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction.

Si la diffusion intraparticulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. C'est le cas là que nous observons sur la figure 13 alors on peut dire que la diffusion intraparticulaire est le mécanisme déterminant l'adsorption.



**Figure 13.** Résultats des modèles de PPO, PSO non linéaire et la diffusion intraparticule de cinétique de l'adsorption de l'acide oléique sur la calcite.

## 2. Approche à l'étude des huiles végétales comme collecteurs anioniques : Etude comparative du pouvoir de collecte entre l'huile d'olive, l'huile de lin et l'acide oléique

### 2.1. Introduction

Les expériences de flottation utilisant les acides stéarique, oléique, linoléique, linoléinique, ricinoléique et des produits naturellement riches en ces acides en tant que collecteurs de calcite sont décrites. Les résultats confirment la validité de la règle de Hukki et Vartiainen concernant la collecte et le pouvoir d'insaturation des acides C<sub>18</sub>. Les raisons de cette relation sont discutées et une relation étroite entre la dépression des minéraux et la concentration micellaire critique est signalée [206].

Il est reconnu depuis longtemps que les acides gras insaturés sont en général les meilleurs collecteurs pour flottation que leurs homologues saturés. Des enquêtes récentes ont porté sur les acides oléique, linoléique, linoléinique et l'acide substitué ricinoléique. À partir de l'étude des propriétés de collecte de l'acide palmitique, oléique, linoléique et linoléinique sur ilménite, le rutile, l'hématite et de la magnétite, Sun, Snow, et Purcel ont étudié les propriétés d'acides gras insaturés comme collecteurs pour minerais de phosphate et ont conclu que le pouvoir de collecte augmente avec l'insaturation croissante de la chaîne hydrocarbonée [207].

Les travaux de Sun étudiant le pouvoir de collecte des acides gras de C<sub>18</sub> sur 37 minéraux ont montré que le PC (pouvoir de collecte) de ces acides augmente selon l'ordre :

Acide stéarique  oléique  linoléique  linoléinique.

L'enquête la plus complète sur l'influence de l'insaturation de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de collecte des acides gras est celle de Kivalo et Lehm et svaara qui ont utilisé l'acide linoléinique d'une pureté supérieure à celle de Hukki et Vartiainen, a montré que cet acide avait le pouvoir de collecte supérieur à celui de l'acide oléique et l'acide linoléique en tant que collecteur de la magnétite. Ils ont également constaté que l'acide ricinoléique était un collecteur plus efficace pour ce minéral que les autres acides. Une observation particulièrement évidente à des concentrations élevées de collection. Cherchant à expliquer la supériorité des acides insaturés, ces auteurs ont estimé les effets de la concentration micellaire critique, une activité superficielle, l'hydrolyse et la section transversale de la chaîne hydrocarbonée par rapport au cas d'insaturation. On a conclu que les diminutions d'activité de surface et les

augmentations de concentration micellaire critique dans le cas des acides insaturés augmente. Compte tenu de la supériorité des acides insaturés comme collecteurs pour de nombreux minéraux, l'attention a été orientée vers l'utilisation de matériaux d'acides gras tels que les huiles brutes et des huiles de graines de lin hautes qui contiennent des quantités importantes de ces acides [208].

Notre étude décrit le travail d'essai pour déterminer l'effet d'insaturation de la chaîne hydrocarbonée sur les propriétés de collecte des acides gras sur la calcite, et comprend des travaux d'essai comparables avec des produits naturels riches en acides insaturés.

## **2.2. Caractérisation de l'huile d'olive et l'huile de lin par spectroscopie IRTF**

L'huile d'olive utilisée lors de notre travail provient d'une huilerie moderne située à BISKRA (*EL MAASRA EL BISKRIA*). C'est une huile extraite par pression à froid dont les olives triturés sont de la variété *Chamlal*.

Les bandes observables dans la région 2930 à 2800  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Deux bandes intenses à 2930 et 2853  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables respectivement aux vibrations d'élongations asymétrique et symétrique du groupe  $\text{CH}_2$ . Dans la région des basses fréquences, seule la vibration de déformation du groupe  $\text{CH}_2$  est observable. Les bandes à 1443 et 1379  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations de déformation de cisaillement en dehors du plan. La bande clairement observable dans cette région se situe à 1165  $\text{cm}^{-1}$ , cette bande est attribuable à la vibration d'élongation du groupe C-O des esters.

Une bande d'intensité moyenne est observable vers 718  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable à la vibration d'élongation "*cis*" du groupe C=C-H.

La bande la plus intense du spectre est observable vers 1737  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuable à la vibration d'élongation du groupe C=O, caractéristique des esters. L'intensité de ce pic est inversement proportionnelle au nombre d'atomes de carbone (longueur de la chaîne carbonée) (Figure14).

Le spectre IRTF de l'huile de lin présente un pic d'intensité moyenne à 713  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la bande des doubles liaisons en configuration *cis* (Z). En revanche, le spectre ne montre pas de pic caractéristique des CH des doubles liaisons en configuration *trans* (E) à 970  $\text{cm}^{-1}$ . Par conséquent, toutes les doubles liaisons de l'huile de lin vierge sont en configuration *cis*. Aussi, le spectre montre nettement la bande très intense à 1742  $\text{cm}^{-1}$  indiquant l'existence du lien C = O des esters (Figure15).

Les deux spectres montrent nettement une bande à  $3462\text{ cm}^{-1}$  attribuée sans doute au lien OH des acides gras non libres rentrants dans la formation des deux huiles.

On peut remarquer facilement que la seule différence entre les deux huiles demeure dans la concentration en matière de la double liaison configuration cis. Cela est du à la différence d'acidité traduite par le pourcentage en acide oléique où les mesures ont donné **55%** pour l'huile d'olive alors qu'un pourcentage de **15%** est attribué à l'huile de lin. Ce résultat indique aussi que la majeure partie de l'huile de lin est constituée d'acides à deux insaturations et à trois insaturations

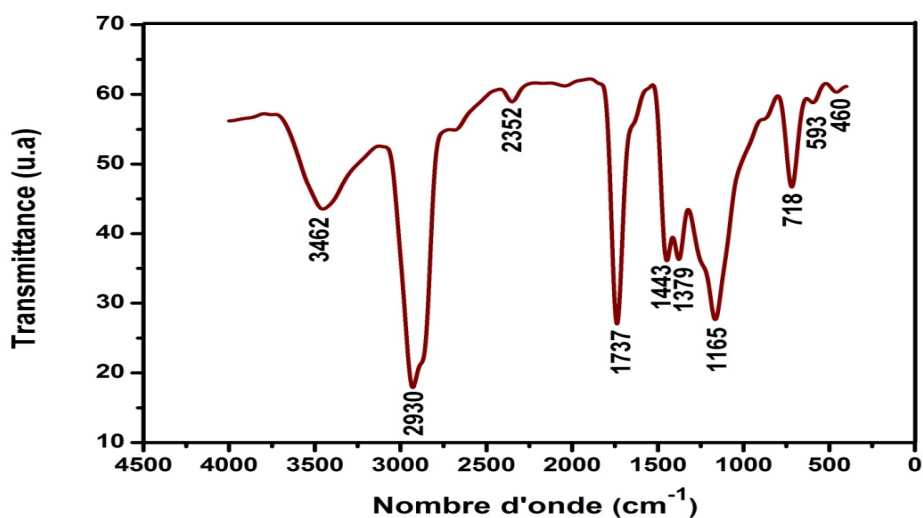


Figure 14. Spectre IRTF de l'huile d'olive.

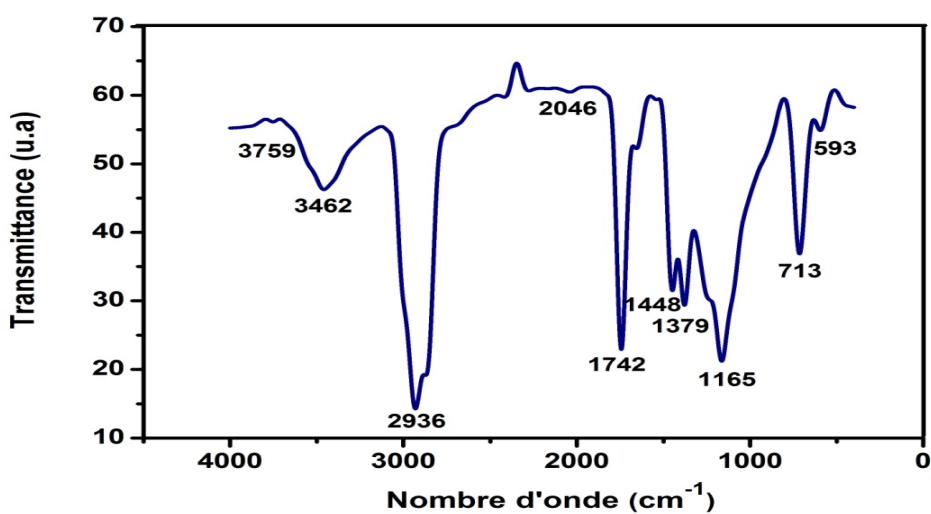
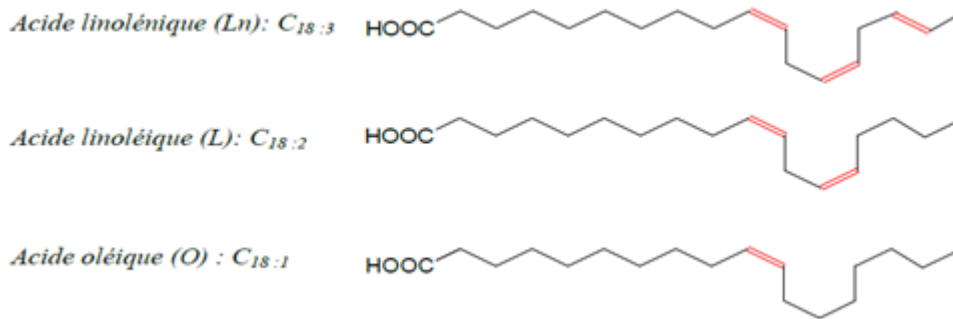


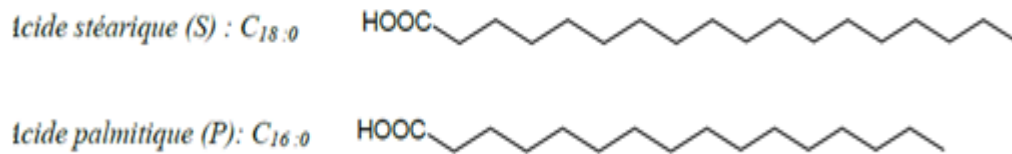
Figure 15. Spectre IRTF de l'huile de lin.

Alors, les triglycérides de l'huile de lin ainsi l'huile d'olive sont composés de cinq acides gras :

1- trois insaturés



2- deux saturés

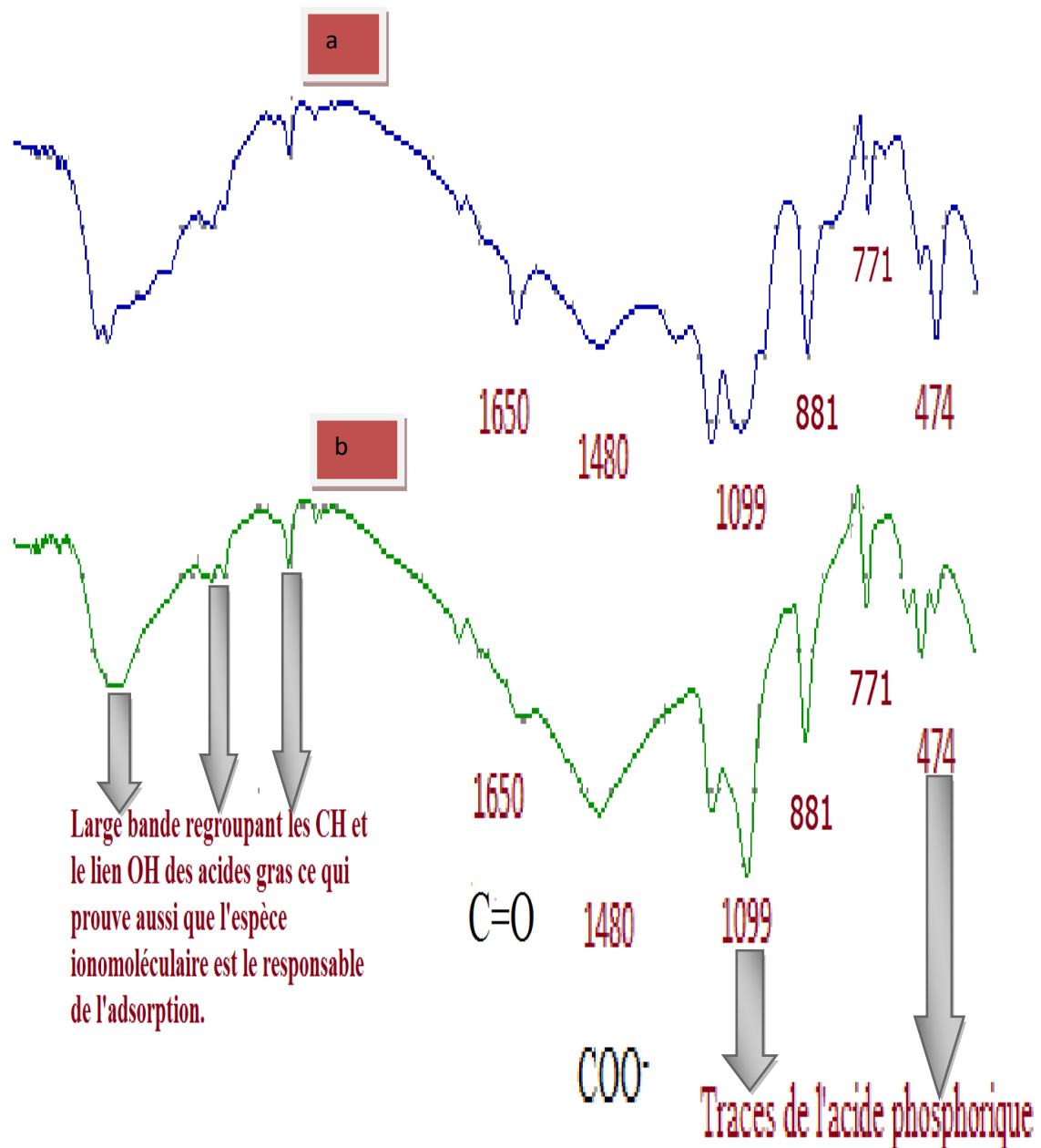


### 2.3. Adsorption de l'huile de lin et l'huile d'olive sur la calcite par spectroscopie IR

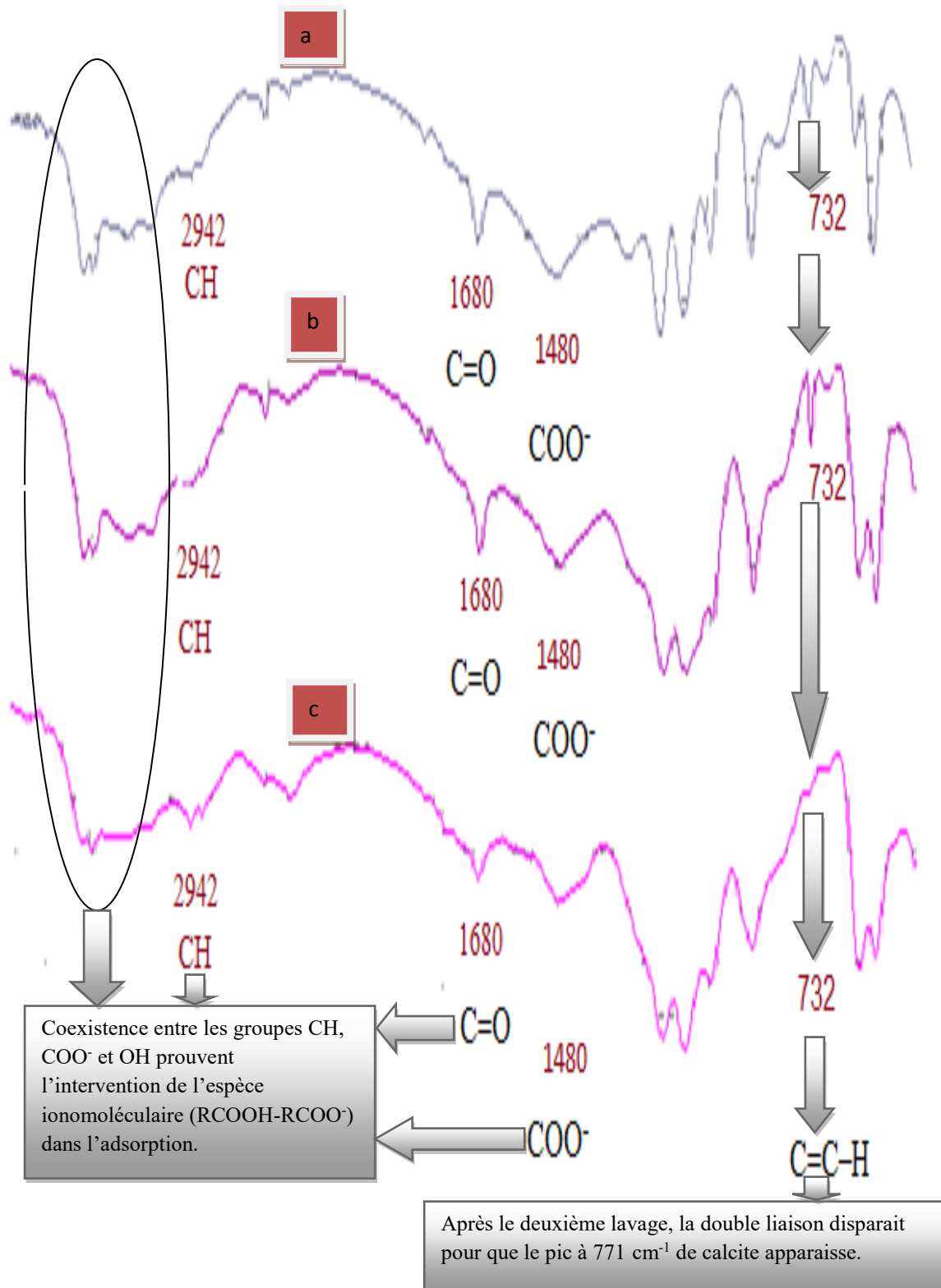
Le diagnostic par spectroscopie IR du spectre de calcite traitée par l'huile de lin présente les pics  $474\text{ cm}^{-1}$  et  $1099\text{ cm}^{-1}$  attribués à l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les pics pointés à  $2925\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic se trouvant aux alentours de  $2500\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux CH et sont associés à la bande OH. Le pic situé à  $1650\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic situés à  $1480\text{ cm}^{-1}$  caractérisent respectivement le groupe carbonyle et l'anion  $\text{COO}^-$ . Après lavage par l'eau chaude pendant 2 minutes, on constate que les pics situés à  $1650\text{ cm}^{-1}$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  commencent à disparaître tout en perdant leurs intensités d'une façon progressive. Aucune trace de la double liaison (Figure16).

Le diagnostic par spectroscopie IR présente les pics  $474\text{ cm}^{-1}$  et  $1099\text{ cm}^{-1}$  attribués à l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les pics pointés à  $2942\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic se trouvant aux alentours de  $2300\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués aux CH de l'huile d'olive. Le pic intense situé à  $1650\text{ cm}^{-1}$  ainsi que le pic situé vers  $1480\text{ cm}^{-1}$  caractérisent respectivement le groupe carbonyle et l'anion  $\text{COO}^-$ . Le spectre montre bien un pic moyennement intense vers  $720\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué, sans doute, à la double liaison C=C des acides gras constituant l'huile d'olive. Après deux lavages par l'eau chaude, rien ne change ; on constate que les pics situés à  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la forme

ionique ainsi le pic de la double liaison C=C restent inchangés. Après le troisième lavage par l'eau chaude, les pics situés au dessus commencent à disparaître tout en perdant leurs intensités d'une façon progressive. On peut remarquer facilement que le pic caractérisant les carbonates de  $771\text{ cm}^{-1}$  commence à apparaître ce qui appuie notre hypothèse sur la nature du pic  $732\text{ cm}^{-1}$ . Donc, on peut conclure que la réactivité de la double liaison C=C est mise en jeu (Figure17).



