



Licence Sciences et Technique (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Fabrication du savon et analyse des acides gras libres par chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse

Présenté par :

- CHAIBI Ghita

Encadré par :

- Pr. RAKASS Souad

Soutenu Le 09 Juillet 2021 devant le jury composé de :

- Pr .RAKKAS Souad
- Pr .BOUKIR Abdellatif
- Pr .CHAKROUNE Said

Année Universitaire 2020 /2021

Dédicaces

Je tiens à adresser mes dédicaces :

A

Mes chers parents, qui ont toujours été près de moi, et qui ne m'ont jamais épargné un effort pour m'aider, m'écouter et m'encourager. Puisse cet humble travail être le fruit de votre dévouement et un témoignage de ma gratitude.

Que Dieu vous procure longue vie plein de joie et bonheur.

Mes chères frères et sœurs, pour leurs amours et leurs immenses encouragements et pour m'avoir permis d'avoir la foi en soi. Que Dieu illumine vos chemins.

Mes chers amis et proches, qui ont pu éclairer mon chemin, et qui m'ont encouragé et soutenu tout au long de mes études.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce rapport, J'ai le réel plaisir d'exprimer mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont accompagné au cours de la réalisation de ce mémoire.

*En premier lieu, je tiens à exprimer mes remerciements et reconnaissances, les plus distingués, envers Mme. **RAKKAS Souad** qui a accepté d'encadrer mon travail, et qui m'a apporté ces précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont aux membres du jury professeurs **CHAKROUNE Said** et **BOUKIR Abdellatif** pour avoir accepté de juger ce travail.*

Enfin un remerciement à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de ma profonde estime et gratitude.

SOMMAIRE

Dédicaces	I
Remerciements	II
Résumé.....	III
Summary	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux.....	VI
Liste des abréviations	VII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : Généralités sur le savon.....	2
1. Définition du savon	2
2. Les propriétés physico-chimiques du savon.....	2
2.1. La Température de fusion	2
2.2. La Densité.....	2
2.3. La Viscosité	2
2.4. L'hygroscopie.....	2
2.5. La Solubilité dans l'eau.....	3
2.6. Le savon est un agent tensioactif.....	3
2.6.1 La formation des micelles	4
2.6.2 Le pouvoir mouillant	4
2.6.3 Le pouvoir émulsifiant.....	4
2.6. Le pouvoir détergent.....	5
2.6.5 Le pouvoir moussant.....	5
3. Les différents types de savon	6
3.1. Le savon de Castille.....	6
3.2. Le savon de Marseille.....	7
3.3. Le savon d'Alpe	7

3.4. Le savon noir.....	8
3.5. Le savon blanc	8
3.6. Le savon animal	9
3.7. Le savon liquide.....	9
CHAPITRE II : La production du savon	10
1. Les matières premières nécessaires pour la fabrication du savon.....	10
1.1. Le corps gras.....	10
1.1.1. Les composants d'un corps gras	10
1.1.2. Les indices techniques	11
1.2. Les lessives.....	12
1.3. L'eau.....	12
1.4. Les additifs.....	12
2. La production du savon par la réaction de la saponification	13
2.1. Le mécanisme de la réaction de saponification.....	14
2.2. La saponification à froid	15
2.2.1. <i>Les phases de la saponification à froid</i>	16
2.3. La saponification à chaud	17
2.3.1. <i>Les phases de la saponification à chaud</i>	17
CHAPITRE III : Les huiles nécessaires pour la production du savon	21
1. L'huile de coco.....	21
1.1. Définition.....	21
1.2. La composition chimique	22
2. L'huile d'olive	22
2.1. Définition.....	22
2.2. La composition chimique.....	23
3. L'huile de tournesol.....	23
3.1. Définition.....	23
3.2. Composition chimique.....	24