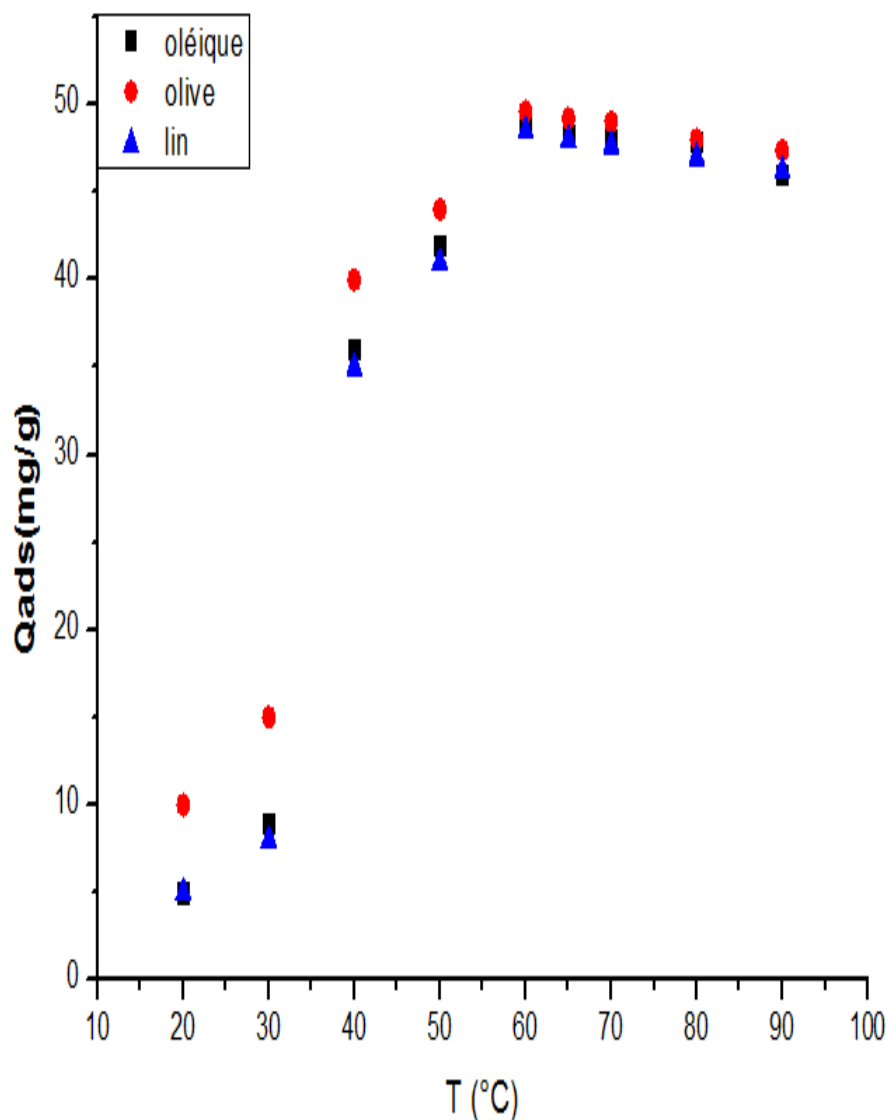
**Figure 16.** a - Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile de lin ( $C= 500\text{mg/l}$ ,  $\text{PH}= 4.8$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ). b- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile de lin après premier lavage ( $\text{P}^{\text{H}}= 4.8$ ,  $t=2\text{ min}$ ,  $T= 60^\circ\text{C}$ )



**Figure 17.** a- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile d'olive (C= 500mg/l, pH= 4.8, T=60°C, 80°C). b- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile d'olive après premier lavage (pH= 4.8, t=2 min, T= 60°C). c- Spectre IRTF de la calcite traitée par l'huile d'olive après deuxième lavage (pH= 4.8, T=60°C, t=2 min)

#### 2.4. Etude comparative de l'adsorption sur la surface minérale de calcite

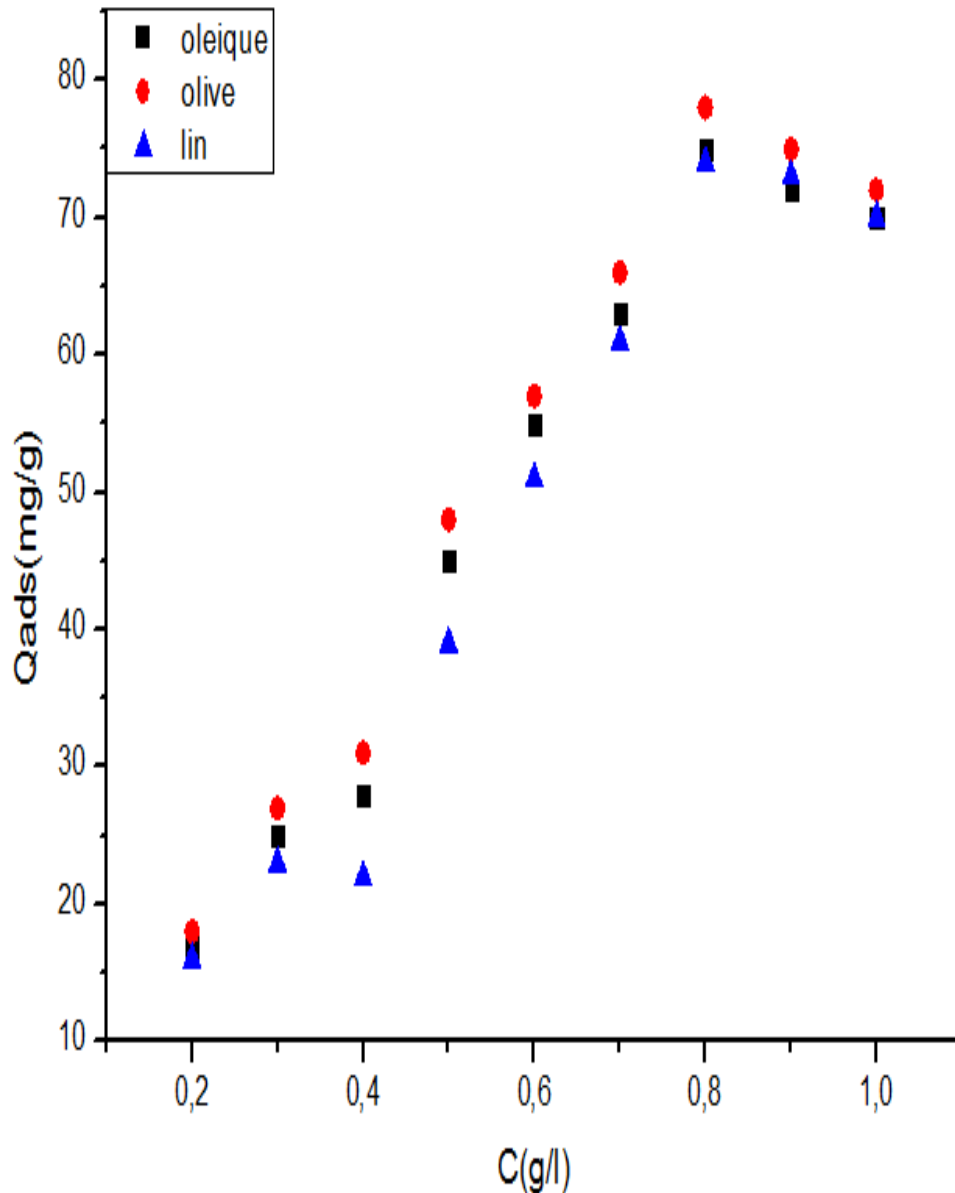
La figure 18 montre la quantité adsorbée sur de la calcite. Cette étude a été effectuée à une concentration de 0,5g/l. La gamme de températures considérées était entre 30 et 80°C. A la concentration de 0,5g/l, la quantité adsorbée sur calcite augmente progressivement à mesure que la température augmente de 30 à 35°C. La température optimale de l'adsorption sur calcite était observée à 60 ° C. Au-delà de cette température il y avait une petite diminution jusqu'à 80°C suivie d'une désorption quand la température augmente.



**Figure 18.** Influence de température sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite.

(C= 0, 5g/l, pH = 5, t= 2min.)

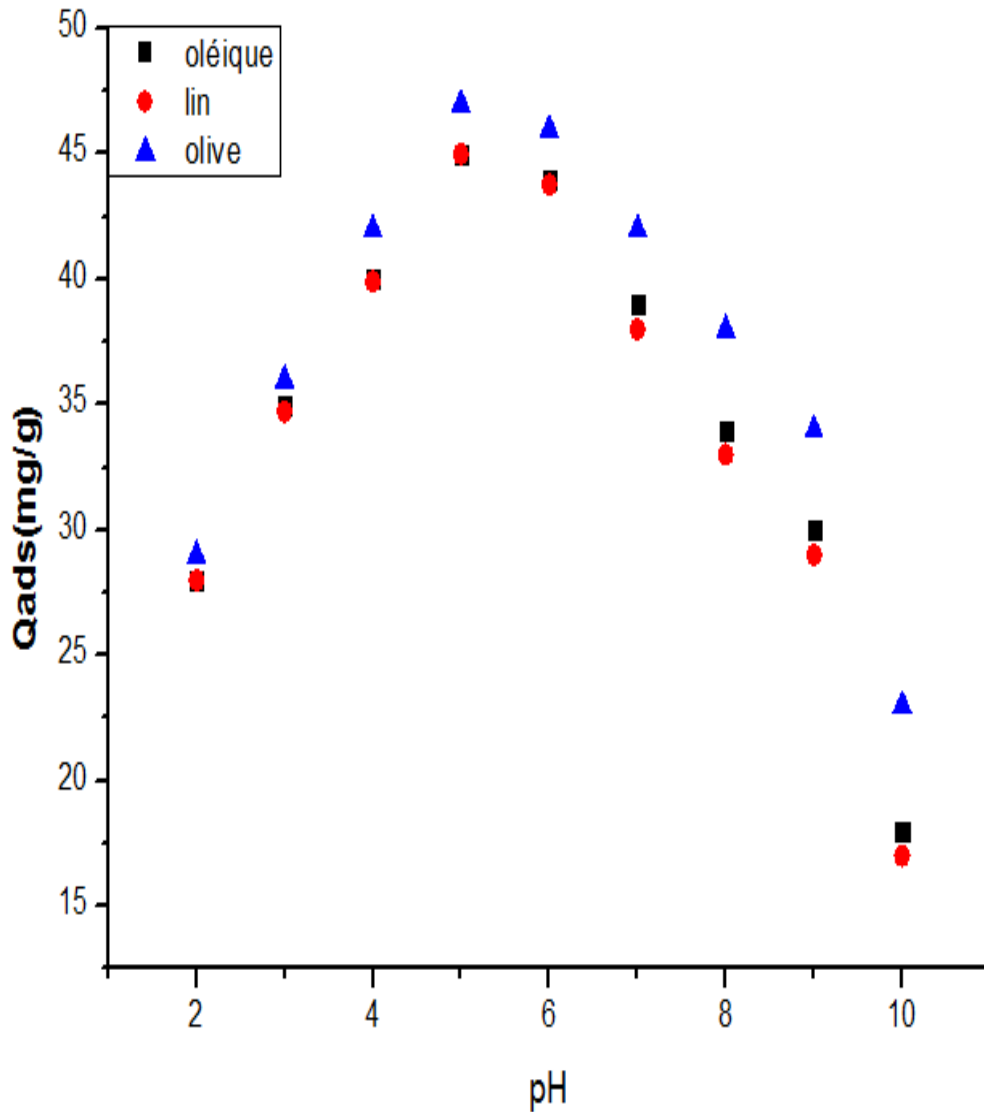
La figure 19 montre que l'adsorption sur calcite augmente à mesure que la concentration initiale augmente à pH 5. A faible pH 5, l'adsorption sur calcite augmente et devient maximale à la concentration de 0,8g/l. Au-delà de ce maximum, l'adsorption diminue rapidement à mesure que la concentration augmente.



**Figure 19.** Influence de concentration initiale sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (T=60°C, pH = 5, t= 2min.)

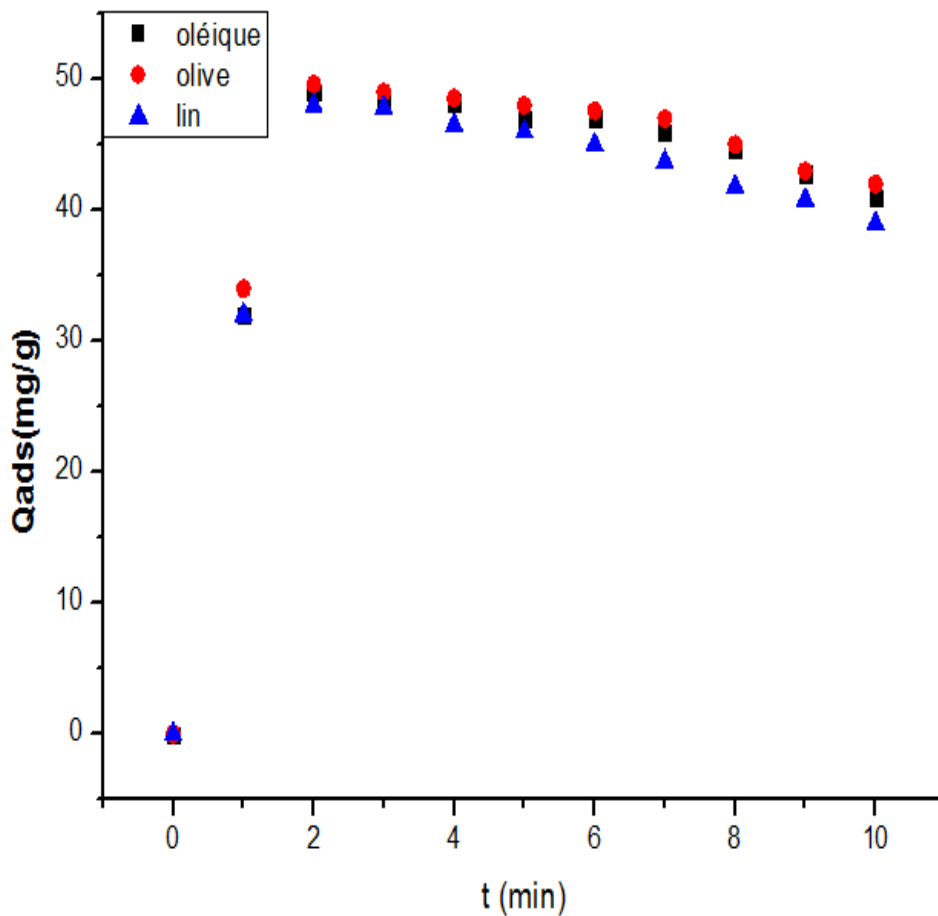
L'adsorption sur la calcite dépend du pH. Les données présentées dans la figure 20 illustrent l'effet du pH à différents niveaux. A faible pH, l'adsorption sur calcite

augmente et devient maximale. Au-delà de ce maximum, l'adsorption diminue rapidement à mesure que la concentration augmente.



**Figure 20.** Influence du pH sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite. (T=60°C, t =2min, C= 0, 5g/l.)

L'effet du temps de contact sur l'adsorption sur la surface de calcite est représenté sur la figure 21. Le taux d'adsorption de sur calcite augmente initialement avec le temps. Au terme des 2 premières minutes, la quantité adsorbée sur calcite pour une concentration initiale de 0,5g/l était presque de 90 %. L'adsorption optimale a été créée au sein de 2 min. Après ce temps, la quantité optimale adsorbée sur la calcite diminue. Ceci indique que la surface de calcite a été saturée, donc au-delà de 2 min la désorption sur la surface de calcite se produit.



**Figure 21.** Influence de temps de contact sur l'adsorption sur la surface minérale de calcite ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $C= 0, 5\text{g/l}$ ).

### 2.5. Interprétation et discussion des résultats obtenus

Les résultats des tests de flottation à l'aide de l'acide oléique, l'huile de lin et l'huile d'olive montrent que cette dernière a le plus grand pouvoir de collecte. On peut conclure facilement que l'augmentation ordonnée dans les pouvoirs de collecte des acides gras en  $\text{C}_{18}$  est due à l'oxydabilité des doubles liaisons. Les doubles liaisons de l'acide linoléique peuvent subir une oxydation à la suite d'aération dans la cellule de flottation et l'oxydation peut être la raison de l'acide linoléique et linoléique apparaissant inférieure à ou du moins pour les résultats anormaux qui ont été rapportés par Gaudin et Cole. Il ressort, ici, que les propriétés de collecte de l'acide oléique, linoléique et linoléique, ne suivent pas la règle d'origine de Hukki et Vartiainen. Donc, on peut conclure que l'huile d'olive est privilégiée grâce à sa propriété de non oxydation des doubles liaisons. Cette propriété est due à l'existence des anti oxydants ainsi que sa qualité de non siccativité.

Pour mieux comprendre cette différence, on recourt à déterminer l'indice d'iode ainsi que la teneur en polyphénols.

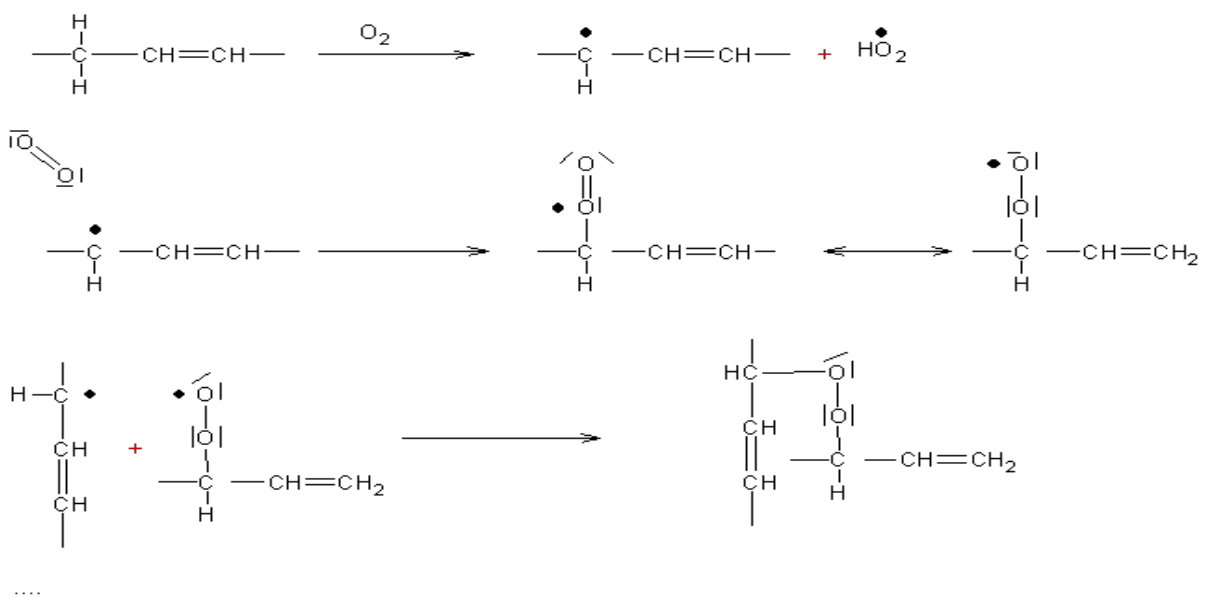
### 2.5.1. Indice d'iode et l'oxydation des doubles liaisons

Le tableau 1 réunit les valeurs de l'indice d'iode théorique et calculé.

**Tableau 1.** Valeurs théorique et calculée de l'indice d'iode

	Indice d'iode théorique	Indice d'iode calculé
Huile d'olive	92-98	93.87
Acide oléique	90	91
Huile de lin	170 – 204	198

On remarque bien que l'indice d'iode de l'huile de lin est plus grand que celui de l'huile d'olive. Cet indice renseigne sur le nombre de doubles liaisons ce qui indique que l'huile de lin est siccative alors que l'huile d'olive est non siccative. Si on sait que la siccativité est le phénomène d'oxydation des insaturations des acides gras contenus dans des liants tels les huiles en présence du dioxygène de l'air, des hydroperoxydes sont formés et des liaisons covalentes s'établissent entre les chaînes d'acide gras. Le mécanisme est assez complexe et fait intervenir le dioxygène de l'air qui crée un radical  $\cdot\text{C}$  en "arrachant" un atome d'hydrogène à un carbone en  $\alpha$  d'une double liaison  $\text{C}=\text{C}$  ; par fixation d'une molécule d'oxygène sur ce radical on obtient un autre radical  $-\text{O}-\text{O}\cdot$  qui va se fixer sur le radical  $\cdot\text{C}$  d'une autre molécule d'huile "activée". Des liens se créent ainsi entre les molécules et un film solide naît de cette réticulation, on dit que l'huile "sèche" (Figure 22).



**Figure 22.** Mécanisme de formation des peroxydes

Plus une huile contient de doubles liaisons et plus dans un temps donné il se forme de liaisons donc plus vite a lieu la réticulation c'est à dire le séchage.

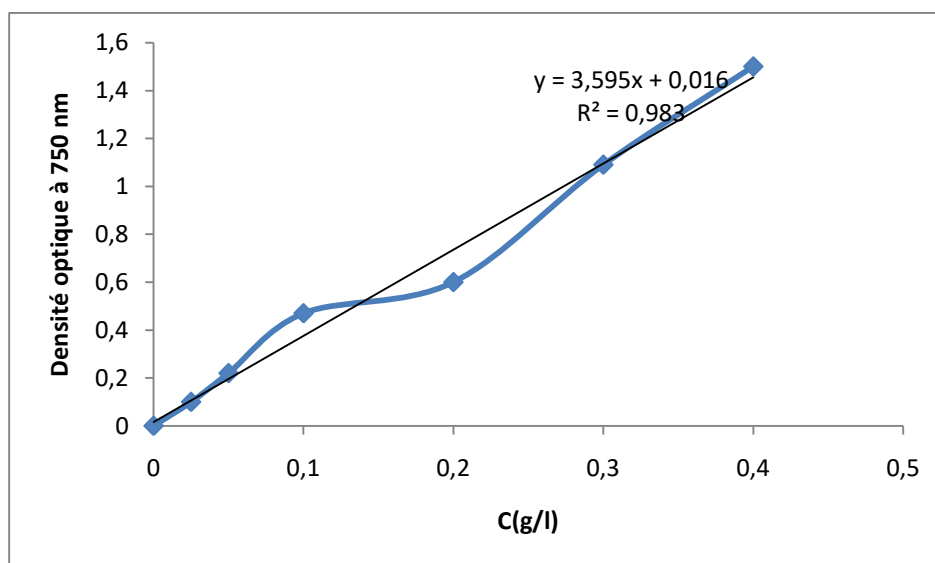
Ce résultat montre pourquoi le pouvoir d'adsorption de l'huile de lin est faible par rapport à celui de l'acide oléique et l'huile d'olive : On peut plus l'huile est siccative plus l'adsorption est moins forte.

En revenant sur les spectres d'adsorption des trois collecteurs, on remarque bien le glissement du pic renvoyant au groupe C=O vers des valeurs plus petites par rapport aux valeurs avant adsorption selon l'ordre :

Acide oléique (de 1710 à 1675  $\text{cm}^{-1}$ ) puis l'huile d'olive (de 1737 à 1680  $\text{cm}^{-1}$ ) et enfin l'huile de lin (de 1740 à 1650  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 2.5.2. L'effet des antioxydants

La figure 23 représente la courbe d'étalonnage de l'acide gallique permettant ensuite de valoriser la quantité des polyphénols entrants dans la composition des deux huiles en question.



**Figure 23.** Courbe d'étalonnage de l'acide gallique

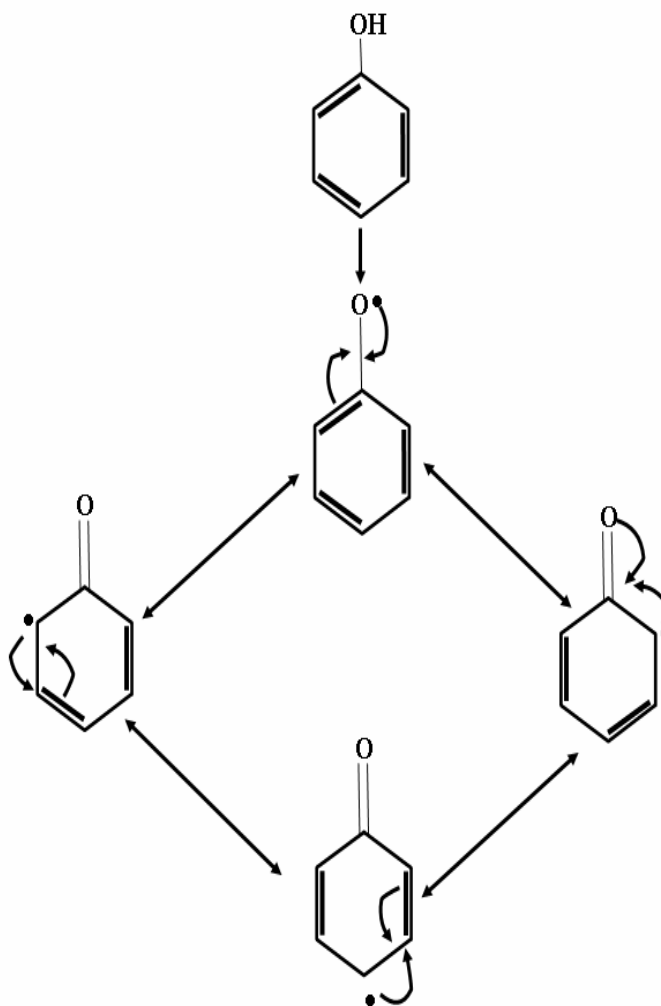
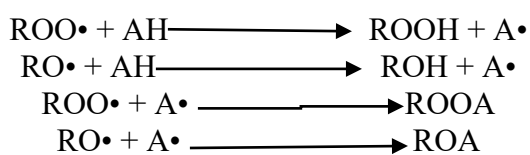
Le tableau 2 représente la teneur en composés phénoliques de l'huile d'olive et l'huile de lin.