4. L'huile de ricin.....	24
4.1. Définition.....	24
4.2. La composition chimique.....	25
CHAPITRE IV : La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	26
1. Définition et principe de la chromatographie	26
2. Les types de la chromatographie.....	26
3. La chromatographie en phase gazeuse	26
4. La spectrométrie de masse	27
5. Le couplage Chromatographie en phase gazeuse /Spectrométrie de masse	27
5.1 Principe de fonctionnement du couplage CPG/SM.....	28
CHAPITRE V : Etude comparative de deux échantillons de savons par analyse les acides gras libres par CPG/SM.....	29
1. Conditions expérimentales	29
1.1. Echantillons et réactifs	29
1.2. Extraction des acides gras libres dans les deux échantillons des savons	29
1.3. La dérivation des acides gras libres par la silylation.....	29
1.4. Les conditions chromatographiques	30
1.5. L'analyse des dérivés silylés par CPG / SM	30
2. Résultats et discussions	30
3. Conclusion.....	33
CONCLUSION GENERALE	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	35

Résumé

L'objectif de ce travail a été de faire une étude bibliographique sur le savon (sa définition, ses propriétés physico chimiques et ses différents types), les méthodes de fabrication du savon, aussi bien que les matières premières nécessaires pour sa production. Ce travail a également comporté une étude comparative entre deux échantillons de savon, le savon de lavage STUMBRAS (fabriqué à partir des graisses animales) et le savon de toilette SMILE (fabriqué à partir de l'huile de ricin) par analyse de leur composition en acides gras libres par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Cette étude a montré que les huiles végétales nécessaires pour la production du savon sont riches en acides gras. Les acides gras saturés apportent au savon son pouvoir moussant et lavant tandis que les acides gras insaturés apportent les propriétés nourrissantes et adoucissantes. La qualité du savon dépend fortement de sa composition en acides gras et en acides gras libres voire même que ces derniers sont des composants mineurs de la composition globale du savon. L'étude comparative entre deux échantillons de savon, le savon de lavage STUMBRAS et le savon de toilette SMILE a montré que le savon de lavage est pauvre en acides gras libres (1,24%) par rapport au savon de toilette (5,09%), ce qui indique que les savons de lavage sont souvent de moindre qualité que les savons de toilette.

Summary

The objective of this work was to make a bibliographic study on soap (its definition, its physical-chemical properties and its different types), the methods of manufacturing soap, as well as the raw materials necessary for its production. This work also included a comparative study between two samples of soap, the washing soap STUMBRAS (made from animal fats) and the toilet soap SMILE (made from castor oil) by analysis of their composition in free fatty acids by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

This study showed that the vegetable oils needed for soap production are rich in fatty acids. Saturated fatty acids provide the soap with its foaming and washing power while unsaturated fatty acids provide the nourishing and softening properties. The quality of the soap depends strongly on its composition in fatty acids and free fatty acids, even if the latter are minor components of the overall composition of the soap. The comparative study between two soap samples, the STUMBRAS washing soap and the SMILE toilet soap showed that the washing soap is low in free fatty acids (1.24%) compared to the toilet soap (5.09%), which indicates that washing soaps are often of lower quality than toilet soaps.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma simplifié d'un tensioactif

Figure 2 : Disposition des molécules de savon dans l'eau et formation des micelles

Figure 3 : Schéma représentant le mécanisme de lavage d'une fibre textile

Figure 4 : La mousse de savon

Figure 5 : Le savon de Castille

Figure 6 : Le savon de Marseille

Figure 7 : Le savon d'Alep

Figure 8 : Le savon noir

Figure 9 : Le savon blanc

Figure 10 : Le savon au lait d'ânesse

Figure 11 : Le savon liquide

Figure 12 : Schéma représentant la réaction de saponification

Figure 13 : Schéma représentant la première étape de la saponification (addition de HO^- sur l'ester)

Figure 14 : Schéma représentant la seconde étape de la saponification (Élimination du groupe alcoolate)

Figure 15 : Schéma représentant la troisième étape de la saponification (Réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate).