**Tableau 2.** Teneur en composés phénoliques (mg/kg)

	théorique	calculé
Huile d'olive	70-100	72
Acide oléique	/	/
Huile de lin	60-90	66

Un antioxydant peut être défini comme "toute substance capable de retarder ou de ralentir le rancissement, la décoloration ou l'apparition de saveurs indésirables dues à l'oxydation". Ainsi, l'antioxydant peut augmenter la durée de vie d'un aliment, réduire les pertes en vitamines ou en acides gras essentiels, et permettre de diversifier les sources de matières grasses utilisables [210].

De nombreux phénols font partie des antioxydants primaires (Figure 24), réagissant avec des radicaux lipidiques, en les convertissant en des produits thermodynamiquement plus stables. Des composés tels le butylhydroxytoluène (BHT), le butylhydroxyanisole (BHA), les acides phénols, etc., suivent le mécanisme des antioxydants primaires [208] :



**Figure 24.** Activité antioxydante des composés phénoliques

Les antioxydants les plus efficaces sont ceux qui ont les énergies de liaisons les plus faibles au niveau du groupe donneur d'hydrogène.

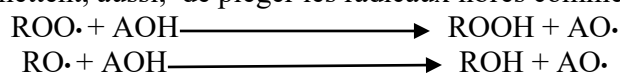
L'efficacité des antioxydants phénoliques est due en particulier à la stabilisation des radicaux phénoxyliques par la délocalisation des électrons autour du cycle aromatique. L'efficacité d'un composé phénolique dépend également du nombre de fonction OH à hydrogène labile (Tableau 3).

**Tableau 3.** Effet de l'addition d'un groupement méthoxy ou hydroxyle sur l'activité antioxydante des acidesphénols [211].

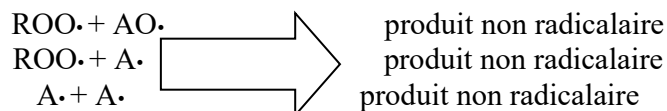
Acide phénolique	Activité antioxydante* (rapport à celle de BHT (ButylHydroxyToluène))
<i>p</i> - coumarique (sans OCH <sub>3</sub> )	0,17
fêrulique (1 OCH <sub>3</sub> )	0,34
sinapique (2 OCH <sub>3</sub> )	0,59
<i>p</i> - hydroxybenzoïque (1 OH)	0,03
protocatéchique (2 OH)	1,67
caféique (2 OH)	2,88
gallique (3 OH)	2,73

\* mesurée vis-à-vis de l'acide linoléique soumis à des conditions fortement oxydantes (110 °C, oxygénation intensive), en milieu lipidique.

Les tocophérols permettent, aussi, de piéger les radicaux libres comme suit :



Réactions minoritaires :



Les tocophérols sont présents dans les huiles végétales en quantité non négligeable, sous leurs différentes formes isométriques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ; les formes  $\alpha$  et  $\gamma$  étant les plus fréquentes ( $\alpha$ -tocophérols 26-27 mg / 100 g d'huile de colza [212]). Les tocophérols sont des dérivés du 8-méthylchroman-6-ol, possédant une chaîne latérale de 3 unités terpènes saturées. Lorsque ces chaînes sont insaturées, il s'agit de tocotriénols.

Les tocophérols et certains dérivés possèdent des propriétés antioxydantes, c'est à dire la capacité à céder des atomes d'hydrogène à des radicaux libres afin de les stabiliser. A forte concentration (> à 4%) les tocophérols deviennent oxydants. En revanche, à des concentrations plus basses, ils contribuent à augmenter la stabilité vis-à-vis de l'oxydation, particulièrement pour des huiles à haute teneur en acide oléique [212]. Ce résultat est en parfaite concordance avec ce qu'on a obtenu si on sait que l'huile d'olive est plus riche que l'huile de lin en matière de teneur en acide oléique ce qui laisse à supposer que pour

mettre en valeur une huile comme étant un collecteur pour flottation des carbonates on doit choisir celle non siccative et en plus riche en antioxydants.

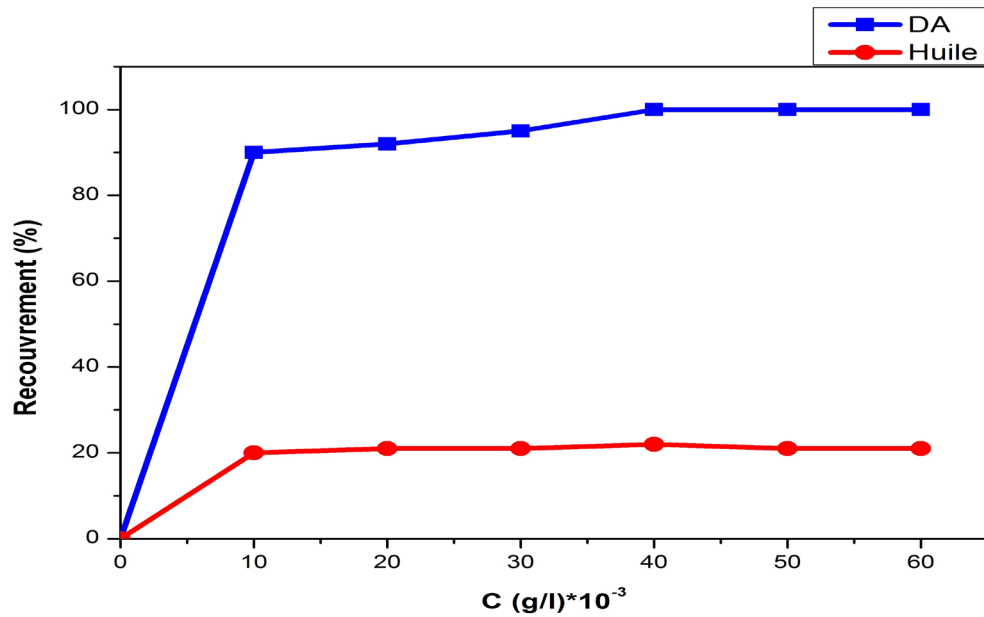
### **3. Effet de l'adsorption des collecteurs mixtes sur l'adsorption sur le quartz**

#### **3.1. Introduction**

Le comportement d'adsorption des mélanges d'agents tensioactifs solubles au niveau des interfaces et leur effet sur les propriétés interfaciales varie considérablement sur une large gamme de concentrations relatives. L'utilisation de mélanges de tensioactifs peut avoir un avantage synergique sur l'utilisation de tensioactif unique [213-215]. Bien que l'adsorption des tensioactifs simples à l'interface solide-liquide ait été étudiée à fond, très peu d'études existent sur l'adsorption des solutions de tensioactifs mixtes. Une capacité de flottation accrue peut aussi être obtenue par l'addition d'agents tensioactifs non ioniques au système des silicates-amine. La présence de molécules de tensioactifs non ioniques (en particulier l'alcool) diminue la répulsion électrostatique des cations chargés tels que dans la couche d'adsorption et conduit à la formation de hemimicelles sur la surface des silicates ce qui permet la création d'une couche d'adsorption très dense et l'élimination plus efficace du complexe de silicate avec une diminution générale de la dose de collecteur [215]. Ainsi, l'objectif de la présente enquête est de comprendre le mécanisme sous-jacent d'adsorption du mélange collecteur cationique et collecteur anionique sur le quartz.

#### **3.2. Etude du mécanisme de l'adsorption d'un collecteur cationique sur la surface de quartz**

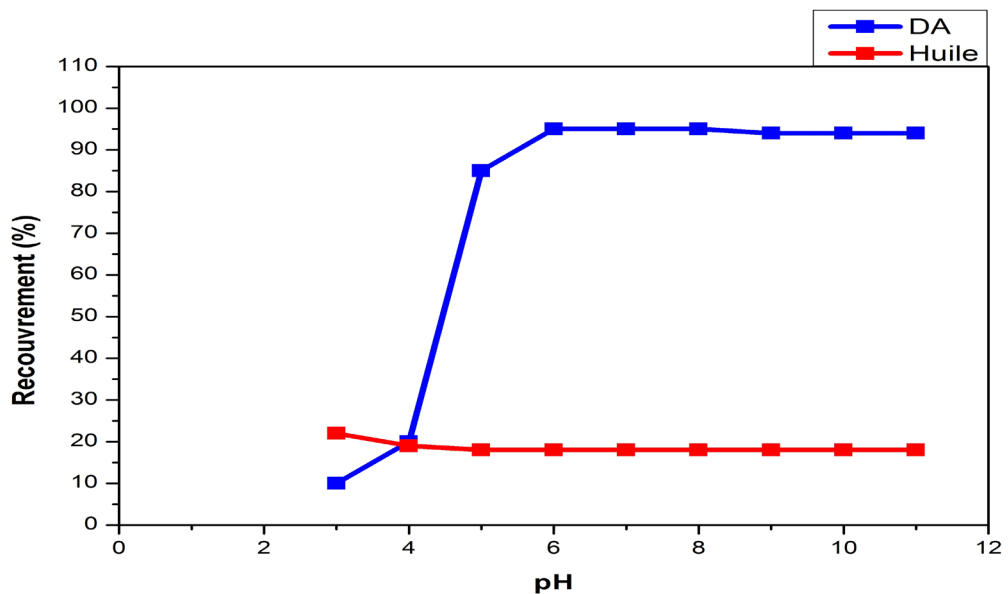
L'adsorption sur la surface minérale du quartz en fonction de la concentration de collecteur cationique et anionique à pH neutre est affichée sur la figure 25. La formation des héli-micelles pour le quartz avec le dodécylamine correspond à une valeur de  $10 \cdot 10^{-3} \text{g/l}$  ( $10 \times 10^{-5} \text{M}$ ) pour être exactement la même trouvée par Fuerstenau et al, Vidyadhar et al, [217-218]. Le recouvrement sur le quartz par le dodécylamine est près de 90% avec  $30 \cdot 10^{-3} \text{g/l}$  ( $30 \times 10^{-4} \text{M}$ ) et au-dessus duquel presque 100% de récupération est atteint. Toutefois, en cas de collecteurs anioniques dans l'intervalle de pH étudié, la récupération maximale d'environ 20% est atteinte, même à une concentration plus élevée ( $\geq 10^{-2} \text{g/l}$ ).



**Figure 25.** Cinétique de l'adsorption sur le quartz en fonction de concentration à pH neutre

L'adsorption sur le quartz en fonction du pH avec une amine cationique et l'huile d'olive anionique est représentée sur la figure 26.

A une concentration d'amine égale à  $10^{-3}$ g/l ( $10^{-5}$  M), l'augmentation rapide de la récupération de quartz commence à environ pH 5,8 et au-dessus duquel près de 90% de récupération est atteint dans toute la région de pH étudié. Cependant, avec le collecteur anionique, le recouvrement est non significatif sur toute la plage de pH étudiée.



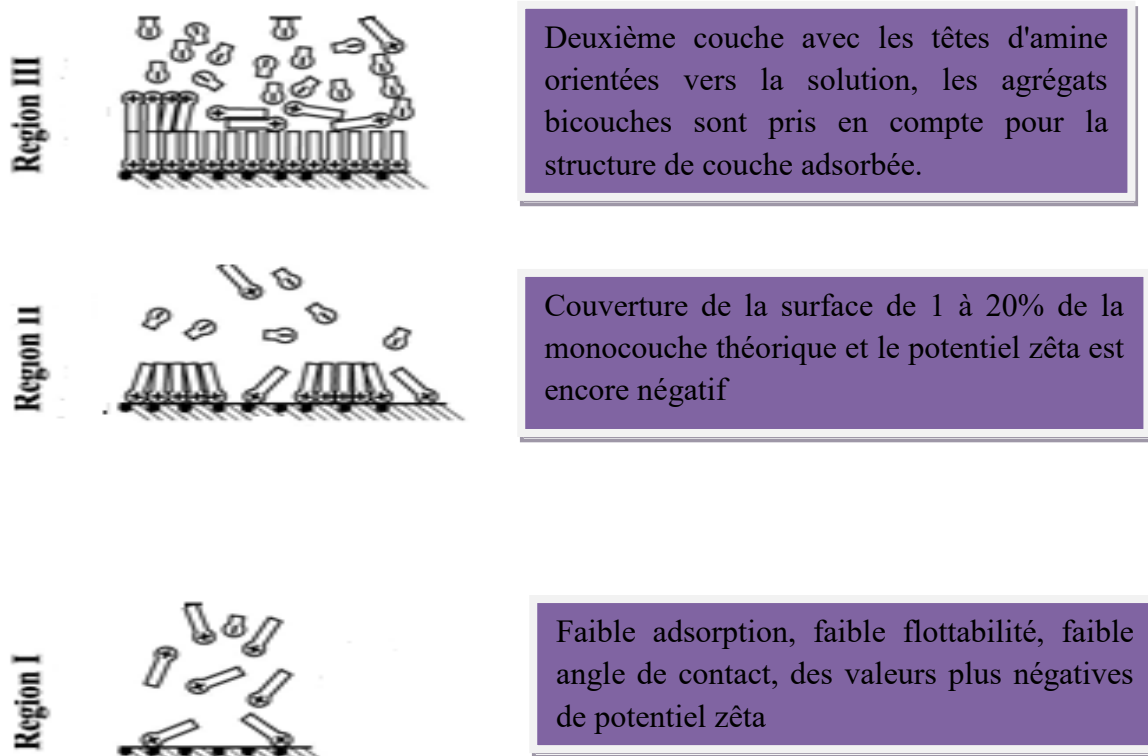
**Figure 26.** Cinétique de l'adsorption sur le quartz en fonction de pH ( $C=10^{-3}$ g/l)

### 3.3. Interprétation des résultats obtenus

La compréhension du mécanisme d'adsorption des alkylamines à longue chaîne et l'élucidation des propriétés des couches adsorbées est importante pour une variété d'applications industrielles. En particulier, les sels primaires d'alkylammonium à longue chaîne sont les collecteurs de flottation les plus couramment utilisés pour, l'enrichissement des silicates [216], en raison de leur solubilité relativement élevée. Ce problème a été étudié de manière approfondie par les mesures électrocinétiques, la force de surface, l'angle de contact et la récupération par flottation au cours des 60 dernières années [217]. A pH neutre et légèrement acide, les alkylamines (tensioactifs de type électrolyte faible) sont presque totalement ionisées (Pour le dodécylamine (DA)  $pK_a=10,6$  -  $pK_{sol} \leq 8,41$  [218]) alors que la surface du silicate est chargée négativement. Dans ces conditions et à une très faible concentration de dodécylamine (région I de la figure 27), le système est caractérisé par une faible adsorption du tensioactif, une faible flottabilité, un faible angle de contact, et pratiquement constant, voire décroissant à des valeurs plus négatives de potentiel zêta. On a trouvé [216-218] que les ions amine adsorbés sont plus éloignés (plus de  $1,34 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ) par rapport à la monocouche théorique à blocs rapprochés (environ  $0,25 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ) et que la surface d'adsorption est proportionnelle à la longueur de chaîne hydrocarbonée. A partir d'une certaine concentration d'amine (région II de la figure 27), les caractéristiques d'adsorption du système amine-minéral augmentent fortement. A cette concentration critique, la couverture de la surface est de 1 à 20% (19% pour 1 DA sur le quartz [217]) de la monocouche théorique et le potentiel zêta est encore négatif, c'est-à-dire que la surface est essentiellement nue et qu'un nombre suffisant de sites négatifs sont encore disponibles. A des concentrations plus élevées (région III de la figure 27) et, dans des conditions neutres et légèrement alcalines, l'hydrophobicité diminue. La phase précipitée d'amine séparé, la deuxième couche avec les têtes d'amine orientées vers la solution, les agrégats bicouches ont été pris en compte pour la structure de couche adsorbée.

Une théorie largement employée pour l'interprétation des régularités ci-dessus est due à Gaudin et Fuerstenau et est connue sous le nom de modèle d'hémimicelle (HM) [219]. Elle postule que les cations aminés sont attirés électrostatiquement à la surface chargée de façon opposée mais ne peuvent pas facilement déplacer l'eau de la surface hydrophile. L'invariance du potentiel zêta dans la région I est expliquée par le

remplacement d'ions positifs (par exemple des protons) dans la couche externe de Stern par des cations aminés. La couche adsorbée formée de cette manière est sporadique et l'orientation des chaînes est chaotique, en raison de l'encombrement stérique entre les chaînes hydrocarbonées en interaction et de la répulsion électrostatique entre les groupes aminés chargés. Dans la région II, la concentration réelle d'amine près de la surface du quartz (en raison du gradient du potentiel électrostatique) devient supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) et un processus bidimensionnel (2D) similaire à la micellisation en vrac ordinaire (3D) se déroule. A savoir, la diminution de l'énergie libre due à l'élimination des chaînes hydrocarbonées de l'eau commence à neutraliser l'augmentation d'énergie due à la répulsion électrostatique entre les groupes de têtes chargées positivement. En conséquence, le surfactant s'accumule à la surface et son adsorption est améliorée. Cet agrégat 2D est appelé hémimicelle (c'est-à-dire la moitié d'une micelle) et la concentration critique est désignée sous le nom de concentration critique d'hémimicelle (CHC). Il est suggéré que dans une hémimicelle d'hydrocarbure, les queues sont orientées vers la solution tandis que les groupes de tête sont dirigés vers la surface. La corrélation entre la flottabilité minérale du silicate et la formation de molécules d'amine neutre dans la région du pH alcalin élucidée plus, [218] est confirmée par Laskowski et ses collègues [219] principalement par des études de potentiel zêta. Selon Laskowski, la forme moléculaire des précipités d'amines dans des solutions alcalines lorsque la limite de solubilité des amines est dépassée et forme une solution colloïdale typique. Ces espèces colloïdales sont caractérisées par un pH d'environ 10,6-11,0. Le potentiel zêta par rapport aux courbes de pH pour les minéraux et les bulles en présence d'amines dans la plage de pH où l'amine forme un précipité colloïdal s'est manifesté à celui du potentiel zêta du précipité. La région distincte de l'inversion de charge du quartz en présence de chlorhydrate de dodécylamine où le pH de l'inversion de charge dans les solutions basiques a lieu près de deux ordres moins de concentration en amine que dans des solutions acides, est montré pour coïncider avec la précipitation d'amine [219]. L'hypothèse valable est que les valeurs de potentiel zêta sur la plage de pH 10 à 12 sont exactement celles du précipité de dodécylamine lui-même. Ainsi, la précipitation des molécules neutres semble être bien établie pour le pH alcalin, au moins au niveau macroscopique, et l'adsorption des amines à la région du pH neutre a été expliquée principalement par le modèle HM.



**Figure 27.** Modèle d'adsorption de Fuerstenau [218]: schéma d'adsorption

Pour consolider notre étude on a eu recours à la spectroscopie IRTF pour étudier l'effet du pH basique sur l'adsorption de DA et l'huile d'olive.

D'abord on a du faire la caractérisation de quartz ainsi la dodécylamine.

Le spectre infrarouge de quartz, comme l'illustre la figure 28, est caractérisé par une bande intense pointée à  $1080\text{ cm}^{-1}$  due à l'oscillation de valence de la liaison Si-O. Le pic à  $771\text{ cm}^{-1}$  caractérise les oscillations de valence de la liaison O-Si-O alors que la bande fine située à  $468\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux oscillations asymétriques de la liaison O-Si-O.

Les bandes caractéristiques de chaînes alkyles pour le dodécylamine identifiés à 2950, 2925, et  $2850\text{ cm}^{-1}$  (pointées à  $2925\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées, respectivement, à l'étirement asymétrique de vibrations du groupe  $\text{CH}_3$  et le radical  $\text{CH}_2$  et de manière symétrique du radical  $\text{CH}_2$ . La région entre  $3345$  et  $2168\text{ cm}^{-1}$  est dite bande d'ammonium (Ammonium band) où on peut distinguer la forme protonée d'amine. Les vibrations d'élongation de  $\text{CH}_3$  et le radical  $\text{CH}_2$  ont lieu entre  $1484$  and  $1328\text{ cm}^{-1}$  (Figure 29).

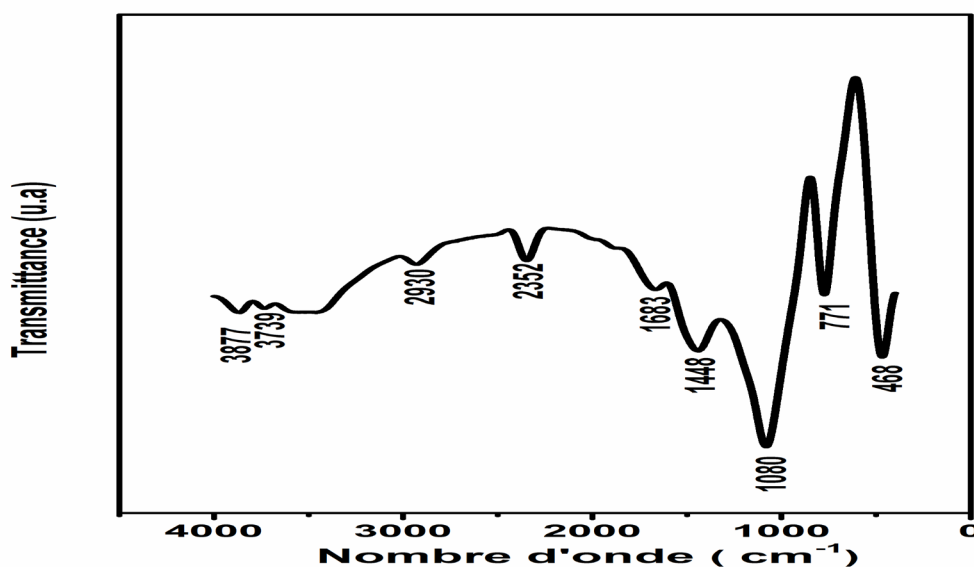


Figure 28. Spectre IRTF de quartz

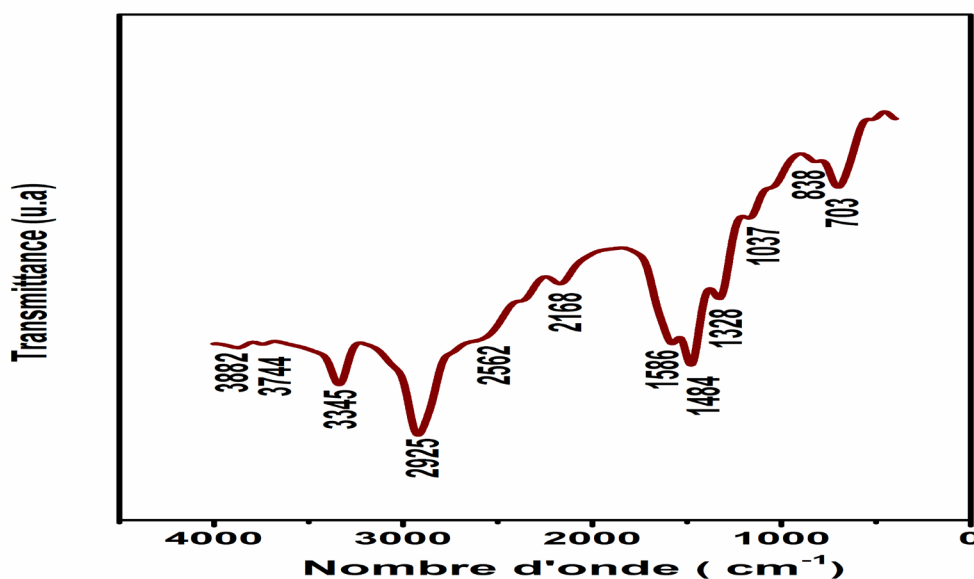
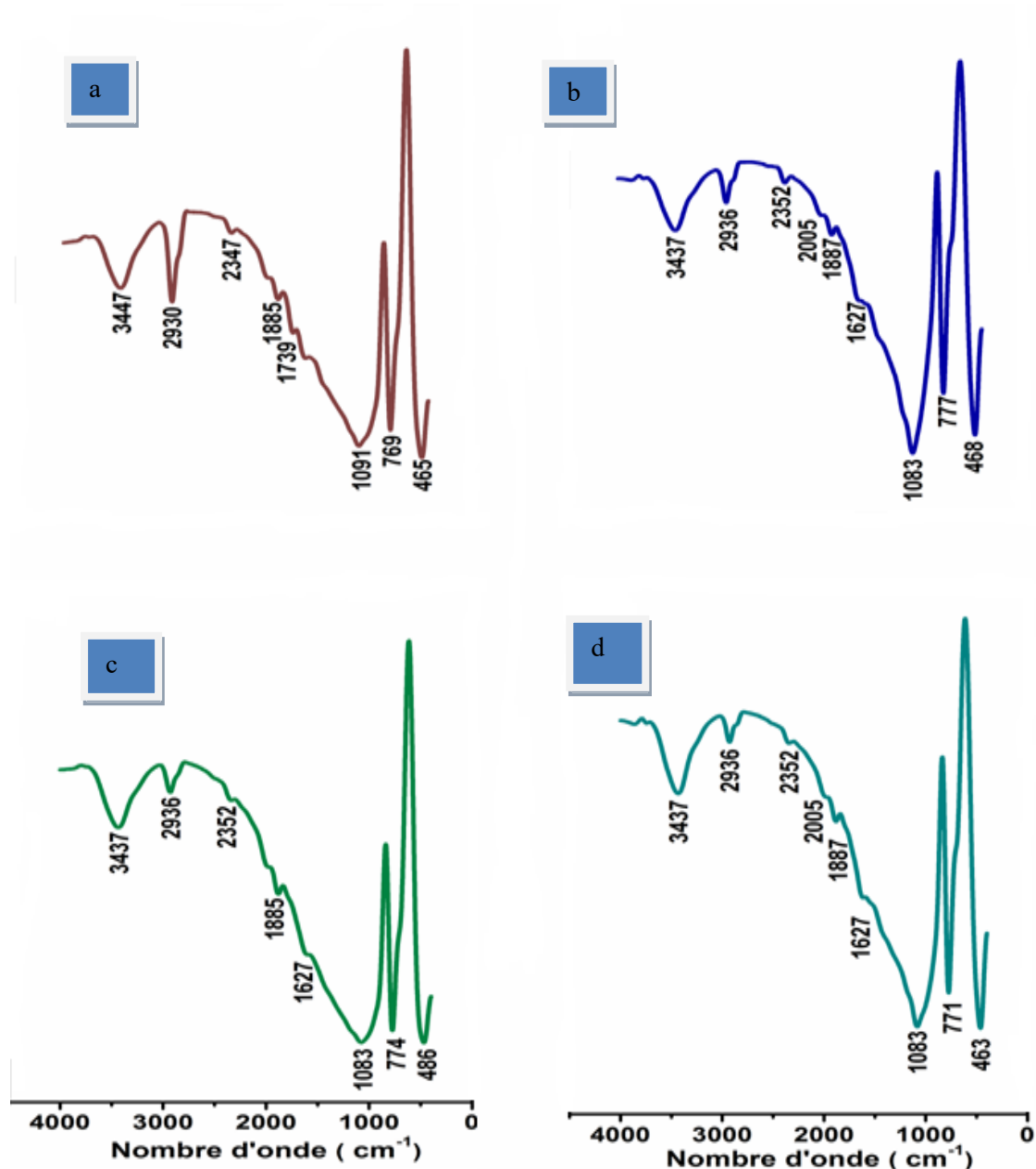


Figure 29. Spectre IRTF de dodécylamine

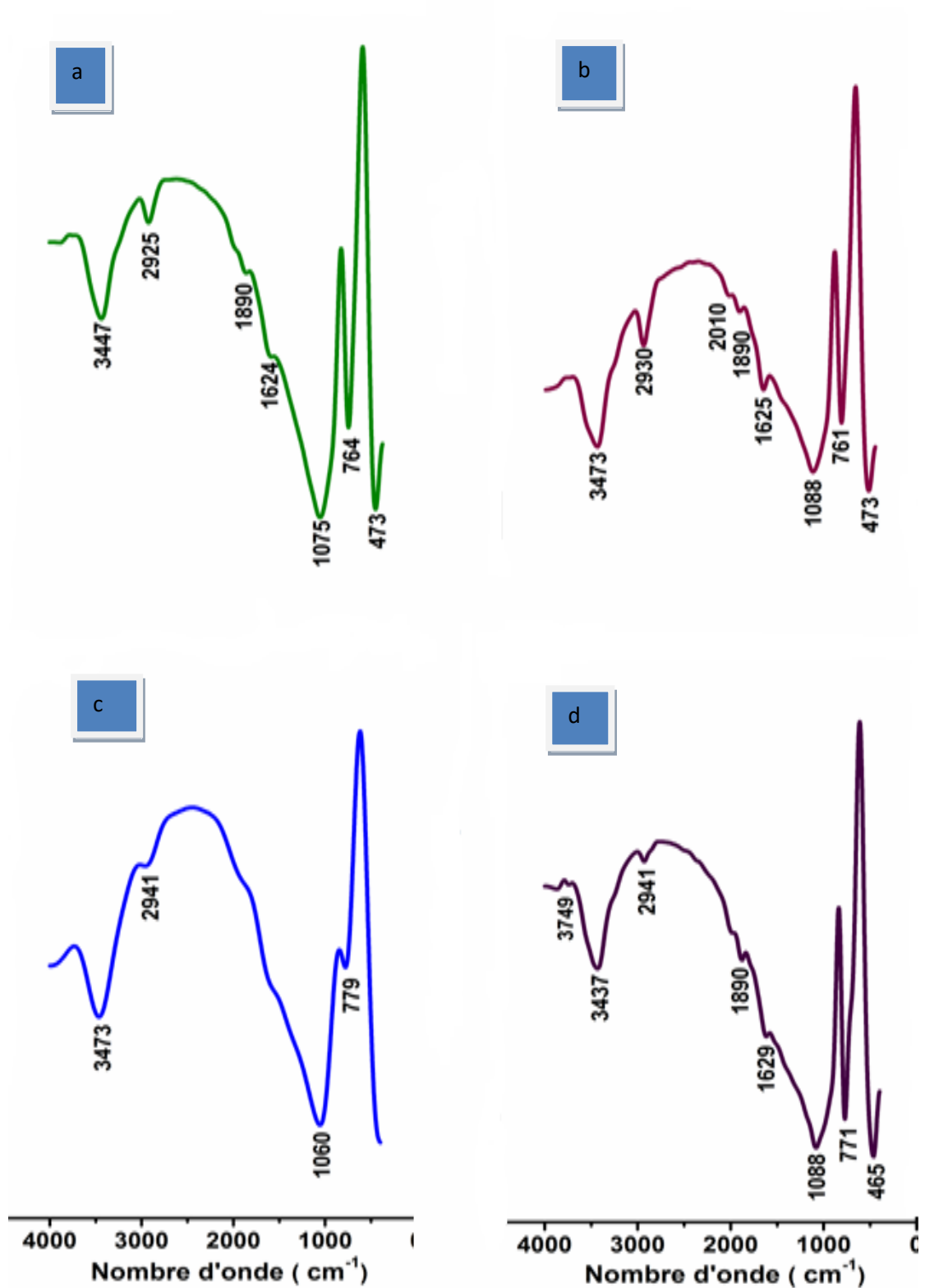
La figure 30 ne montre que la molécule d'amine dans ses formes neutre et protonée qui peuvent être identifiées respectivement avec l'apparition des bandes à 2936, 3437 et 3447  $\text{cm}^{-1}$  sur la surface de quartz à des concentrations non considérables dans des milieux basiques. C'est un résultat qui appuie ce que nous venons de voir dans l'étude quantitative.

La figure 31 montre une bande prenant les valeurs 3437, 3447 et 3473  $\text{cm}^{-1}$  qui est sans doute la bande OH des acides gras de l'huile d'olive ce qui laisse à supposer qu'on a

une certaine adsorption due à la superposition des acides sur la surface du quartz. Cette adsorption peut nous renseigner sur la nature de la liaison entre l'huile d'olive et la surface de quartz. Ce comportement est du à la présence des acides gras libres maintenus à la surface par des liaisons hydrogène renforcées par la nature du milieu.



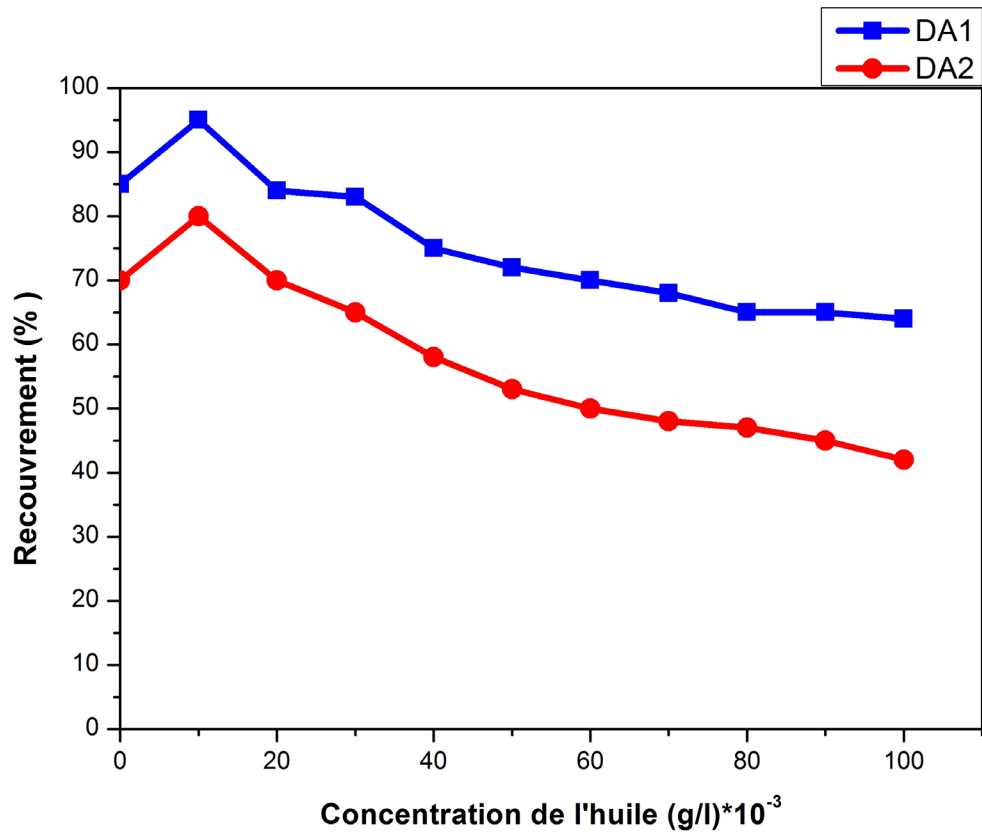
**Figure 30.** a- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine ( $C=0.05\text{g/l}$ ,  $\text{pH}=9$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $t=2\text{min}$ ). b- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine ( $C=0.05\text{g/l}$ ,  $\text{pH}=11$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $t=2\text{min}$ ). c- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine ( $C=1/2$ ,  $\text{pH}=9-10-11$ ,  $t=2\text{min}$ ). d- Spectre IRTF de quartz traité par la dodécylamine ( $C=1$ ,  $\text{pH}=9-10-11$ ,  $t=2\text{min}$ )



**Figure 31.** a- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive ( $C=0.05\text{g/l}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $t=2\text{min}$ ). b- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive ( $C=0.05\text{g/l}$ ,  $\text{pH}=11$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $t=2\text{min}$ ). c- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive ( $C=250\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=2$ ,  $t=2\text{min}$ ). d- Spectre IRTF de quartz traité par l'huile d'olive ( $C=500\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=6$ ,  $t=2\text{min}$ )

### 3.4. Effet des collecteurs cationiques et anioniques mixtes

La flottaison du quartz avec une concentration croissante de l'huile d'olive (sels de sodium) en présence de deux concentrations d'amine à pH neutre est présentée sur la figure 32.



**Figure 32.** Cinétique de l'adsorption sur le quartz en fonction de la concentration de l'huile d'olive et celle de l'amine ajoutée (DA1=  $10^{-3}$ g/l, DA2=  $10^{-4}$ g/l)

La compréhension du mécanisme d'adsorption des mélanges de tensioactifs non semblables peut fournir des renseignements pour la maîtrise des propriétés de surface. Dans des procédés tels que la détergence, la récupération assistée du pétrole, modification de surface de mouillage, d'émulsification...etc. les agents tensio-actifs mixtes différemment structurés ont montré de meilleures propriétés que les composants individuels et le comportement des mélanges de tensioactifs en solution, au liquide / gaz et liquide / interfaces solides. Même si, l'utilisation de mélanges d'agents tensioactifs comme des collecteurs pour augmenter la récupération et la sélectivité lors de la flottation a été rapporté de temps en temps, aucun effort sincère a été fait pour comprendre le mécanisme d'adsorption du mélange collecteur différemment structuré à l'interface solide / liquide, et leur effet sur la performance de flottation.

D'une manière générale, la récupération de quartz augmente avec la concentration de l'huile d'olive. Les résultats indiquent clairement que la présence d'oléate de sodium anionique a amélioré la récupération de quartz.

L'augmentation de la récupération de quartz est évidemment due à l'adsorption de l'amine provoquée par la présence de l'huile. Ceci peut être réalisé par incorporation de l'huile entre les deux groupes de têtes d'amines de surface adjacentes, là par criblage de leur répulsion électrostatique, ce qui accroît l'attrait des liaisons latérales queue-queue induisant en outre l'adsorption des ions d'alkylammonium. Les résultats montrent que l'adsorption est accrue du collecteur cationique en présence du collecteur anionique en dehors de sa propre co-adsorption [219]. Lorsque la concentration de collecteur anionique est supérieure à la concentration d'amine, il est raisonnable de penser que les formes d'amine avec des sels de sodium / précipité provoque la récupération de flottation pour diminuer, puisque les groupes de ces espèces alkyle adsorbées sont orientés de façon aléatoire à la surface. Si aucune autre amine ( $C_{12}$ ) n'est disponible pour l'adsorption où la surface est déjà saturée avec la formation de mono-couche, l'augmentation de la concentration de l'huile provoque l'orientation dans le sens inverse qui entraîne la diminution de la flottation.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Le développement industriel est toujours accompagné par la dégradation de l'environnement; ceci est le cas pour la flottation de minéraux entrants dans la composition des minerais de phosphate. Ce procédé utilise des réactifs spécifiques appelés collecteurs dans le but de rendre hydrophobe la surface inorganique à flotter. Pour réduire au minimum les effets nocifs des collecteurs synthétisés, on a eu recours à l'utilisation de deux huiles végétales connues pour leur intérêt nutritionnel et thérapeutique et même pour leurs acides gras saturés et insaturés élevés connus en tant que collecteurs anioniques et flottent bien les carbonates. Notre étude, basée principalement sur le pouvoir de collecte, est une comparaison entre nos huiles végétales, à savoir l'huile de lin et l'huile d'olive, et d'un acide gras pur, qui est l'acide oléique. Elle vise à caractériser les matériaux en utilisant la spectroscopie infrarouge seulement parce qu'elle peut facilement identifier les pics caractéristiques que nous voulons détecter.

La réalisation de ce travail est l'étude de l'effet d'une insaturation sur la performance de l'adsorption tout en se basant sur une comparaison des caractéristiques des trois collecteurs: le premier est un acide gras pur et les deux autres sont des huiles végétales riches en acides gras saturés et insaturés (jusqu'à 3 insaturations).

Pour comprendre l'influence des caractéristiques de chaque collecteur, on a étudié, d'abord, les facteurs ayant influence sur l'adsorption de l'acide oléique connu comme collecteur de calcite où les résultats ont été satisfaisants. Deuxièmement, nous avons essayé de faire une démarche visant à donner une stratégie aidant à comprendre les caractéristiques des huiles végétales pour les recommander, après, comme collecteurs.

Cette étude a révélé l'augmentation de l'adsorption d'oléate sur la surface de la calcite à pH faible et diminue à des valeurs de pH plus élevées. Cette enquête montre également que la concentration micellaire critique de Na oléate change à des valeurs de pH élevées. L'étude cinétique montre que l'oléate de Na-adsorption sur la surface de la calcite augmente rapidement dans les 2 premières minutes.

La présente étude a révélé aussi que l'adsorption d'oléate sur calcite est plus efficace à température égale à 60°C.

Les premiers résultats de la deuxième partie ont montré que l'huile de lin est siccativante tandis que l'huile d'olive est non-siccativante. Cette propriété indique que la siccativité est

la cause de l'oxydation des acides gras quand il est exposé à l'air, l'oxygène réagit avec les insaturations conduisant à des réactions en chaîne donnant des hydroperoxydes.

Cependant, l'huile d'olive vierge résiste à la dégradation par oxydation en raison de sa composition plus faible d'acides gras polyinsaturés et la présence d'antioxydants phénoliques comprenant des polyphénols et des tocophérols.

Des essais d'adsorption ont montré que les propriétés de collecte de l'acide gras en C<sub>18</sub> insaturé augmenté en calcite est associée à l'oxydabilité de la double liaison, le degré d'hydrolyse des solutions de savon d'acides gras et les concentrations micellaires critiques d'acides gras.

Le quartz ne répond pas à une flottation avec des collecteurs anioniques, mais avec l'amine en C<sub>12</sub>, il a été observé qu'il est dépendant du pH et de la concentration. Les résultats ont montré une adsorption accrue du collecteur cationique en présence du collecteur anionique. La présence de l'huile d'olive augmente l'adsorption de l'amine en dehors de sa co-adsorption, en raison d'une diminution de la surface adjacente alkylammonium électrostatique tête à tête et de répulsion augmentant de ce fait les liaisons queue-queue hydrophobe. L'augmentation de la concentration de l'huile d'olive au-delà de la concentration d'amine conduit à la formation de complexe-précipité soluble d'amine/huile et l'adsorption de ces espèces diminue la flottabilité étant donné que les chaînes alkyle sont en orientation chaotique avec un certain nombre de groupes de tête se dirigeant vers la solution.

À la fin de notre travail, nous espérons que les résultats sont la première étape pour de nouvelles études visant à traiter les huiles végétales comme collecteurs prenant cette étude comme point de départ.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Blazy, A. Jdid, Flottation Mécanisme et réactif, Technique de l'ingénieur, page J 3350.
- [2] J. Bouchard<sup>1</sup>, R.D.Villar, V.Aubé, A.Desbiens, on-line bias and froth depth measurement in flotation columns: a promising tool for automatic control and real-time optimization metallurgical and materials engineering, 1-8. (2002).
- [3] P. Blazy, A. Jdid, Flottation Aspects pratiques, Technique de l'ingénieur, page J 3360.
- [4] J.L. Salager. Surfactifs types et usages, Laboratoire de formulation, Interfaces rhéologie et procédés, Los Andes, Faculté des Ingénieurs Mérida-Vénézuéla, (2002).
- [5] A. Bonjean et F.Le Goffic,. La Cameline - Camelina satira (L) Cretz : une opportunité pour l'agriculture et l'industrie européennes, OCL, Vol. 6, n°1 : 28-33. (1999).
- [6] A.Karleskind, Manuel des Corps Gras, Lavoisier, Vol 1 et 2 : 65-78,115-241, 1072-1089, 1433-1459. (1992).
- [7] Oléoscope, Le bulletin du CETIOM, n°49 : 29-30. (1999).
- [8] N.Dolkemeyer, Surfactant on the Eve of the Third Millenium – Challenges and opportunities, Cesio 2000, 39-43, 48-55. (2000).
- [9] B.Kerckow et M.Hagen, Ctvo-net – First Workshop on Surfactants,Conclusions of the discussions, Gülzow (Germany). (1998).
- [10] L.Ho Tan Taiï, Détergents et produits de soins corporels. Ed Dunod, 15-54. (1999).
- [11] M. Naudet, J. Soulier, M. Farines, Manuel des Corps Gras Vol. 2, 65-115 (1992).
- [12] H. Wagner, R. Luther, T. Mang, Appl. Catal. A, 221, 429 (2001).
- [13] G.Szepessy, M.S. Kaponi,, T. Mohr, K. Horvath, J. Furjes, D. Furjes, Eur Patent n°51890 (1990).
- [14] R.P. Weierstall, R.P. Enever, K.L. Brunelle, G.F. Thone, R.N. Warner, US Patent n°4.861.591 (1989).
- [15] L. J. Bercovitz, R. W. Griffin, F. McKelvey, US Patent n°3.253.938 (1966).
- [16] E. Doyle, J. Chem. Educ., 74, 1030-1032 (1997).
- [17] C.W. Fountain, J. Jennings, C.K. McKie, P. Oakman, M.L. Fetterolf, Ibid., 74,

224- 227 (1997).