Figure 16 : La première étape de la saponification à froid (mélange de la soude et du corps gras)

Figure 17 : La seconde étape de la saponification à froid (moulage de la pâte savonneuse)

Figure 18 : La troisième étape (séchage des blocs des savons)

Figure 19 : Etape 1 de la saponification à chaud (L'empâtage)

Figure 20 : Etape 2 de la saponification à chaud (lavage de la pâte savonneuse)

Figure 21 : Etape 3 de la saponification à chaud (la cuisson de la pâte de savon)

Figure 22 : Etape 4 de la saponification à chaud (La liquidation de la pâte savonneuse avec l'eau pure)

Figure 23 : Etape 5 de la saponification à chaud (la coulée de la cuite dans des moules)

Figure 24 : Etape 6 de la saponification à chaud (Le découpage la pâte savonneuse après son séchage)

Figure 25 : Etape 7 de la saponification à chaud (le moulage des blocs de savon)

Figure 26 : L'huile de coco

Figure 27 : L'huile d'olive

Figure 28 : L'huile de tournesol

Figure 29 : L'huile de ricin

Figure 30 : Exemple d'un appareil CPG-SM

Figure 31 : Schéma simplifié du couplage chromatographie en phase gazeuse /Spectrométrie de masse

Figure 32 : Chromatogramme d'un échantillon de savon (STUMBRAS), représentant sa composition en acides gras libres

Figure 33 : Chromatogramme d'un échantillon de savon (SMILE), représentant sa composition en acides gras libres

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les principaux acides gras saturés et insaturés retrouvés dans les savons

Tableau 2 : Tableau représentant les couleurs des savons en fonction des quantités des colorants

Tableau 3 : La composition en acide gras de l'huile de coco

Tableau 4 : La composition en acide gras de l'huile d'olive

Tableau 5 : La composition en acide gras de l'huile de tournesol

Tableau 6 : La composition en acide gras de l'huile de ricin

Tableau 7 : Comparaison de la concentration des acides gras libres dans les deux échantillons de savon

Tableau 8 : Comparaison de la composition en % des acides gras libres dans les deux échantillons de savon

LISTTE DES ABREVIATIONS

IS : Indice saponification

IA : Indice d'acide

INS : Iodine Number Saponification

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

SM : Spectrométrie de masse

CCM : Chromatographie sur couche mince

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute pression

CPL : Chromatographie en phase liquide

AG : Acide gras

AGL : Acide gras libre

Introduction générale

Le savon est l'une des inventions majeures dans l'histoire de l'humanité, il est un produit essentiel et indispensable à l'hygiène du corps humain et pour cette raison il a été utilisé par toutes sortes de peuples à travers le monde entier. Depuis l'Antiquité les gens utilisaient le savon sous forme de pâte faite d'huile végétale, d'argiles et de cendres pour le nettoyage du linge ainsi que l'exploitation également comme remède contre les maladies de la peau mais ils utilisaient des décoctions d'écorces d'arbres et de plantes pour se laver [1]. Le savon est parmi les premières réactions chimiques créées par l'homme, en effet, c'est en 1823 que la réaction de la saponification (réaction chimique des matières grasses avec des bases) a été établie par le chimiste français *Eugène Michel Chevreul* [2].

A l'heure actuelle le savon fait partie de notre vie quotidienne car il permet d'éliminer en toute sécurité les salissures, les microbes et les contaminants. Il nous aide à prévenir de nombreuses maladies infectieuses telles que le covid-19 qui a été découvert récemment (le lavage des mains régulièrement avec les savons a été la première mesure d'hygiène pour limiter sa propagation sur la peau, qui protège le corps humain contre le milieu extérieur).

De nos jours il en existe des savons avec des senteurs différentes et des couleurs variées dû aux divers ingrédients utilisés dans leur fabrication notamment les huiles végétales, les graisses, les colorants et les parfums. Mais la qualité de n'importe quel savon est caractérisée par sa composition en acides gras. D'ailleurs les acides gras saturés contribuent à la dureté et aux pouvoirs moussants et lavants des savons, tandis que les acides gras insaturés apportent les propriétés nourrissantes, hydratantes et adoucissantes. La qualité d'un savon dépend aussi d'une grande partie de sa quantité en acides gras libres, car leur présence indique la qualité supérieure d'un détergent, voire même qu'ils sont des composants mineurs de la composition globale de savon (1 à 8), ils améliorent le parfum, les capacités d'hydratation, la mousse ou la qualité de la mousse. La qualité des savons est déterminée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, parce que cette méthode permet simultanément la séparation et l'analyse des différents composants d'un mélange complexe.