- [18] L.A. O'Neill, S.M. Rybicka, *Chem and Ind.*, 390-392 (1963).
- [19] R.Y.Y. Chiou, C.P. Liu, C.J. Hou, C.D. Liu, *J. Agric. Food Chem.*, 43, 676-679 (1995).
- [20] I. Kuselman, Ya. I. Tur'yan, T. Burenko, I. Goldfelt, B. Anisimov, *Talanta*, 49, 629-637 (1999).
- [21] T. Fuse, F. Kusu, K. Takamura, *J. of Pharm. And Biomed. Anal.*, 15, 1515-1519 (1997).
- [22] M.F. Abdel-Wahab, S.A. El-Kinawi, *Radioisotope centre*, A.E.E., Dokki, Caire (1961).
- [23] C.R. Wold, M.D. Soucek, *J. Coat. Technol.*, 70, 43-51 (1998).
- [24] J.C. Martin, M.C. Dobarganes, M. Nour, G. Marquez-Ruiz, W.W Christie, F. Lavillonnière, J. L. Sébédio, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75, 1065-1071 (1998).
- [25] W.E. Neff, M. El-Agaimy, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 29, 772-775 (1996).
- [26] J.P. Helme, *Revue Française des Corps Gras*, 41, 13-19 (1994).
- [27] S. Coffey, *J. Chem. Soc.*, 119, 1408-1415 (1921).
- [28] J. Fugger, K.T. Zilch, J.A. Cannon, H.J. Dutton, *Ibid*, 73, 2861-2864 (1951).
- [29] E. N. Frankel, *Prog. Lipid Res.*, 19, 1-11 (1980).
- [30] R. Van Gorkum, E. Bouwman, *Coord. Chem., Rev.*, 249, 1709-1728 (2005).
- [31] Z.O. Oyman, W. Ming, R. Van der Linde, *Prog. Org. Coat.*, 48, 80 (2003).
- [32] N.A.R. Falla, *J. Coat. Technol.*, 64, 55-60 (1992).
- [33] L.A. O'Neill, N.A.R. Falla, *Chem. And Ind.*, 1349-1351 (1971).
- [34] H. Sadeghi-Jorabchi, P.J. Hendra, R.H. Wilson, P.S. Belton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 483-486 (1990).
- [35] Y. Miyake, K. Yokomizo, N. Matsuzaki, *Ibid.*, 75, 15-19 (1998).
- [36] F.R. Van de Voort, J. Sedman, G. Emo, A.A. Ismail, *Ibid.*, 69, 1118-1123 (1992).
- [37] A.A. Ismail, F.R. Van de Voort, G. G. Emo, J. Sedman, *Ibid.*, 68, 448-449 (1991).
- [38] R.E. Cover, *J. Chem. Educ.*, 45, 120-121 (1968).
- [39] M. Farines, R. Soulier, J. Soulier, *Ibid.*, 65, 464-466 (1988).
- [40] K. Krisnangkura, A. Tancharoon, C. Konkao, N. Jeyashoke, *J. Chromatogr. Sci.*, 35, 329- 332 (1997).

- [41] R.H. Thompson, *J. Chromatogr. Sci.*, 35, 536-544 (1997).
- [42] A. Stolyhwo, H. Colin, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 57, 1342-1354 (1985).
- [43] F.D. Gunstone, *Chem. Phys. Lipids*, 59, 83-89 (1991).
- [44] P. Sandra, A. Dermaux, V. Ferraz, M.K. Dittman, G. Rozing, *J. Micro. Sep.*, 9, 409-419 (1997).
- [45] W. Tsuzuki, R. Nagata, R. Yunoki, M. Nakajima, T. Nagata, *Food Chemistry*, 108, 75-80 (2008).
- [46] F.R. Mayo, *Acc.Chem. Res.*, 1, 193-201 (1968).
- [47] W.J. Muizebelt, M.W.F. Nielen, *J. Mass Spectrom.*, 31, 545-554 (1996).
- [48] S. Higuchi, T. Hamada, Y. Gohshi, *Appl. Spectrosc.*, 51, 1218-1223 (1997).
- [49] R. Thums, G. Spiteller, *Monatsh. Chem.*, 128, 411-420 (1997).
- [50] N.A. Porter, L.S. Lehman, B.A. Weber, K.J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6447-6455 (1981).
- [51] W. Meyer, G. spiteller, *Liebigs Ann. Chem.*, 1253-1256 (1993).
- [52] F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2497-2500 (1958).
- [53] D.E. Van Sickle, F.R. Mayo, E.S. Gould, R.M. Arluck, *Ibid.*, 89, 977-984 (1967).
- [54] F.R. Van de Voort, A.A. Ismail, J. Sedman, G. Emo, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71, 243-253 (1994).
- [55] K. Ma, F.R. Van de Voort, A.A. Ismail, J. Sedman, *Ibid.*, 75, 1095-1101 (1998).
- [56] S. Boyatzis, E. Ioakimoglou, P. Argitis, A. Fostiridou, K. Papapanagiotou, *ACS Polymer Preprints*, 37, 188-189 (1996).
- [57] P. Sigwalt, *Peintures Pigments et Vernis*, 33, 544-550 (1957).
- [58] Kappelmeier, *Farben Ztg.*, 38, 1018 (1933).
- [59] Scheiber, *Farbe u. Lack.*, 586 (1929).
- [60] Pestemer et Tschinkel, *Fette u. Seifen.*, 153 (1943).
- [61] Maschka et Mendl, *J. Polymer Science*, 429 (1950).
- [62] Rushman et Simpson, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 230 (1955).
- [63] Rushman et Simpson, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 237 (1955).
- [64] G. Hénon, Z. Kemény, K. Recseg, F. Zwobada, K. Kovari, *JAOCS*, 76, 73-81 (1999).
- [65] H. Vaillant, *Revue Française des Corps Gras*, 395-405 (1955).
- [66] K.S. Brajendra, L. Zengshe, A. Atanu, Z.E. Sevim, *J. Agri. Food Chem.*, 56,

3049-3056 (2008).

- [67] J.T. Guthrie, J.G. Tait, A.G. Sagar, *Surf. Coat. Int.*, 6, 278 (2000).
- [68] J. Chen, M.D. Soucek, J.W.J. Simonsick, R.W. Celikai, *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 2042 (2002).
- [69] Z.S. Petrovic, A. Zlatanovic, C.C. Lava, S. Sinadinovic-Fiser, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 104, 293 (2002).
- [70] W. Allen, R. Curci, J.O. Edwards, *Acc. Chem. Res.*, 22, 205 (1989).
- [71] J.V. Crivello, R. Narayan, *Chem. Mater.*, 4, 692 (1992).
- [72] S. Chakrapi, J.V. Crivello, *J. Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem.*, A35, 691 (1998).
- [73] X. Pagès-Xatart-Parès, C. Bonnet, O. Morin, AOCS Press Champaign, Illinois, 141 (1999).
- [74] C. Venturello, R. D'Alosio, *J. Org. Chem.*, 53, 1553 (1988).
- [75] L. Huang, R. Sun, M. Lin, W. Wang, M. Wu, *Huagong Keji*, 16, 16-19 (2008).
- [76] F.S. Guner, Y. Yagci, A.T. Erciyas, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 633-670 (2006).
- [77] F.S. Guner, S. Usta, A.T. Erciyas, Y. Yagci, *J. Coat. Technol.*, 72, 107-110 (2000).
- [78] A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z.S. Petrovic, *J. Polym. Env.*, 10, 49 (2002).
- [79] A. Behr, D. Obst, A. Westfechtel, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 107, 213-219 (2005).
- [80] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, 107, 2411-2502 (2007).
- [81] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, J. Falbe, *Angew. Chem.*, 41, 100 (1988).
- [82] M.W. Balakos, E.E. Hernandez, *Catal. Today*, 35, 415 (1997).
- [83] H. Wagner, R. Luther, T. Mang, *Applied Catalysis A: General*, 221, 429-442 (2001).
- [84] K.S. Theagarajan, K.H. Shankaranarayana, V. Kumar, A.N. Rajeevalochan, G. Ravikumar, *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences*, 19, 669-671 (1997).
- [85] U. Biemann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M. Rüsck, H.J. Schäfer, M.P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 2306-2224 (2000).
- [86] U. Biemann, J.O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Engl.*, 38, 3675 (1999).

- [87] J.O. Metzger, U. Biemann, R. Mähler, in: H. Eierdanz (Ed), 255 (1996).
- [88] J.O. Metzger, U. Biemann, *Fat. Sci. Technol.*, 94, 329 (1992).
- [89] J.O. Metzger, U. Biemann, *Liebigs Ann. Chem.*, 645 (1993).
- [90] G.W. Bussell, US Patent n°3.855, 163 (1974).
- [91] D.J. Trecker, G.W. Borden, O.W. Smith, US Patent n°3.979.270 (1976).
- [92] H.M. Teeter, M.J. Geerts, J.C. Cowan, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 25, 158 (1948).
- [93] T.H. Khoe, L.E. Gast, *Journal of Paint Technologie*, 46, 53-55 (1974).
- [94] P.B. Van Dam, M.C. Mittelmeijer, C. Boelhouwer, *JCS Chem. Commun.*, 78, 1221-1222 (1972).
- [95] M.D. Bhabhe, V.D. Athawale, *Progress in Organic Coatings*, 30, 207-211 (1997).
- [96] J.O. Metzger, U. Bornscheuer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 71, 13-22 (2006).
- [97] N.O.V. Sonntag, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 795 (1982).
- [98] M. Hellsten, I. Harwigsson, C. Brink, U.S. Patent, n° 5 911 236 (1999).
- [99] F.W. Cain, A.J. Kuin, P.A. Cynthia, P.T. Quinlan, U.S. Patent n° 5 912 042 (1995).
- [100] S.F. Thames, H. Yu, M.D. Wang, *Ind. Crops Prod.*, 6, 169 (1997).
- [101] S.F. Thames, H. Yu, M.D. Wang, T.P. Schuman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 943 (1995).
- [102] A.S. Trevino, D.L. Trumbo, *Progress in Organic Coatings*, 44, 49-54 (2002).
- [103] U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 199 (1998).
- [104] S.N. Khot, J. Lascala, E. Can, S. Morye, G. Williams, G. Palmese, S. Kusefoglu, R. Wool, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 703-723 (2001).
- [105] V.Baeten, P.Dardenne, *Spectroscopy: developements in instrumentation and analysis. Grasas Aceites*. 53(1), 45-63. (2002).
- [106] Y.C.Chien, C.W. Lee, P.J.Tsai, *In vitro antimicrobial activities against Cariogenic streptococci and their antioxidant capacities: A comparative study of green tea versus different herbs*, *Food Chem.*, 110: 859 – 864. (2008).
- [107] E.B Adamov, *Evaluation technologique des ressources minérales - méthodes de recherche*, Moscou, (1990).
- [108] N.I.Outkin, *Non ferrous metallurgy*, Moscou, p.56-126, (1990).
- [109] R.E.Snow, *Flotation of phosphate ores containing dolomite*, U.S.( 1982).

- [110] B.J.Moudgil, Flotation of Florida phosphate rocks using anionic collectors, (FIPR publication 91).
- [111] Zellars-Williams Co, Anionic flotation of Florida phosphate, FIPR. (1989).
- [112] J.R.Lehr, S.S.Hsieh, Beneficiation of high carbonate phosphate ores, U.S, (1981).
- [113] L.D.Ratobylskaya, Valorisation de phosphates minéraux pauvres à gangue carbonate, Inter. Congr. Mineral processing. (1981).
- [114] T.A.B.Lawendy, Beneficiation of phosphate: Theory and practice, SME Golden. (1993).
- [115] C.Günther, A.Becker, G.Wolf, M.Epple, In-vitro synthesis and structural characterization of amorphous calcium carbonate. *Z.Anorg. Allg. Chem.* 631:2830-2835. (2005).
- [116] P.Pascal, Nouveau traité de chimie minérale. Ed. Masson, Tome IV, Paris. (1958).
- [117] G.Behrens, L.T.Kuhn, R.Ubic, A.H.Heuer, Raman Spectra of Vateritic Calcium.
- [118] H.Y. Ma, I.S. Lee, Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls. *Materials Science and Engineering C* 26:721-723. (2006).
- [119] J.Détaint, J.Shwartzel, C.Joly, A.Zarka, B. Capelle, Y.Zheng, E.Philippot, Proceeding of the 6th Europ.Freq. Time Forum, p.383. (1992).
- [120] A.Goiffon, J.-C., M.Maurin, E.Philippot, *Journal of Solid State Chemistry*, 61 (3), p.384-396. (1986).
- [121] O.Cambon, J.Haines, G.Fraysse, J.Detaint, B.Capelle, A.Van der Lee, *J. Appl. Phys.*, 97. (2005).
- [122] O. Cambon, P. Yot, S. Ruhl, J. Haines, E. Philippot, *Solid State Sci.* 5: 469. (2003).
- [123] J. Haines, O. Cambon, E. Philippot, L. Chapon, S. Hull, *J. Solid State Chem.* 166 434.
- [124] A. Goiffon, "sur la famille des composés piézoélectriques  $MIII XVO_4$  isotypes du quartz- $\alpha$ ", Thèse (1986).
- [125] D.Boscou, Olive Oil Composition. In *Olive Oil : Chemistry and Technology*. AOACS Press, USA, 52-83, 85-127. (1996).
- [126] E.Gimeno, Fitc, M., Lamuela-Raventos, R.M., A.I.Castellote, M.Covas,

- M.Farré, Effect of ingestion of virgin olive oil on human low-density lipoprotein composition. *European Journal of Clinical Nutrition*, 56 : 114-120. (2002).
- [127] M.D.Medeiros, Olive oil and health benefits. In R.E.C. Wildman (Ed). *The handbook of nutraceutical and functional foods*. Boca Raton, FL: CRC Press. pp. 261-267 (2001).
- [128] P.Luaces, A. G.Pérez, C.Sanz, ,Role of olive seed in the biogenesis of virgin olive oil aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 4741-4745. (2003).
- [129] Conseil Oléicole International, Le marché mondial des huiles d'olive : pour augmenter la consommation d'un soutien promotionnel est nécessaire. *Olivae*, 87: 22-24. (2001).
- [130] Nouad, L'huile d'olive, un créneau pour l'exportation. *PME Magazine*, 23 : 20-21. (2004).
- [131] H.Chimi, ,Qualité des huiles d'olive au Maroc : enquête nationale et analyse au laboratoire. *Bulletin Mensuel d'information du programme National de Transfert de Technologie en Agriculture (PNTTA)*, 79, 1-3. (2001).
- [132] A.Ranalli, N.Martinelli, Integral centrifuges for olive oil extraction at the third millennium threshold. Transformation yield. *Grasas y Accites*, 46 : 255-263. (1995).
- [133] F.Angerosa, L.Di Giovacchino, Natural antioxidants of virgin olive oil obtained by two and three-phase centrifugal decanters. *Grasas y Accites*, 47(4): 247-254. (1996).
- [134] J.Alba, Características de los aceites de oliva y subproductos de los sistemas de elaboración en España. *Grasa y Accites*, 48(5): 338-343. (1997).
- [135] E.Gimeno, , A.I.Castellote, R.M.Lamuela-Raventós, , M.C.De la Torre, M.C. López-Sabater, , The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content (phenolics, atocopherol,and b-carotent) in virgin olive oil. *Food Chemistry*, 78 : 207-211. (2002).
- [136] A.K Kiritsakis, Composition of olive oil. In *Olive Oil from the tree to the table*. Second Edition. Food and Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut, 006611, USA. pp. 113-15. (1998).
- [137] B.Delplanque, I.Jusselin, B.Le Roy, C.Motta, ,Intérêt nutritionnel des huiles d'olive. *Oléagineux corps gras lipids*, 6: 86-93. (1999).

- [138] M.Abbey, GB.Belling, M.Noakes, Oxidation of low-density lipoproteins : intraindividual variability and the effect of dietary linoleate supplementation. *Am J Clin Nutr*, 57: 391-398. (1993).
- [139] A. Bonanome, A.Pagnan, S.Biffanti, Effect of dietary monounsaturated fatty acids on the susceptibility of plasma low density lipoproteins to oxidative modification. *Arterioscler Throm*, 12: 529-533. (1992).
- [140] P.Reaven, S.Parthasarathy, BJ.Grasse, Feasibility of using an oleate-rich diet to reduce the susceptibility of low-density lipoprotein to oxidative modification in humans. *Am J Clin Nutr*, 54: 701-706. (1991).
- [141] P. Reaven, S.Parthasarathy, BJ.Grasse, Effects of oleate-rich and linoleate-rich diets on the susceptibility of low density lipoprotein to oxidative modification in mildly hypercholesterolemic subjects. *J Clin Inves*,91: 668-676. (1993).
- [142] J.Le Grusse, Structure chimique et propriétés physicochimiques. In : *Les vitamines dans les Industries Agroalimentaires*. Bourgeois, C. Eds : Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 5-23. (2003).
- [143] B.W.Wendy, Activités antioxydante et antiradicalaire de composés phénoliques et d'extraits végétaux en systèmes modèles et en cuisson-extrusion. Thèse de Docteur en Sciences, Spécialité Science Alimentaires, E.N.S.I.A, Massy, p.112. (1996).
- [144] M.Jung, D.Min, Effects of  $\alpha$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  tocopherols on oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci*, 55: 1464-1465. (1990).
- [145] E.Psomiadou, M.Tsimidou, D.Boskou, Alpha-tocopherol content of Greek virgin olive oil. *J Agric. Food Chem*, 48: 1770-1775. (2000).
- [146] R.Aparicio, G. Luna, Characterization of monovarietal virgin olive oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 614-627. (2002).
- [147] A.Kiritsakis, and Markakis, P. Olive oil: a review. *Adv. Food Res*, 31: 453-482. (1987).
- [148] E.Psomiadou, M.Tsimidou, D.Boskou, Alpha-tocopherol content of Greek virgin olive oil. *J Agric. Food Chem*, 48: 1770-1775. (2000).
- [149] J.C.Guilland, Répartition des vitamines dans la nature. In : *Les vitamines dans les Industries Agro-Alimentaires*. Bourgeois, C. Eds : Tec et Doc. Lavoisier, Paris, 40-52. (2003).
- [150] P.Viola, Olive Oil and Health. International Olive Oil Council, Madrid Spain.

(1997).

- [151] M.K. Horwitt, Vitamin E and lipid metabolism in man. *Am J Clin Nutr*, 8 : 451-461. (1960).
- [152] P.L.Harris, N.D. Embree, Quantitative consideration of the effect of polyunsaturated fatty acid content of the diet upon the requirements for vitamin E. *Am J Clin Nutr*, 13 : 385-392. (1963).
- [153] P.Schuler, Natural antioxidants exploited commercially. In : *Food antioxidants*. Hudson B. J. F. Ed :Elsevier Science Publishers, London, 99-170. (1990).
- [154] S.P. Kochhar, Deterioration of edible oils, fats, and food stuffs. In: *Atmospheric oxidation and antioxidants Vol II*. Scott G. (Ed), Elsevier Science Publishers, London, 71-139. (1993).
- [155] J.E.Freedman, J.H. Farhat, J.Loscalzo, JF.Keaney, Alpha-tocopherol inhibits aggregation of human platelets by a protein kinase C-dependent mechanism. *Circulation*, 94 : 2434-2440. (1996).
- [156] O.P.Heinonen, D.Albanes, J.Virtamo, Prostate cancer and supplementation with alpha-tocopherol and beta-carotene : incidence and mortality in a controlled trial. *J Natl. Cancer Inst*, 90: 440-446. (1998).
- [157] S.Devaraj, I.Jialal, Alpha-tocopherol decreases interleukin-1 beta release from activated human monocytes by inhibition of 5-lipoxygenase. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol*, 19: 1125-33. (1999).
- [158] G.Shklar, et SK.Oh, Experimental basis for cancer prevention by vitamin E. *Cancer Invest*, 18: 214-22. (2000).
- [159] B.Gandul-Rojas, et M.I. Mínguez-Mosquera, Chlorophyll and carotenoid composition in virgin olive oils from various Spanish olive varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72: 31-39. (1996).
- [160] K. Rowan, *Photosynthetic pigments of algae*, Cambridge University Press, Cambridge. (1989).
- [161] R.E. Paull, N.J.Chen, Heat treatment and fruit ripening. *Postharvest. Biology and Technology*, 21: 21-37. (2000).
- [162] D.Boscou, Olive Oil Composition. In *Olive Oil : Chemistry and Technology*. AOACS Press, USA, 52-83, 85-127. (1996).
- [163] B. Sanelli, The keeping quality of vegetable oils in relation to the degree of unsaturation and the chlorophyll content. I. Autoxidation. *Rivista Italiana Sost*

Grasse, 58: 125-131. (1981).

- [164] R.W.Owen, W.Mier, A.Giacosa, WE. Hull, B.Spiegelhalder, H.Bartsch, Phenolic compounds and squalene in olive oils : the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem. Toxicol*, 38: 647-659. (2000).
- [165] C.Galli, F.Visioli, Antioxidant and other properties of phenolics in olives/olive oil, typical compounds of the Mediterranean diet. *Lipids*, 34: S23-S26. (1999).
- [166] E.A.Decker, The role of phenolics, conjugated linoleic acid, carnosine, and pyrroloquinoline quinone as non essential dietary antioxidants. *Nutr Rev*, 53 : 49-58. (1995).
- [167] J. M. Botía, A.Ortuño, O.Benavente-García, A.G. Báidez, J.Frías, D.Marcos, J. A. Del Río, Modulation of the biosynthesis of some phenolic compounds in *Olea europaea* L. fruits: Their influence on olive oil quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 355- 358. (2001).
- [168] V. Zeiste, W. Palaeobotanical results in the 1970 seasons at Cayonu, Turkey.*Helinium*, 12, (1972).
- [169] V.Genser, M. A., Morris, D. Introduction History of the cultivation and uses of flaxseed. dans: *Flax, The genus Linum*. Eds Muir, A. D., Wescott, N. D., CRC Press, 34, pp 1-22.(2003).
- [170] W.Knörr, P.Daute, R.Grützmacher, R.Höfer, Development of new fields of application for linseed oil. *Lipid / Fett*, 97, p 165-169. (1995).
- [171] F.Labalette, , N.Landé, D.Wagner, M.Roux-Duparque, , E.Saillet, , Onidol La filière lin oléagineux française : panorama et perspectives. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 8, pp 113-122. (2011).
- [172] C. I.Hall, M. C.Tulbek, Y. Xu, Flaxseed. *Advances in Food and Nutrition Research*, 51, p 1-97. (2006).
- [173] J.Daun, V.Barthet, T.Chornick, S.Duguid, Structure, composition, and variety development of flaxseed. dans: *Flaxseed in Human Nutrition, Second Edition*. Eds Thompson, L. U. and Cunnane, S. C., AOCS Press, Champaign, Illinois, USA, pp 1-40. (2003).
- [174] B. D. Oomah, Processing of flaxseed fiber, oil, protein, and lignan. dans: *Flaxseed in Human Nutrition, Second Edition*. Eds Thompson, L. U., Cunnane

- S. C., AOCS Press, Champaign, Illinois, USA, 20, pp 363-387.(2003).
- [175] D. T.Canvin, The effect of temperature on the oil content and fatty acid composition of the oils from several oil seed crops. *Canadian Journal of Botany*, 43, pp 63-69. (1965).
- [176] B. D.Oomah, , G.Mazza, Flaxseed proteins—a review. *Food Chemistry*, 48, pp 109-114. (1993).
- [177] A.Kamal-Eldin, , R.Andersson, A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, pp 375-380.(1997).
- [178] I.Fisk, D.White, A.Carvalho, , D.Gray, Tocopherol—An intrinsic component of sunflower seed oil bodies. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, pp 341-344. (2006).
- [179] G.Boschin, , A.Arnoldi, Legumes are valuable sources of tocopherols. *Food Chemistry*, 127, pp 1199-1203.(2011).
- [180] A.Ayerdi Gotor, , M.Berger , F.Labalette, , S.Centis, J.Dayde, A. Calmon, Variabilité des teneurs et compositions des composés mineurs dans l'huile de tournesol au cours du développement du capitule, partie 1 : Tocophérols. *Oléagineux Corps gras Lipides*, 13, pp 206-212. (2006).
- [181] H.G.Daood, M.Vinkler, F.Markus, E. A.Hebshi, P. A.Biacs, Antioxidant vitamin content of spice red pepper (paprika) as affected by technological and varietal factors.*Food Chemistry*, 55, pp 365-372.(1996).
- [182] K.-H.Wagner, Elmadfa, I. Effects of tocopherols and their mixtures on the oxidative stability of olive oil and linseed oil under heating. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102, pp 624-629. (2000).
- [183] A.Escarpa, M. C. Gonzalez, An overview of analytical chemistry of phenolic compounds in foods. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31, pp 57-139. (2001).
- [184] C.Eliasson, A.Kamal-Eldin, , R.Andersson, , P.Åman, High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction. *Journal of Chromatography A*, 1012, pp 151- 159. (2003).
- [185] I. E.Popova, C.Hall, A. Kubátová, Determination of lignans in flaxseed using liquid chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of*

- Chromatography A, 1216, pp 217-229. (2009).
- [186] P.Johnson, Phenolic compounds in flaxseed. Chromatographic and spectroscopic analysis of glucosidic conjugates. Licenciate thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, pp 36. (2004).
- [187] W.Herchi, S.Sawalha, D.Arráez-Román, S.Boukhchina, A.Segura-Carretero, H.Kallel, A.Fernández-Gutierrez, Determination of phenolic and other polar compounds in flaxseed oil using liquid chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. Food Chemistry, 126, pp 332-338. (2011).
- [188] P.Somasundaran, A. Padmanahan, K.P. solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral-water systems. Solution Chemistry of surfactants, vol. 2. Mittal, K.L. (ed.). New York, Plenum Press. pp. 777-799. (1979).
- [189] Y.Zimmels, I.J. Lin, Stepwise association properties of some surfactant aqueous solutions. Colloid and Polym. Sci., vol. 252. pp. 594-612. (1974).
- [190] L.B. Bangs, Surfactant dimers and their adsorption. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, pp.70. (1964).
- [191] A. Padmanahan, K.P., P.Somasundaran, T.W. Healy, Chemistry of oleate and amine solutions in relation to flotation. SME/AIME Annual Meeting, Denver. Preprint No. 78-B-67.1978.
- [192] R.F. Jung, Oleic acid adsorption at the goethite-water interface. M.Sc. thesis, University of Melbourne, Australia. (1976).
- [193] P.Mukerjee, Dimerization of anions of long chain fatty acids in aqueous solution and the hydrophobic properties of those acids. J. Phys. Chem., vol. 69. pp. 2821-2827. (1965).
- [194] M.A.Cook, Mechanism of hydrolysis in aqueous soap solutions. J. Phys. Colloid Chem., vol. 55. pp. 383-402. (1951).
- [195] G.Stainsby, A.E. Alexander, Studies of soap solutions. Part I. The fatty acid soaps and their hydrolysis in aqueous solutions. Trans. Faraday Soc., vol. 45. pp. 585-597. (1949).
- [196] S.G.Dixit, J.D. Miller, Role of collector solution chemistry and surface hydroxy complexes in oleate flotation of non-sulphide minerals.
- [197] Y.Zimmels, I.J.Lin, and Friend, J.P. The relation between stepwise bulk

association and interfacial phenomena for some surfactant solutions. *Colloid Poly. Sci.*, vol. 253. pp. 404-421. (1975).

- [198] S.G.Dixit, A.K. Biswas, Studies on zircon-sodium oleate flotation systems: pH dependence of collector adsorption and critical contact phenomena. *Trans. Inst. Min. Metall. C.*, vol. 82. pp. 202-206. (1973).
- [199] A.S. Peck, Infrared studies of oleic acid and sodium oleate adsorption on fluorite, barite, calcite. U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6202. 16 pp. (1963).
- [200] M.A.Cook, and Last, A.W. Theory of oleic acid collector action. Salt Lake City, Utah Engineering Experiment Station. Bulletin No.47. (1950).
- [201] V.I.Klassen, and V.A. Morkrossauv, An introduction to theory of flotation. London, Butterworths, p. 260. (1963).
- [202] J.L.Gains, Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces, Inter-science publishers. John Willey, p. 163. (1966).
- [203] M.L .Sekirifa. Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2012/2013).
- [204] A. Reffas, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université Mentouri Constantine. (2010).
- [205] S.Aziri., étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou. (2012).
- [206] R.T.Hukki, O. Vartiaien, An investigation of the collecting effect of fatty acids in tall oil on oxide minerals, particularly on il- menite. *Mining Eng.*, vol. 5, no. 8. pp. 818-820. (1953).
- [207] S. C.Sun, R. E.Snow, V. I.Purcell,. Flotation Characteristics of a Florida Leached-zone Phosphate Ore with Fattv Acids. *AIME Trans.*, 208, p. 70. (1957).
- [208] R.Kivalo , E. Lehmusvaara, An Investigation into the Collecting Properties of some of the Components of Tall Bil, *Transactions of International Mineral Dressing Congress, Stockholm*, p. 577. (1957).
- [209] M. N. Maillard Contribution à l'amélioration de la stabilité organoleptique de la bière: suivi du comportement de quelques antioxydants endogènes de l'orge et du malt. Thèse de Docteur en Sciences, Spécialité Science Alimentaires,

ENSIA, Massy, 148 pages. (1989).

- [210] H.Li, F. R. Van De Voort, A. A.Ismail, J.Sedman, R.Cox Trans, Determination of Edible Oils by Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 77, 1061-1067. (2000).
- [211] M.Mäkinen Lipid hydroperoxides : Effects of tocopherols and ascorbic acid on their formation and decomposition. Thesis in university of Helsinki. Departement of Applied Chemistry and Microbiology. 16-43. (2002).
- [212] X.Li Suechin, G. Cherian, A.hn Dong, T.Hardin Robert, S.Sim Jeong Storage, Heating, and Tocopherols Affect Cholesterol Oxide Formation in Food Oils.*J.Agric.Food Chem.* 44, 3830 - 3834. (1996).
- [213] J F. Scamehorn, Phenomena in Mixed Surfactant Systems. ACS Symposium Series 311, (American Chemical Society: Washington, DC). (1986).
- [214] P. M Holland, D. N. Rubingh, Mixed Surfactant Systems. ACS Symposium Series 501, (American Chemical Society: Washington, DC). (1992).
- [215] K.Hanumantha Rao, , S.Dwari, R. K. Lu, , A.Vilinska, , S. Somasundaran, Mixed anionic/non-ionic collectors in phosphate gangue flotation from magnetic fines, *The Open Mineral Processing Journal*, 4: 14-24. (2011).
- [216] Y.H. Hu, Y.H. Wang, D.Z.Wang, Flotation chemistry and desilication of aluminosilicate minerals [M]. Beijing: Science Press: 117–125. (2004).
- [217] A.Vidyadhar, K.Hanumantha Rao, I.V. Chernyshova, , Pradip, Forssberg, K S E. Mechanisms of amine-quartz interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256: 59-72. (2002).
- [218] D.W. Fuerstenau, , T.W. Healy, , P.Somasundaran, The role of hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation, *Trans. SME/AIME*, 229: 321-325. (1964).
- [219] A.Vidyadhar, K.Neha, R P. Bhagat, Adsorption mechanism of mixed collector systems on hematite flotation, *Minerals Engineering*, 26: 102-104. (2012).

# **ANNEXE**

## Protection de l'huile d'olive lors de stockage par l'ajout des plantes

La résistance à l'oxydation peut être améliorée par plusieurs méthodes. L'une des approches les plus appropriées est l'incorporation des antioxydants qui consiste à retarder l'oxydation de l'huile et prolonger sa durabilité. Ceci peut être réalisé par l'incorporation des plantes végétales (ail, romarin) contenant des molécules naturelles dotées d'activité antioxydante dans la masse d'huile d'olive.

### 1- Acidité

Le Tableau 1 donne la répartition des valeurs de l'acidité des échantillons d'huile d'olive vierge selon la masse des matériaux ajoutés en fonction de la durée de stockage.

**Tableau 1.** Evolution de l'acidité au cours du temps.

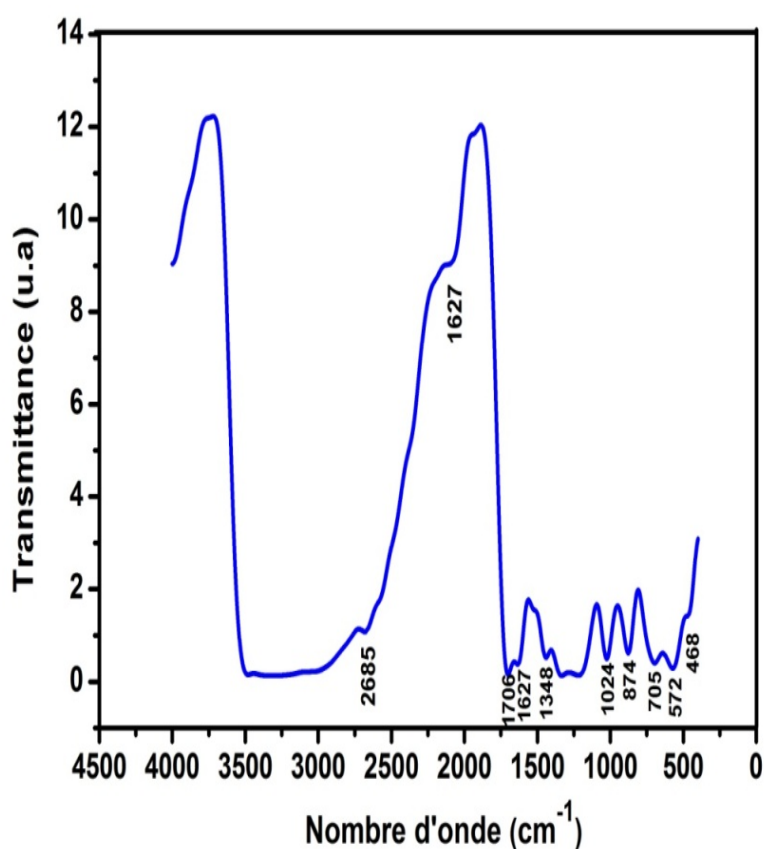
Echantillon	Masse (g)	Durée de stockage			
		0jrs	10jrs	20jrs	40jrs
<b>Témoin</b>	/	0,550	0,590	0,570	0,572
		0,550	0,575	0,585	0,574
<b>Série A</b>	0,1g	0,550	0,575	0,585	0,574
	0,3g	0,550	0,633	0,518	0,547
	0,5g	0,550	0,593	0,577	0,578
<b>Série B</b>	0,1g	0,550	0,620	0,584	0,541
	0,3g	0,550	0,656	0,582	0,590
	0,5g	0,550	0,523	0,580	0,550
<b>Série C</b>	0,1g	0,550	0,565	0,529	0,593
	0,3g	0,550	0,563	0,605	0,618
	0,5g	0,550	0,589	0,642	0,620

On remarque bien que l'acidité initiale de nos échantillons est de 0.55%, ce qui signifie que notre huile est extra vierge selon les normes établies par le COI.

D'après les résultats consignés dans le tableau on remarque que les valeurs de l'acidité exprimée en % d'acide oléique sont plus élevées dans le cas de l'huile d'olive contenant l'acide gallique (Série C) par rapport à l'huile contenant l'ail (Série B) et celle de la série A (huile contenant le romarin). La cause principale de cette différence revient au fait du caractère très acide de l'acide gallique que l'on peut prouver par la bande trop large située aux alentours de 2500 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation de vibration de la

fonction OH de l'acide carboxylique. Ce résultat peut nous renseigner sur les polyphénols contenus dans le romarin et l'ail.

Dans tous les cas, l'acidité ne varie pas d'une façon significative et avec l'ajout des matériaux en question. Ces résultats sont en parfaite concordance avec les travaux de N.Denisse qui a trouvé que l'acidité des noix et de soja auxquelles sont additionnés 180 à 60 ppm est constante pendant une durée de 22 jours de stockage. Cette tendance a été remarquée par S.Fodillors de l'étude de l'effet de  $\beta$  carotène et de la vitamine E sur la stabilité oxydative de type de l'huile d'olive vierge.



## 2- Absorbance au rayonnement UV

Tous les corps gras contiennent des époxydes et des hydroperoxydes en quantités plus ou moins importantes.

Les réactions d'isomérisation aboutissent à la formation des diènes et des triènes conjugués qui absorbent la lumière entre 225 et 280nm. En effet, les diènes conjugués et les produits primaires d'oxydation des acides gras qui se forment par réarrangement des doubles liaisons du radical alkyl des acides gras polyinsaturés lorsqu'ils ont une

structure diénique conjuguée absorbent la lumière au voisinage de 232 nm. Les triènes conjugués (dans le cas de présence des acides gras à trois doubles liaisons conjuguées) et les produits secondaires d'oxydation, tels les aldéhydes et cétones  $\alpha$ -insaturées, absorbent la lumière vers 270 nm. La détermination des absorbances au voisinage de ces deux valeurs permet de détecter et d'évaluer les quantités des produits d'oxydation : plus l'extinction à 232 nm est forte plus elle est peroxydée. De même, plus l'extinction à 270 nm est forte plus elle est riche en produits d'oxydation secondaires.

Le tableau 2 donne la répartition des valeurs des absorbances à 232 nm des échantillons d'huile d'olive vierge selon la masse des matériaux ajoutés en fonction de durée de stockage.

**Tableau 2.** Evolution des absorbances à 232 nm.

Echantillon	Masse (g)	Durée de stockage			
		0jrs	10jrs	20jrs	40jrs
Témoin	/	2,602	3,000	3,002	3,110
Série A	0,1g	2,602	3,514	3,213	3,156
	0,3g	2,602	3,091	2,988	3,116
	0,5g	2,602	3,045	2,271	3,156
Série B	0,1g	2,602	3,176	3,201	3,150
	0,3g	2,602	3,028	2,554	3,044
	0,5g	2,602	2,836	3,093	3,099
Série C	0,1g	2,602	2,928	2,746	2,837
	0,3g	2,602	2,815	3,053	2,970
	0,5g	2,602	3,000	2,783	2,840

D'après le tableau 2, les absorbances à 232 nm ont tendance à augmenter. Les valeurs les plus petites sont observées dans la série C de l'huile d'olive contenant l'acide gallique. Par ailleurs, tous les échantillons de la série A et la série B ainsi le témoin présentent une légère augmentation durant toute la période de stockage. Ils sont donc à la première étape de propagation qui correspond à la formation des peroxydes mais pas des hydroperoxydes.

L'oxydation des lipides croit avec la concentration en composés résultant de la dégradation des hydroperoxydes, cela est confirmé par une augmentation des valeurs de l'absorbance à 270 nm. L'extinction à 270 nm permet de déterminer la prolifération de

l'oxydation, les produits secondaires d'oxydation et en particulier les  $\alpha$ -dicétones. Cette évolution de l'absorbance pour les échantillons de l'huile d'olive est donnée par le Tableau 3.

**Tableau.3.** Evolution des absorbances à 270 nm.

Echantillon	Masse (g)	Durée de stockage			
		00jrs	10jrs	20jrs	40jrs
<b>Témoin</b>	/	0,305	0,365	0,281	0,315
		0,305	0,386	0,373	0,330
<b>Série A</b>	0,1g	0,305	0,386	0,373	0,330
	0,3g	0,305	0,719	0,303	0,338
	0,5g	0,305	0,332	0,329	0,321
<b>Série B</b>	0,1g	0,305	0,454	0,315	0,325
	0,3g	0,305	0,419	0,217	0,315
	0,5g	0,305	0,409	0,308	0,355
<b>Série C</b>	0,1g	0,305	0,375	0,322	0,362
	0,3g	0,305	0,427	0,345	0,358
	0,5g	0,305	0,412	0,339	0,358

On remarque une légère augmentation pour tous les échantillons après 40 jours, cela pourrait signifier que la propagation de l'oxydation de l'huile d'olive n'a pas atteint son stade final (décomposition des hydroperoxydes). Cette résistance à l'oxydation peut être due aux conditions de stockage (obscurité) car le mécanisme de la photo-oxydation est beaucoup plus rapide que celui de l'auto-oxydation. On a trouvé qu'après deux mois de stockage, les composés d'oxydation secondaire sont majoritaires dans les huiles stockées sous lumière diffuse, tandis que dans les huiles stockées dans l'obscurité, ce sont les composés d'oxydation primaire qui prédominent.

Pour confirmer ce résultat on recourt à mesurer  $\Delta K$ .

**Tableau 4.** Valeur de  $\Delta k$  de l'huile d'olive initiale.

Echantillon	K <sub>232</sub>	K <sub>266</sub>	K <sub>270</sub>	K <sub>274</sub>	$\Delta k$
Huile d'olive extra vierge	2,602	0,270	0,305	0,253	0,043

Pour distinguer l'absorption due aux produits secondaires d'oxydation de celle due aux systèmes conjugués (système triénique), nous déterminons le paramètre  $\Delta K$ . La valeur de  $\Delta K$  ne devrait dépasser 0.01 pour les huiles vierges.

Le tableau nous renseigne sur les caractéristiques physiques de l'huile étudiée.

**Tableau 5.** Evolution des valeurs de  $\Delta K$  des échantillons de l'huile.

Echantillon	Masse (g)	Durée de stockage			
		0jrs	10jrs	20jrs	40jrs
Témoin	/	0,043	0,015	-0,012	0,006
		0,043	0,026	0,00	0,011
Série A	0,1g	0,043	0,026	0,00	0,011
	0,3g	0,043	0,037	-0,031	0,008
	0,5g	0,043	0,032	-0,017	-0,011
Série B	0,1g	0,043	0,050	-0,026	-0,028
	0,3g	0,043	0,056	-0,033	-0,011
	0,5g	0,043	0,010	-0,020	-0,004
Série C	0,1g	0,043	0,090	-0,012	0,009
	0,3g	0,043	0,036	-0,012	0,007
	0,5g	0,043	0,044	-0,012	0,020

D'après les tableaux des absorbance à 232 et 270 nm, on remarque bien que ces dernières sont moins évoluées par rapport à celles à 232 nm ce qui indique bien que cette huile n'a pas dépassé la deuxième étape de propagation de l'oxydation (décomposition des hydroperoxydes et formation des composés non radicalaires). Quant à la valeur de  $\Delta K$ , elle semble un peu élevée par rapport à la norme malgré que l'huile n'ait pas atteint la deuxième étape de formation des composés secondaires d'oxydation, cela peut être expliqué par la migration des doubles liaisons le long de la chaîne grasse (triènes conjugués).

On peut donc recommander l'emploi des antioxydants naturels qui ont montré leur efficacité comme étant des retardataires de l'altération de l'huile d'olive pour substituer les antioxydants synthétiques qui présentent souvent des toxicités.

D'autre part, on peut recommander également l'incorporation des antioxydants surtout l'acide gallique dans la masse des huiles et des acides gras libres pour augmenter leur efficacité en terme de collecteurs.

# **ARTICLE PARU**

# Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences

## Approach To The Study Of Vegetable Oils As Collectors: Study Of Collection Power Between Oleic Acid, Linseed Oil And Olive Oil.

BOUKRAA Aissam<sup>1\*</sup>, and BOUHENGUELMustapha<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratory of applied Chemistry and technology of materials (LACTM), University of LarbiBenH'hidi, Oum El-Bouagui – Algeria.

<sup>2</sup>Laboratory of applied Chemistry and technology of materials (LACTM), University of LarbiBenH'hidi, Oum El-Bouagui – Algeria.

### ABSTRACT

Industrial development is always accompanied by the degradation of the environment; this is the case for the flotation of minerals incoming in the composition of phosphate ores. This method uses specific reagents called collector for the purpose of hydrophobizing the inorganic surface to float. To minimize the harmful effects of synthesized collectors, one resorts to the use of two vegetable oils known for their nutritional and therapeutic interest and even for their high saturated and unsaturated fatty acids known as anionic collectors and float well carbonates mineral sphosphate. Our study, based primarily on the power of collection, is a comparison between our vegetable oils, namely linseed oil and olive oil, and a pure fatty acid which is oleic acid in terms of collection power. Our research aims to characterize the materials by using infra red spectroscopy only because it can easily identify the characteristic peaks that we want to detect. The second goal is to study the influence of all parameters on the adsorption of anionic collectors. The originality of this work is to study vegetable oils as collectors by comparing the results with those made with pure acids incoming in these oils. The results show on one hand that the adsorption is promoted in an acidic medium and ends its maximum after 2 minutes at a temperature of 60°C and a concentration not exceeding 0.1 g/l. On the other hand, the approach made by the use of vegetable oils instead of acids incoming in the formation of these oils showed two important things: the unsaturation is a very important parameter in the collecting efficiency; the collector contains more unsaturated bonds is very powerful. The siccativity, too, plays a big role in adsorption. Then, the final result is that the olive oil shows high adsorption efficiency because it contains a large quantity of oleic acid and some small percentages of linoleic acid (2 unsaturations) and linolenic acid (3 unsaturations). Olive oil has another feature that prevents oxidation of its double bonds, a property that we can not find in linseed oil. This property is guaranteed by the phenolic compounds protecting the oxidation of double bond.

**Keywords:** Adsorption, Collectors, Vegetable oils, Phosphate ores, Carbonates

*\*Corresponding author*

## INTRODUCTION

It has long been recognized that unsaturated fatty acids are generally the best flotation collectors for their saturated counterparts. From the study of palmitic acid collecting properties, oleic, linoleic and linolenic on ilmenite, rutile, hematite and magnetite, Hukki and Vartiainen concluded that power accumulator of fatty acids increased in function of unsaturated hydrocarbon chain [1].

Sun, Snow, and Purcel studied the properties collection of unsaturated fatty acids as collectors for phosphate ores and concluded that the power increases with increasing collect unsaturated hydrocarbon chain of up to two double bonds [2].

They worked on the collection of fatty acids properties considered collectors of phosphate ores and concluded that the collecting power increases with the increase in unsaturated carbon chain.

Sun work studying the collection power of the C18 fatty acids of 37 minerals showed that the collecting power of these acids increases in the order:

Stearic → oleic → linoleic → linolenic.

Hukki and Vartiainen, showed that linolenic acid was higher powerful collector than the oleic acid and linoleic acid as collector magnetite. They also found that the ricinoleic acid was a more effective collector for the other mineral.

Seeking to explain the superiority of unsaturated acids, the authors estimated the effects of the critical micelle concentration, surface activity, and hydrolysis. It was concluded that surface activity decreases and increases critical micelle concentration in the case of unsaturated acids increases. In view of the superiority of the unsaturated acids as collectors for many minerals, attention has been directed to the use of fatty acid materials such as crude oils and oils of high linseed which contain significant amounts of these acids. Our study aims to determine the effect of unsaturation of the hydrocarbon chain of the fatty acids on the collection of properties in the calcite, and provides comparable test work with natural products rich in unsaturated acids [3,5].

## METHODOLOGY

The qualitative study of adsorption of collectors on mineral surfaces is a key factor for the development of enrichment technology and concentration of ores by flotation [6, 9].

The surfaces of mineral oxides and silicates can adsorb charged collector having charge of opposite sign on the pole portion. Hydrophobicity of the flotation surface is due to the great length of hydrocarbon chain of the collectors used and the concentration of these collectors must remain low enough to avoid the formation of micelles of surface.