Ce rapport comporte quatre chapitres, le premier chapitre décrit quelques généralités sur le savon (Définition, propriétés physico-chimiques et les différents types de savon). Le chapitre 2 est consacré aux matières premières utilisées dans la fabrication des savons et aussi bien que les différentes méthodes de cette fabrication (étude détaillée de chaque méthode et ses phases). Ensuite le troisième chapitre représente les huiles végétales nécessaires dans la fabrication des savons (définition, composition chimiques). Enfin, le chapitre 4 dresse une étude comparative entre deux échantillons de savon en analysant les acides gras libres par la chromatographie en phase gazeuse couplée de la spectrométrie de masse (CPG/SM).

Chapitre I : Généralités sur le savon

1. Définition de savon

Le savon est un produit liquide ou solide composé de molécules amphiphiles (possèdent à la fois un groupe hydrophile et un autre groupe hydrophobe) obtenu par l'action d'un alcali (spécifiquement l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium) sur un corps gras. Les composants moléculaires du savon peuvent se déplacer à l'interface entre la phase lipidique (graisse hydrophobe) et la phase aqueuse (solvant hydrophile) grâce à son caractère amphiphile qui lui donne ses propriétés caractéristiques notamment la formation de mousse et l'émulsion utiles pour le lavage [3].

2. Les propriétés physico-chimiques du savon

Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates (les espèces actives du savon) et de cations métalliques (K^+ ou Na^+), obtenus au cours d'une réaction qui s'appelle la saponification, la structure des molécules de savon est particulière car elle est constituée d'une longue chaîne carbonée R qui n'a aucune affinité avec l'eau (hydrophobe) et un groupe polaire COO^- appelé tête de l'ion et qui est miscible dans l'eau (hydrophile) [3], et pour les propriétés physiques du savon, ils sont régis par un ensemble des paramètres les suivants :

2.1. La température de fusion

Les températures de fusion des savons sont comprises entre **225** et **270°C**, l'eau présent dans les savons joue un rôle très important dans l'abaissement de la température de fusion (plus l'eau est présente plus le savon fond facilement) [4].

2.2. La densité

La densité d'un savon est d'environ **1,050g/cm³**, l'augmentation de ce paramètre est liée à l'accroissement de la composition en électrolytes par contre sa diminution est liée à l'augmentation de la température [4].

2.3. La viscosité

La viscosité de la solution du savon diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec l'augmentation de la concentration de cette solution [4].

2.4. L'hygroscopie

Le savon à base d'acide gras saturé est moins hygroscopique que celui à base d'acide gras insaturé [4].

2.5. La solubilité dans l'eau

La solubilité de savon dans l'eau dépend essentiellement de sa composition en acides gras, la base utilisée lors de sa saponification et la température de l'eau, les savons à base de potasse sont plus solubles que ceux à base de soude, plus la température de l'eau est élevée plus la solubilité dans l'eau augmente [4].

2.6. Le savon est un agent tensioactif

Le tensioactif ou ion carboxylate (Figure1) est un composé qui peut modifier la tension superficielle entre deux surfaces comme le cas du savon qui a le pouvoir de diminuer la tension superficielle de l'eau. Autrement dit, le tensioactif est la molécule soluble dans l'eau et ayant la propriété de se concentrer, se s'agréger aux interfaces entre l'eau et d'autres substances peu soluble dans l'eau, en particulier les corps gras. Cette molécule présente deux parties d'affinité différente, la première est polaire et hydrophile (l'affinité pour l'eau), c'est le groupe COO^- qui porte une charge électrique négative, et la deuxième est hydrophobe et lipophile (l'affinité pour les graisses), ce qui signifie qu'elle soluble aux substances organiques.