In our study, we carried out an experiment at a concentration of 500 mg/l in acidic or weakly acidic medium [10, 11]. The acidic medium of good flotation of calcite is created by the phosphoric acid which plays the role of a regulator and a depressant simultaneously. Calcite treated under the conditions described above with or under hot water washing under go filtration and drying at room temperature followed by infrared spectroscopic examination [12].

The quantitative study is based on the formation of a complex extractable with an organic solvent and is based on the spectrophotometric assay of a complex surfactant-methylene blue. We have, therefore, to introduce into a separatory funnel, 5 ml of 0.1 M NaOH, 5 ml of methylene blue (0.025%) by adding 10 ml of chloroform. Shaken for 2 minutes and allowed to stand for extracting the chloroform solution. This extraction 10 ml portions of chloroform was repeated twice more until the formation of a colorless chloroform portion. In a second separating funnel, we introduce the test while adding 50 ml of distilled water, salt to extract the fatty acid, 40 ml of 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and finally 10 ml of chloroform. The contents were stirred and allowed to stand. Were separated after the lower layer of chloroform in a 100 ml beaker by adding Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to wash the chloroform solution. We must make two additional chloroform extractions and recovered in the 100 ml

beaker. The amount recovered is treated with chloroform phase of the first bulb. Shaken well for 5 minutes then recovered chloroform phase into a 25 ml volumetric flask containing 2 ml of acetone. After the stirring, proceeds to read in a spectrophotometer at the wavelength 650 nm [12].

## Materials

### Identification of oleic acid

Carboxylic acid dimers show a broad and intense absorption due to the elongation of the OH bond between  $2500$  and  $3300\text{cm}^{-1}$ . The band is centered on  $3000\text{cm}^{-1}$ . Weaker CH bands are often superimposed on the broad OH band link between  $2855$  and  $2950\text{cm}^{-1}$ . Group C=O in carboxylic acid dimer absorbs between  $1706$  and  $1720\text{cm}^{-1}$ , which is our case, where the spectrum shows an intense peak at  $1700\text{cm}^{-1}$ . The carboxylate ion gives rise to two bands: a strong band of asymmetric stretching  $1650$  and  $1550\text{cm}^{-1}$  and a weaker symmetrical band around  $1400\text{cm}^{-1}$  (Figure 1).

### Characterization of olive oil by IR spectroscopy

Observable bands in the region  $3000$ - $2800\text{cm}^{-1}$  are attributable to stretching vibrations of the C-H bond of the  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  groups. Two intense bands at  $2924$  and  $2853\text{cm}^{-1}$  attributable respectively to the vibrations of symmetric and asymmetric elongation of  $\text{CH}_2$ . Another medium intensity band observable in  $2953\text{cm}^{-1}$  is due to the vibration of asymmetric elongation of  $\text{CH}_3$ . In the low frequency region, only the  $\text{CH}_2$  deformation vibration is observable. The bands  $1458$  and  $1232\text{cm}^{-1}$  are attributable to shearing deformation vibrations out of the plane. A low intensity band is observable to  $3008\text{cm}^{-1}$  and the band situated around  $724\text{cm}^{-1}$  are due to vibration elongation "cis" group=C-H.

The most intense band of the spectrum is observed around  $1750\text{cm}^{-1}$ . This band is due to the stretching vibration of C = O group, characteristic of esters. The intensity of this peak is inversely proportional to the number of carbon atoms (the carbon chain length).

The low frequency region often contains bands of low intensity is  $1150\text{cm}^{-1}$ ; this band is due to the stretching vibration of C-O group of esters (Figure 2).

### Linseed oil characterization by IR spectroscopy

Our FTIR spectrum shows a medium intensity peak at  $720\text{cm}^{-1}$  corresponding to the band of the double bonds in the *cis* configuration (Z). In contrast, the spectrum shows no peak characteristic of the CH of the double bonds in the *trans* configuration (E) to  $970\text{cm}^{-1}$ . Therefore, all double bonds of linseed oil are in the "cis configuration". Also, the spectrum clearly stands a very strong band at  $1750\text{cm}^{-1}$  indicating the existence of the link C=O (Figure 3).

### Identification of pure calcite by IR spectroscopy

The calcite used in the investigation was marble from Djebel el Onk, Tebessa, Algeria. Hexagonal and rhombohedra carbonates give an intensive broad absorption in the region  $1400$ - $1560\text{cm}^{-1}$ . The doublet  $871\text{cm}^{-1}$  and  $848\text{cm}^{-1}$  is a characteristic of aragonite which has the chemical composition and crystal structure similar to those of calcite (Figure 4).

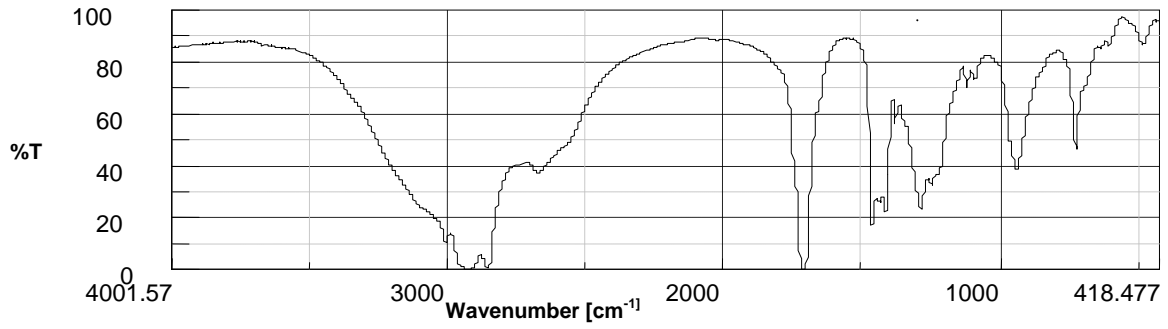


Figure1: FTIR spectrum of oleic acid

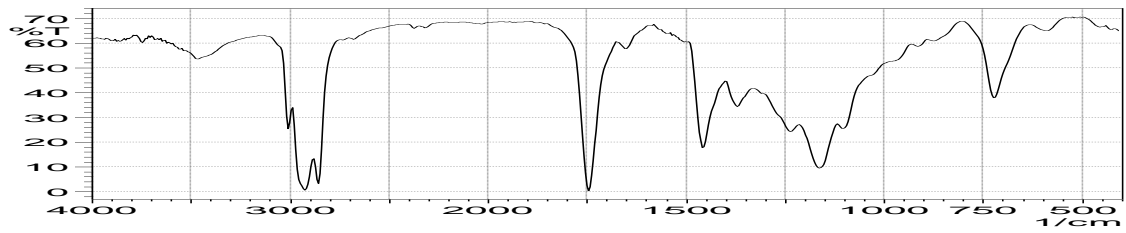


Figure 2: FTIR spectrum of olive oil.

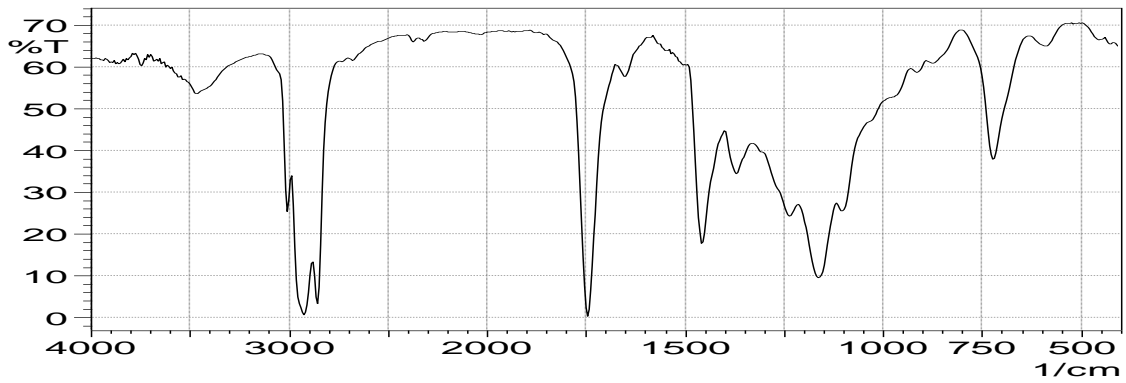


Figure 3: FTIR spectrum of linseed oil.

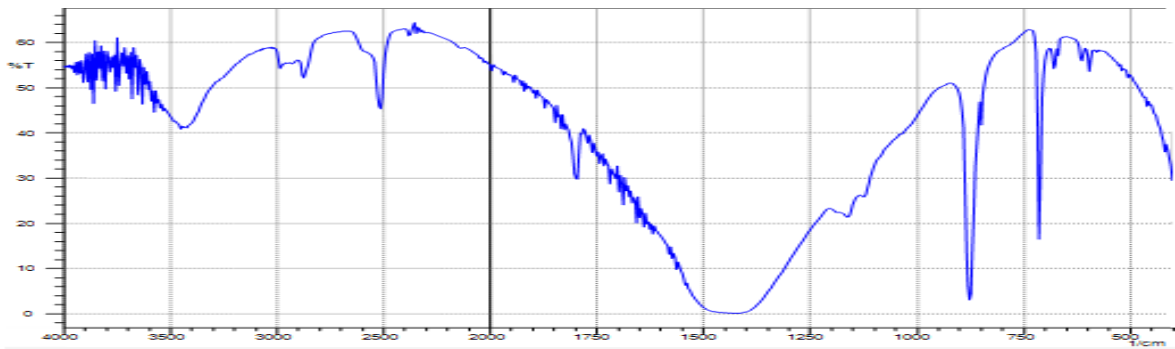


Figure 4: FTIR spectrum of pure calcite.

## DISCUSSION OF RESULTS

### Qualitative Study of adsorption of oleic acid on the calcite by IR spectroscopy

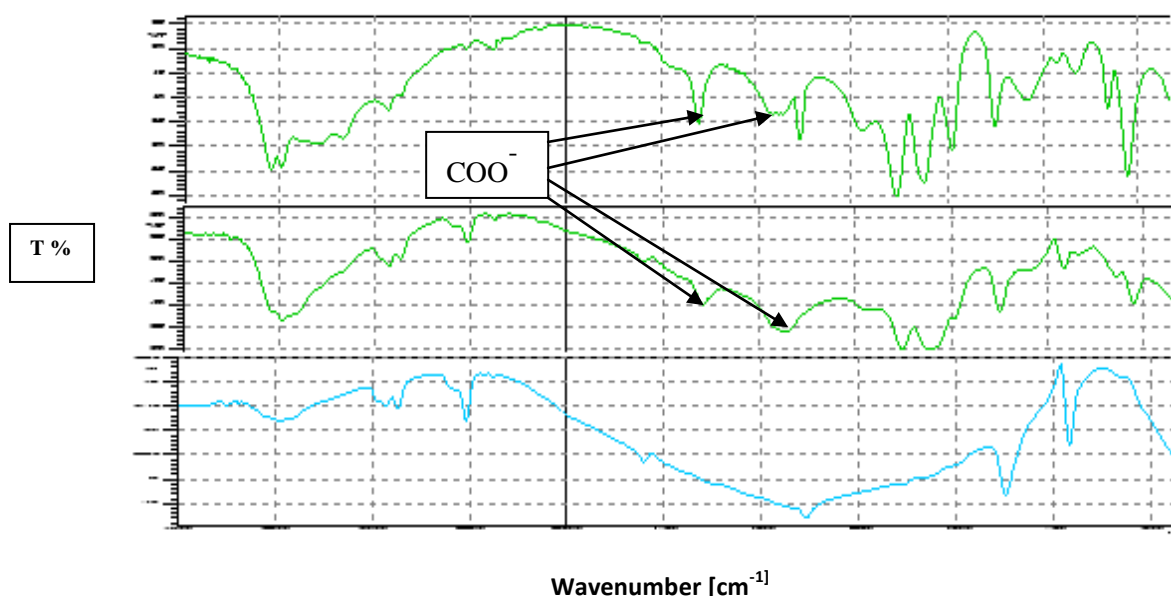
The peaks  $474\text{ cm}^{-1}$  and  $1099\text{ cm}^{-1}$  may be attributed to the anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . The peaks pointing to  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  and the peak lying around  $2500\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to CH oleic acid. The intense peak at  $1650\text{ cm}^{-1}$  and the two peaks at about  $1420\text{ cm}^{-1}$  and  $1480\text{ cm}^{-1}$  are characteristic of the anion  $\text{COO}^-$ . After washing with hot water for 2 minutes, we see that the peaks located at  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  and  $1480\text{ cm}^{-1}$  characterizing the ionic form, begin to disappear while losing their intensities in a progressive manner. After a second washing with hot water, no trace of oleic acid is observed. (Figure6)

### Adsorption of linseed oil on calcite

Diagnosis by IR spectroscopy shows the peaks  $474\text{ cm}^{-1}$  and  $1099\text{ cm}^{-1}$  attributed to the anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . The peaks pointing to  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  and  $2500\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to CH oleic acid. The intense peak at  $1650\text{ cm}^{-1}$  and the two peaks at about  $1420\text{ cm}^{-1}$  and  $1480\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the  $\text{COO}^-$  anion. After washing with hot water for 2 minutes, we see that the peaks located at  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  and  $1480\text{ cm}^{-1}$  characterizing the ionic form, begin to disappear while losing their intensities in a progressive manner. After a second washing with hot water, no trace of oleic acid is observed. So we can conclude that only the reactivity of the acid function comes into play: no trace of the double bond. (Figure7)

### Adsorption of olive oil on calcite

Diagnosis by IR spectroscopy shows the peaks  $474\text{ cm}^{-1}$  and  $1099\text{ cm}^{-1}$  attributed to the anion  $\text{PO}_4^{3-}$ . The peaks pointing to  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$  and the peak lying around  $2500\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to CH oleic acid. The intensive peak at  $1650\text{ cm}^{-1}$  and two peaks at around  $1420\text{ cm}^{-1}$  and  $1480\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the  $\text{COO}^-$  anion. The spectrum shows a moderately intense peak around  $720\text{ cm}^{-1}$  which attributed to the double C = C bond forming fatty acids in olive oil. After two washes with hot water, we see that the peaks located at  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  and  $1480\text{ cm}^{-1}$  characterizing the ionic form and the peak of the C = C double bond remain unchanged. After the third wash with hot water, the peaks located above begin to disappear while losing their intensities in a progressive manner. We can easily notice that the peak characterizing the rhombohedra carbonates began to appear which supports our hypothesis about the nature of pic  $720\text{ cm}^{-1}$ . Therefore, it can be concluded that the reactivity of the acid as well as the function of the double bond C = C are involved. (Fig 8)



**Figure:6/ A:** FTIR spectrum of calcite treated by oleic acid (C= 500mg/l, pH= 4.8, T= (60°C, 80°C)). **B:** FTIR spectrum of calcite treated by oleic acid after first washing by hot water (pH= 4.8, T= (60°C,

80°C)). C: FTIR spectrum of calcite treated by oleic acid after second washing by hot water. (pH= 4.8, T= (60°C, 80°C)).

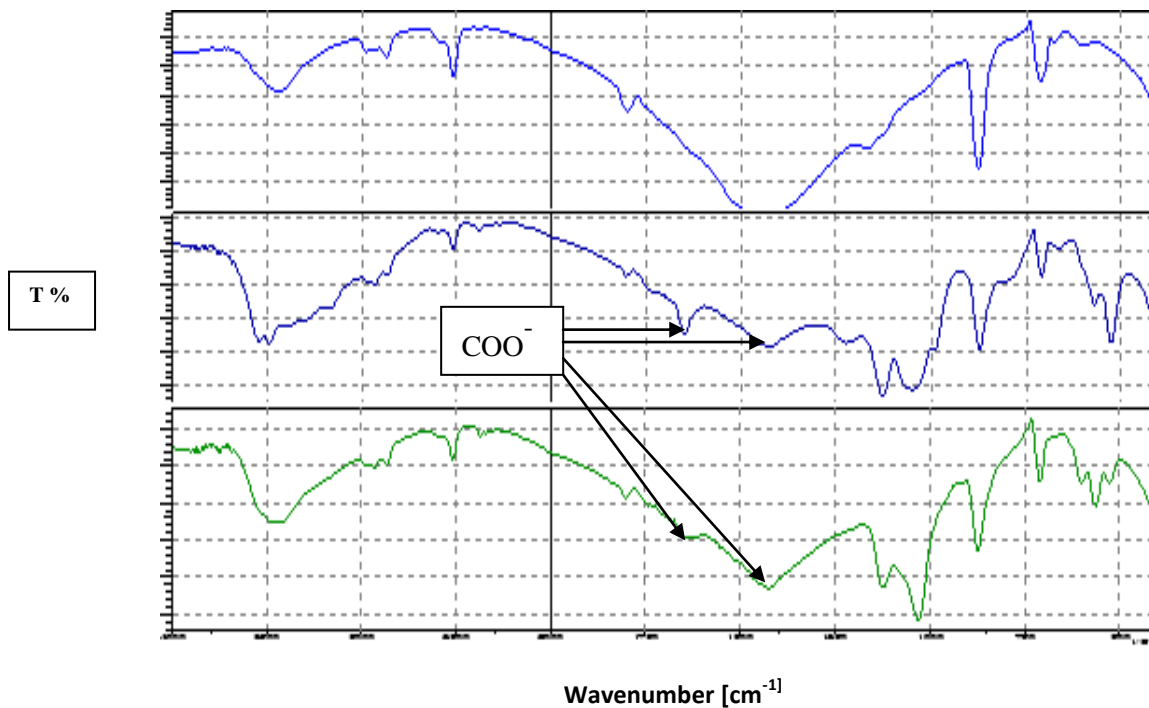


Figure:7/ A: FTIR spectrum of pure calcite. B: FTIR spectrum of calcite treated by linseed oil (C= 500mg/l, pH= 4.8, T= (60°C, 80°C)). C: FTIR spectrum of calcite treated by linseed oil after first washing by hot water. (pH= 4.8, T= (60°C, 80°C)).

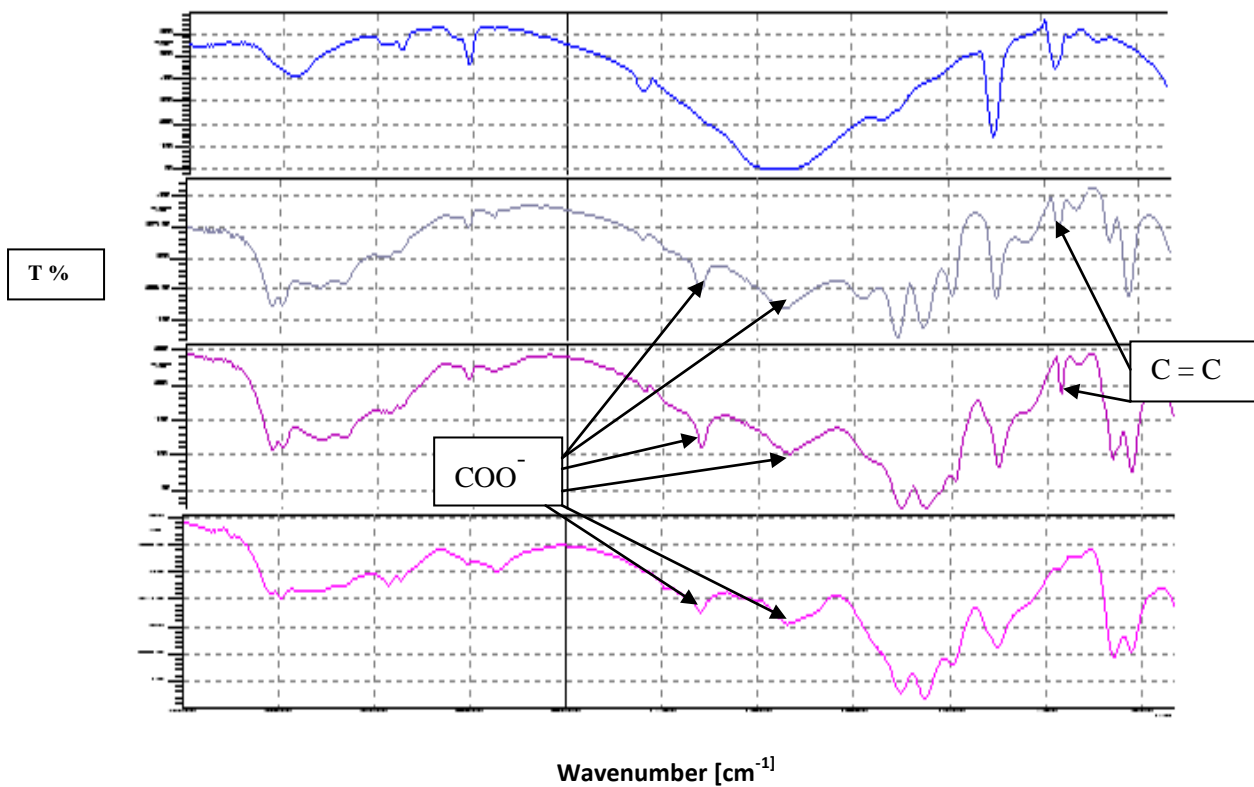


Fig.8 : A/ FTIR spectrum of pure calcite. B/FTIR spectrum of calcite treated by olive oil (C= 500mg/l, pH= 4.8, T=60°C, 80°C). C/FTIR spectrum of calcite treated by olive oil after first washing by hot water (P<sup>H</sup>= 4.8, t=2 min,

T= 60°C, 80°C). D/ FTIR spectrum of calcite treated by olive oil after third washing by hot water ( $p^H= 4.8$ , T=60°C, 80°C, t =2 min).