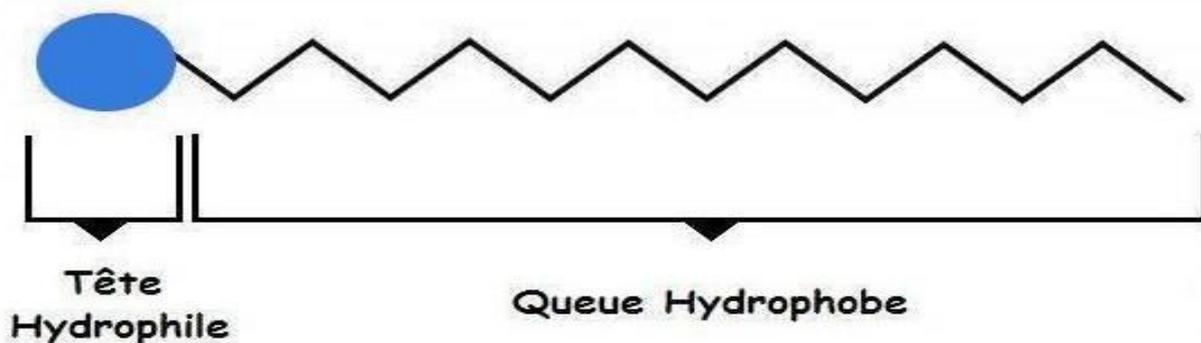


Figure 1 : Schéma simplifié d'un tensioactif

Les agents de surfaces (les tensioactifs) sont classés selon la nature de l'extrémité hydrophile de leur molécule :

- **La partie hydrophile est anionique** : Dans ce cas la tête hydrophile est chargée négativement comme le cas des ions carboxylate $-\text{COO}^-$ et des ions sulfonates **R(ou Ar)-SO₃⁻**.
- **La partie hydrophile est cationique** : Dans ce cas la tête hydrophile est chargée positivement comme le cas des amines protonées ou des ammoniums quaternaires.
- **La partie hydrophile est amphotère (zwitterionique)** : Dans ce cas la tête hydrophile chargée à la fois positivement et négativement, alors la molécule se comporte comme un anion en milieu basique or dans un milieu acide elle se comporte comme un cation.
- **La partie hydrophile non ionique** : Dans ce cas la tête hydrophile ne comporte aucune charge.

2.6.1. Formation des micelles

Les agents de surfaces se déplacent et forment des micelles qui seront évacuées dans l'eau de lavage, ce phénomène de formation des micelles est appelé micellisation, et pour qu'il puisse avoir lieu, il suffit de placer dans la solution une quantité suffisante de tensioactifs, cette quantité est dite concentration micellaire critique, et qui est la condition nécessaire d'apparition de micelles [5].

Les micelles du savon dans se forment dans l'eau quand les molécules de savon sont liées par leurs extrémités hydrophobes par contre leurs extrémités hydrophiles se repoussent, c'est-à-dire les groupes non polaires du savon sont cachés à l'eau tandis que les groupes polaires y sont exposés (Figure2).