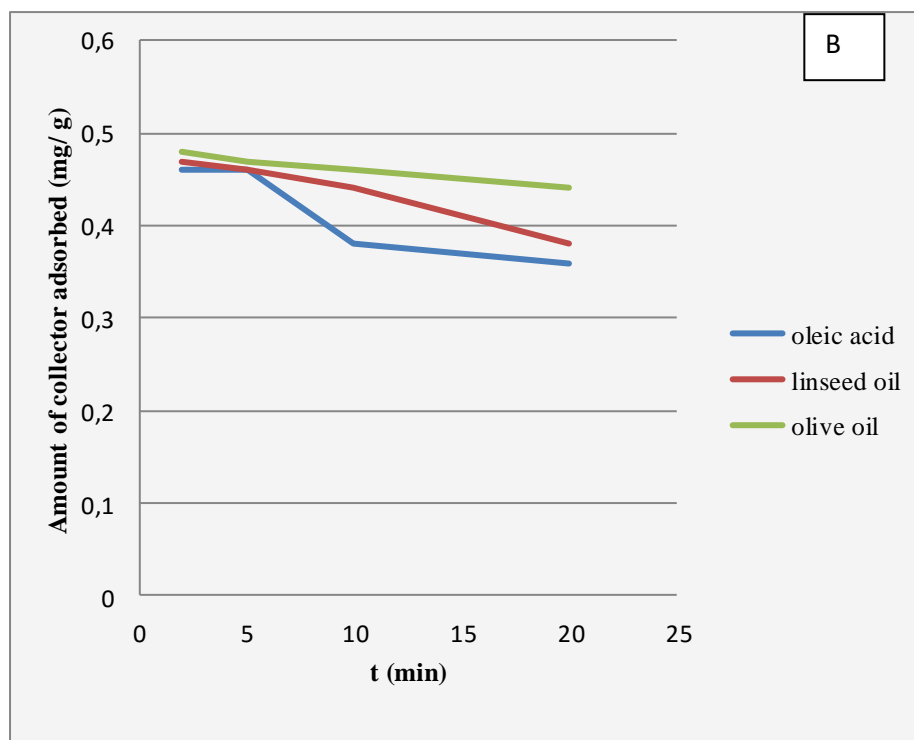
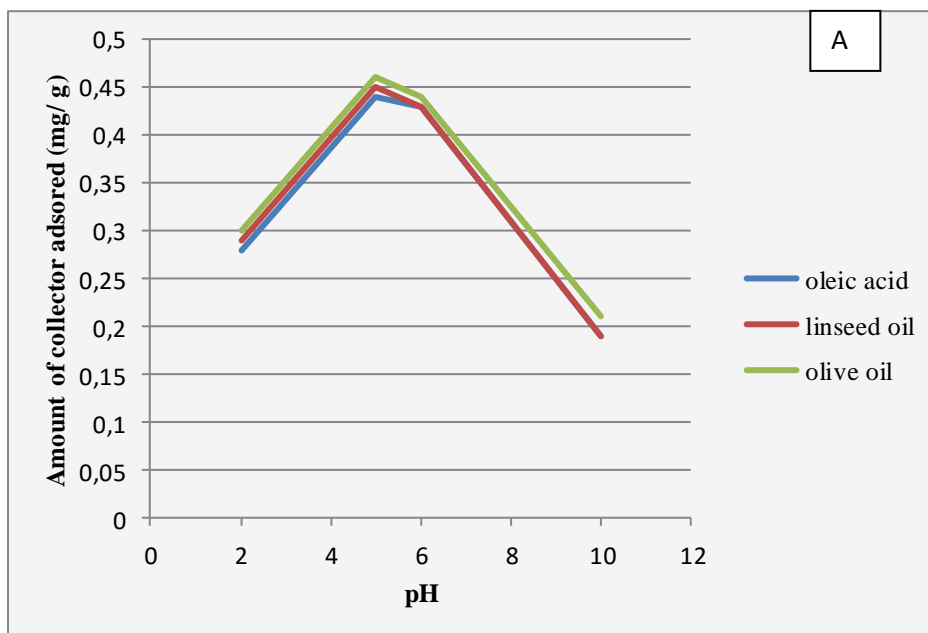
### Quantitative Study of adsorption of anionic collectors on surface of calcite

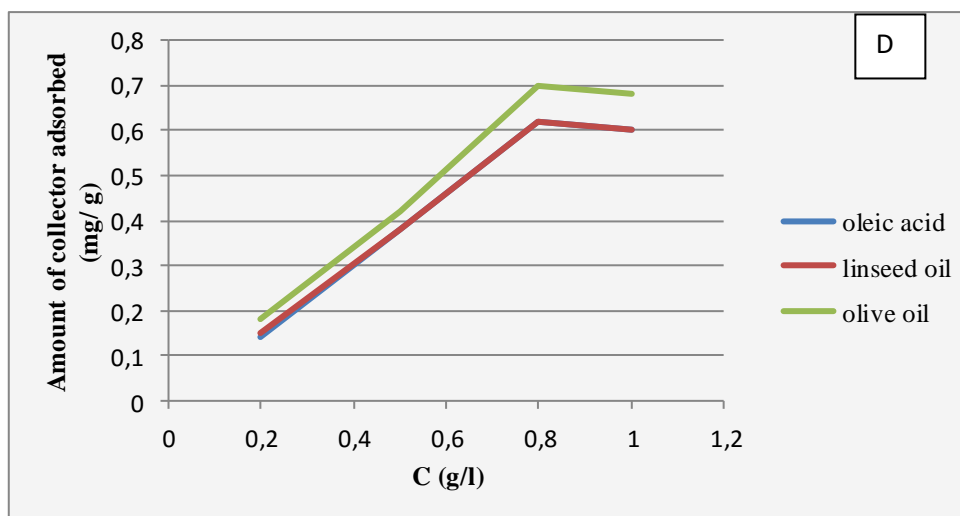
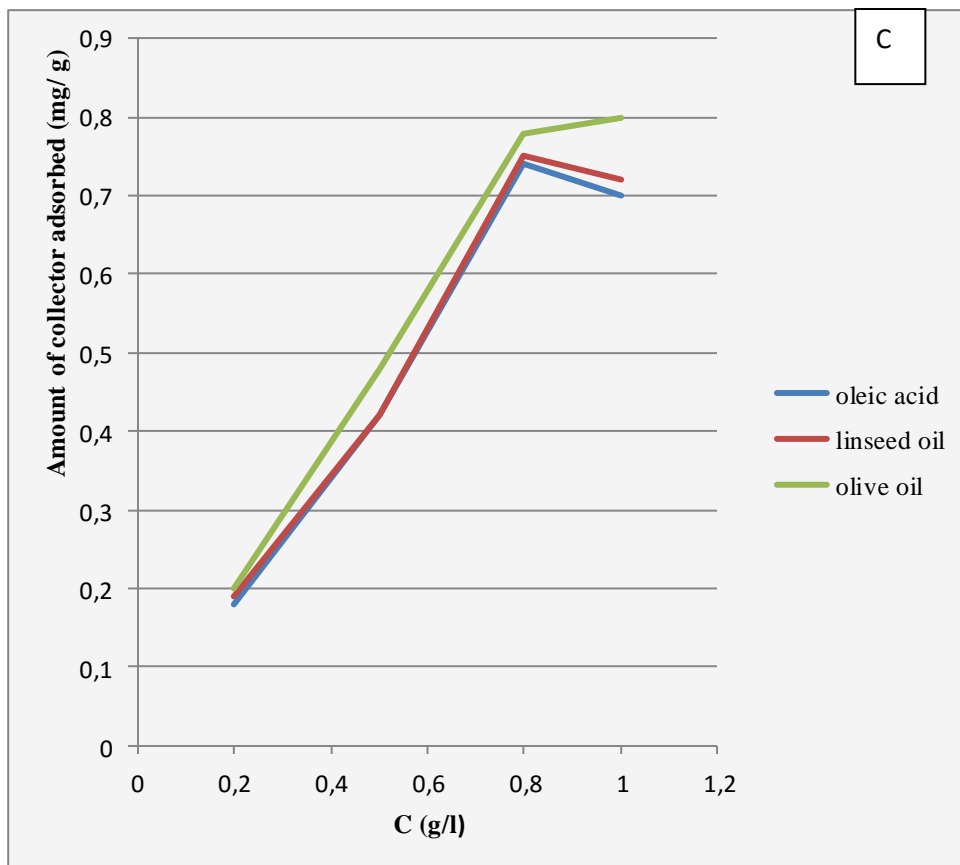
Adsorption of Na-oleate, Na-linoleate and Na-linolineate on calcite is pH dependent. The data presented in Fig12A illustrate the effect of pH at different levels. The formation of Ca-oleate, Ca-linoleate and Ca-linolineate first increases with increasing the concentration of Na-oleate, Na-linoleate and Na-linolineate. At low pH, Adsorption of Na-oleate on calcite increases and becomes maximum. Beyond this maximum, adsorption decreases rapidly as the concentration of Na-oleate, Na-linoleate and Na-linolineate increases. This result indicates that the formation of Ca-oleate, Ca-linoleate and Ca-linolineate decreases at high pH values with respect to low pH values obtained in this study.

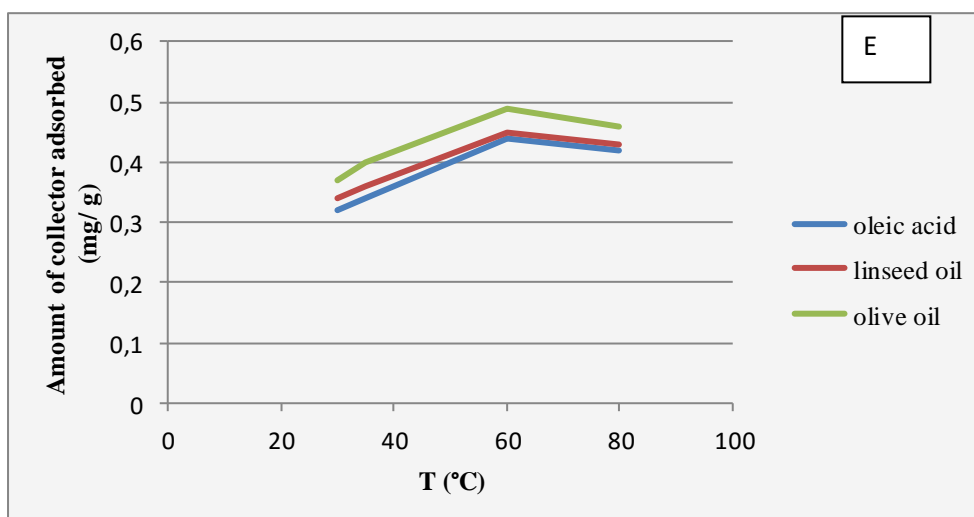
The effect of contact time on Adsorption on the calcite surface is shown in Figure12 B. The adsorption rate of Na-oleate, Na-linoleate and Na-linolineate on calcite initially increases with time. After the first 2 minutes, the amount adsorbed on calcite for an initial concentration of 0.5 g / l was almost 89%. The optimum adsorption was created within 2 min. After this time, the optimum amount adsorbed on calcite decreases. This indicates that the calcite surface was saturated with Na-oleate, Na-linoleate and Na-linolineate therefore beyond 2 min desorption of Na-oleate, Na-linoleate and Na-linolineate on the calcite surface occurs.(Figure12B).

Figure12 C shows that adsorption of Na-oleate, Na-linoleate and Na-linolineate on calcite increases as the initial concentration increases at pH 5 and pH 9. At low pH 5, the adsorption on calcite increases and maximal adsorption was observed at concentration of 0.8g/l. Beyond this maximum, adsorption decreases rapidly as the concentration increases. At pH 9 there was also a sharp increase in the adsorption of collector on calcite, also maximum adsorption was observed at concentration 0.8 g / l at pH 5 and pH 9. In aqueous solution, Na-oleate Na-linoleate and Na-linolineate are molecularly dispersed at low concentrations. However, when a certain critical concentration is reached, the surfactant molecules form micelles. (Figure12 D)

Figure12 D shows the amount of Na-oleate adsorbed on calcite in the formation of Ca-oleate. This study was carried out at a concentration of Na-oleate 0.5 g/l. The ranges of the temperatures were between 30 and 80°C. A concentration of collector 0.5g/l, the amount of collector adsorbed on calcite gradually increases as the temperature increases from 30 to 35°C. The optimum temperature of the adsorption was observed at 60°C. In addition to the optimum temperature there was a small decrease to 80°C followed by desorption when the temperature increases. (Figure 12E)







**Figure12A:**Influence of pH on adsorption on calcite. (T=60°C, t =2min, C= 0, 5g/l.)/**Figure12B:**Influence of contact time on adsorption on calcite. (T=60°C, pH = 5, C= 0, 5g/l)/**Figure12C:**Influence of initial concentration on adsorption on calcite.(T=60°C, pH = 5, t= 2min.)/**Figure12D:**Influence of initial concentration on adsorption on calcite. (T=60°C, pH = 9, t= 2min.)/ **Figure12 E:**Influence of temperature on adsorption on calcite. (T=60°C, t =2min, C= 0, 5g/l.)

### Interpretation of results

In order to clarify the mechanism of adsorption of oleic acid on the calcite, it is necessary to recall certain features of this collector. Because of the double bond between C<sub>9</sub> and C<sub>10</sub> with the *cis configuration*, the carbon chain is curved. It follows that the length of the molecule is about 14 Å, while the lipophilic group of the corresponding saturated fatty acid, stearic acid, is about 23 Å. If we consider a section perpendicular to the molecule, the geometric dimensions are 20.4 Å. Along a plane parallel to the terminal carbon of the carboxyl group, the area occupied by the latter is 24.2 Å. Most authors agree that the diameter of the carboxylic group of oleic acid is about 4.2 Å. When the adsorption of collector on mineral surface, it is appropriate to distinguish three types of attraction power: The interaction of the polar group collector with the surface of the mineral, the interaction between the polar groups of the ion collector and the energy of association of non-polar groups of the carbon chain.

The examination of the isotherms obtained shows that Adsorption is highly pH dependent.

At PH = 9, all acids are completely dissociated. All acids have indeed a characteristic peak at 1704cm<sup>-1</sup> to the "Stretching mode" of the carbonyl group. Ionization of this group slid this peak to a lower wave number, between 1600 cm<sup>-1</sup> and 1420 cm<sup>-1</sup> and 1480 cm<sup>-1</sup> and 1420 cm<sup>-1</sup> assigned to the respective "Stretching mode" and antisymmetric of the carbonyl group.

At pH = 5, only a part of the oleic acid is dissociated. In this acidity range, oleates ions are adsorbed by electrostatic attraction in the *Stern layer* and can change the sign of the surface charge. In addition, the presence of oleic acid gives rise to a physical adsorption in multilayers. It does not necessarily form a monolayer followed by a second layer. The multilayer adsorption can then take place before all the possible sites are filled. At this pH, the adsorbed species can not be easily washed. This behavior is due to the presence of free oleic acid, which is highly soluble in water, is maintained at the surface by hydrogen bonding enhanced by the acidity of the environment.

In conclusion, the decrease in pH is associated with an increase of adsorption of oleic acid and a strengthening of the flotation. In basic medium, oleates ions are easily desorbed from the surface of the mineral and the flotation is deteriorated.

The decrease in the formation of Ca-oleate, Ca-linoleate and Ca-linoleate at pH values above can probably be due to the increase of electrostatic repulsion between the micelles. As this study shows that critical micelle concentration changes at high pH values, since a change in the CMC was observed at pH 9 and pH 10 with respect to the value obtained at pH 4 and pH 6.

The adsorption of Na-oleate on calcite is temperature dependent. Decreasing the adsorption of oleate to calcite at a temperature as shown in Figure 7 may be associated with an increase in solubility. In Adsorption, the temperature should not only affect the adsorption process, but also the solubility of the adsorbate. Since the solubility of a substance determines its chemical potential, which in turn controls adsorption, solubility is a factor that can not be ignored in any investigation of Adsorption solutions.

The decrease of adsorption with temperature increase can also be attributed to weak attractive forces between oleate, linoleate and linoleate and calcite due to the improvement of thermal energies of the adsorbate; making them attractive forces between oleate and calcite insufficient to maintain oleate binding site. This could lead to a desorption or bounce oleate on the surface of calcite instead of collision by combining with it.

The results of the flotation tests using oleic acid, linseed oil and olive oil show that the latter has the largest collection of power. We can easily conclude that the increase ordered in fatty acids gathering powers C18 is due to oxidisability double bonds. The double bonds of linoleic acid can undergo oxidation as a result of ventilation in the flotation cell and the oxidation may be the reason of linolenic acid and linoleic appearing less than or at least for the anomalous results.

Hydrolysis of soap solutions, either to form acid soaps or free acid, can be expected to affect the buoyancy properties. The soaps such as the sodium linoleate which hydrolyze to a lesser degree than sodium oleate may be provided to be upper manifolds.

The collection properties of oleic acid, linoleic and linolenic, do not follow the rule of Hukki and Vartiainen. Then, we can conclude that olive oil is thanks to its property of non-oxidation of the double bonds. This property is due to the existence of anti oxidants [13].

The iodine value of the linseed oil (between 170 and 204) is larger than that of olive oil (between 80 and 88). This index providing information on the number of double bonds indicating that flaxseed oil is siccative while olive oil is non-siccative. If we know that the siccativity is the oxidation of unsaturated fatty acids contained in binders such phenomenon in the presence of oxygen in the air oils, hydroperoxides are formed and covalent bonds are established between the acid chains fat [14].

## CONCLUSION

Completion of this work is the study of the effect of unsaturation on flotation performance while relying on comparing the characteristics of three collectors: the first is a pure fatty acid and the other two are essential oils high in saturated and unsaturated fatty acids. To understand the influence of the characteristics of each collector was used, first, to study the factors that influence on the adsorption of oleic acid known calcite where the results were satisfactory. Secondly, we tried to make an approach aimed to give a strategy helping to understand the characteristics of essential oils to recommend after as collectors.

First, the study began with characterization by IR spectroscopy to target isomerism unsaturations where the diagnosis showed isomerism "cis" for fatty acids forming the structure of each oil. Secondly, it was the study of three main indices that can give valuable information regarding each oil; three indices giving richness in fatty acids (iodine value), free fatty acid rich (acid number) and finally the index that provides information on the saponification of fatty acids of both oils.

Initial results have shown that linseed oil is siccative while olive oil is non-siccative. This property indicates that the siccativity is the cause of the fatty acid oxidation when exposed to air, oxygen reacts with them leading to chain reactions giving hydroperoxides.

However, virgin olive oil resists oxidative deterioration due to its lower composition of polyunsaturated fatty acids and the presence of phenolic antioxidants comprising polyphenols and tocopherols [14].

Adsorption tests have shown that the fatty acid collecting properties C18 unsaturated increased on calcite is associated with the oxidizability of the double bond, the degree of hydrolysis of the fatty acid soap solutions and the critical micellar concentrations solutions of fatty acids.

At the end of our work, we hope that the results are the first step for further studies aimed at treating vegetable oils as collectors taking this study as a starting point.

#### REFERENCES

- [1] Hukki R T and Vartiainen O, An Investigation of the Collecting Effects of Fatty Acids in Tall Oil on Oxide Minerals, particularly on Ilmenite, AIME Trans., 196, p. 818. 1953
- [2] Snow R.E, Flotation of phosphate ores containing dolomite, U.S. 1982.
- [3] Sun S C, Single Mineral Flotation with Linolenic, Linoleic, Oleic and Stearic Acids, presented at AIME Annual Meeting, February 1959
- [4] Cook M A and Last A W, Theory of oleic acid collector action, Bulletin of the university Utah, 1950.
- [5] Peck A S, Raby L H and Wadsworth M E, An Infrared study of the flotation of hematite with oleic acid and sodium oleate, Soc. Min. Eng. 1966. 301-307.
- [6] Polkin S I, On forms of fixation and flotation action of long chain collectors, Min. Processing Congress, Leningrad, 1968.
- [7] Adamov E.B, Evaluation technologique des ressources minérales - méthodes de recherche, Moscou, 1990.
- [8] Moudgil B.J, Flotation of Florida phosphate rocks using anionic collectors, FIPR publication 1991.
- [9] Outkin N.I, Non ferrous metallurgy, Moscou, 1990. 56-126.
- [10] Zellars-Williams Co, Anionic flotation of Florida phosphate, FIPR, 1989.
- [11] Lehr J.R, and Hsieh S.S., Beneficiation of high carbonate phosphate ores, U.S, 1981.
- [12] Morse, J.W. Geochemistry of sedimentary carbonate. Elsevier Amsterdam, Oxford – New York – Tokyo. 1990
- [13] Shahidi F, Janitha P K and Wanasundara P D. Phenolic antioxidant. CRC Crit. Rev. Food Sci.Nutr, 67-103. 1992
- [14] Leger C L. Vitamine E Tocophérols et composés apparentés: Propriétés antioxygène et rôle biologique source alimentaires. CNERNA-CNRS Commission "Nutrition –Membrane". Polytechnica, 1-157. 1992

## **Abstract**

The originality of this work is to study vegetable oils as collectors by comparing the results with those made with pure acids incoming in these oils. The results show on one hand that the adsorption is promoted in an acidic medium and ends its maximum after 2 minutes at a temperature of 60°C and a concentration not exceeding the CMC. On the other hand, the approach made by the use of vegetable oils instead of acids incoming in the formation of these oils showed two important things: the unsaturation is a very important parameter in the collecting efficiency; the collector contains more unsaturated bonds is very powerful. The siccativity, too, plays a big role in adsorption. Then, the final result is that the olive oil shows high adsorption efficiency because it contains a large quantity of oleic acid and some small percentages of linoleic acid (2 unsaturations) and linolenic acid (3 unsaturations). Olive oil has another feature that prevents oxidation of its double bonds, a property that we can not find in oleic acid. This property is guaranteed by the phenolic compounds protecting the oxidation of double bond.

The single mineral flotation tests in the presence of anionic collectors, quartz does not respond to flotation, but the C<sub>12</sub> amine flotation of quartz was observed to be pH and concentration dependent. The incorporation of olive oil between C<sub>12</sub> amine molecules decreases the electrostatic head-head repulsion and there by increasing the adsorption of C<sub>12</sub> amine due to attractive tail-tail hydrophobic bonds, besides forming a closely packed adsorbed layer enhancing the hydrophobicity. The increase in oleate concentration beyond C<sub>12</sub> amine concentration leads to the formation of soluble C<sub>12</sub> amine-oil complex / precipitate and the adsorption of these species decreased the flotation since the alkyl chains are in chaotical orientation with a conceivable number of head groups directing towards the solution phase.

**Keywords.** Adsorption, anionic and cationic collectors, vegetable oils, calcite, quartz.

## Résumé

L'originalité de ce travail est d'étudier les huiles végétales comme collecteurs en comparant les résultats avec ceux réalisés avec des acides purs entrant dans ces huiles. Les résultats montrent d'une part que l'adsorption est favorisée en milieu acide et aboutit à son maximum après 2 minutes à une température de 60 ° C et à une concentration ne dépassant pas la CMC. D'autre part, l'approche faite par l'utilisation d'huiles végétales à la place des acides rentrants dans la formation de ces huiles a montré deux choses importantes: l'insaturation est un paramètre très important dans le pouvoir de collecte; le collecteur contenant des liaisons insaturées est très puissant. La siccativité, aussi, joue un grand rôle dans l'adsorption. Ensuite, le résultat final est que l'huile d'olive montre un grand pouvoir d'adsorption à cause de sa contenance en grande quantité d'acide oléique et de petits pourcentages d'acide linoléique (2 insaturations) et linoléique (3 insaturations). L'huile d'olive a une autre caractéristique qui empêche l'oxydation de ses doubles liaisons, une propriété que nous ne pouvons pas trouver dans l'acide oléique. Cette propriété est garantie par les composés phénoliques protégeant l'oxydation de la double liaison.

Les essais de flottation en présence de collecteurs anioniques ne répond pas à la flottation de quartz, mais elle est observée avec l'amine en C<sub>12</sub> et elle est dépendante de pH et la concentration. L'incorporation d'oléate entre les molécules d'amines en C<sub>12</sub> diminue la répulsion électrostatique tête-tête et augmente ainsi l'adsorption de l'amine en C<sub>12</sub> en raison de liaisons hydrophobes arrière-queue attrayants conduisant à la formation d'une couche adsorbée étroitement tassée améliore l'hydrophobie. L'augmentation de la concentration de l'huile d'olive au-delà de la concentration d'amine conduit à la formation de complexe-précipité soluble d'amine/huile et l'adsorption de ces espèces diminue la flottabilité étant donné que les chaînes alkyles sont en orientation chaotique avec un certain nombre de groupes de tête en se dirigeant vers la solution.

**Mots clés.** Adsorption, collecteurs anioniques et cationiques, Huiles végétales, Calcite, Quartz.