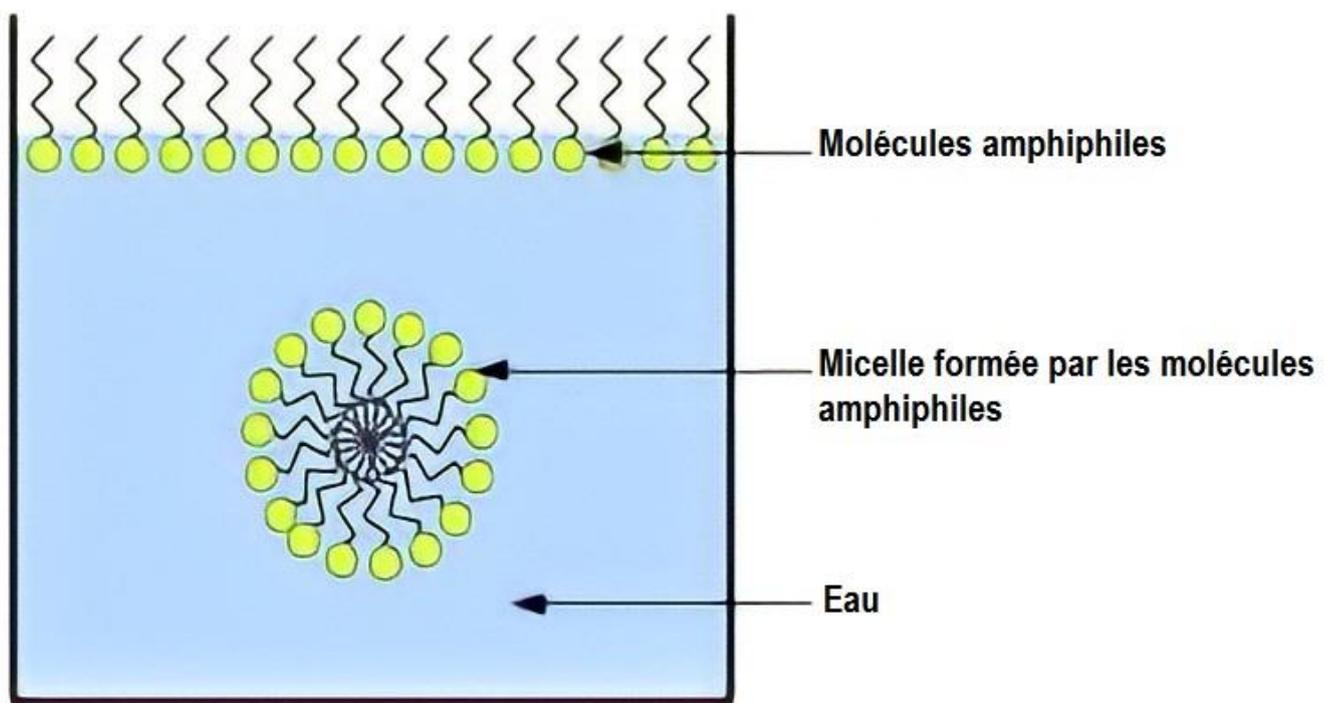


Figure 2 : Disposition des molécules de savon dans l'eau et formation des micelles

2.6.2. Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant réduit la tension superficielle de l'eau (forces d'attraction des molécules d'eau entre elles) pour mouiller le tissu [6], car l'eau savonneuse a la capacité de pénétrer les petits interstices de la surface en contact plus efficacement que l'eau.

2.6.3. Le pouvoir émulsifiant

Le pouvoir émulsifiant fixe la saleté et la dissout dans l'eau [6], le savon en tant qu'un agent tensioactif, il va s'immiscer entre l'huile et les fibres constituant le tissu pour diviser le corps gras, ensuite il va former des micelles qui vont à leur tour englober les petites gouttes de l'huile.

2.6.4. Le pouvoir détergent

Le savon est un détergent naturel ayant la capacité de nettoyer la saleté qui est généralement de la graisse, qui ne se détache pas avec l'eau parce qu'elle est apolaire, ce qui signifie qu'elle ne sera pas dissoute dans l'eau, mais d'autre part le savon peut se mélanger avec les deux substances : graisse et l'eau et cela dû à fait que les molécules du savon comportent une chaîne carbonée longue hydrophobe « **queue** », associée à un groupe carboxyle hydrophile « **tête polaire** ».

Lors du lavage le savon se localise à l'interface entre l'eau et la graisse à nettoyer, la chaîne hydrophobe du savon se dissout dans la graisse et sa tête hydrophile se dissout dans l'eau, la graisse est ainsi enfermée à l'intérieur d'une micelle puis dispersée dans l'eau de lavage. Le mécanisme de lavage est représenté dans la Figure 3 [6].

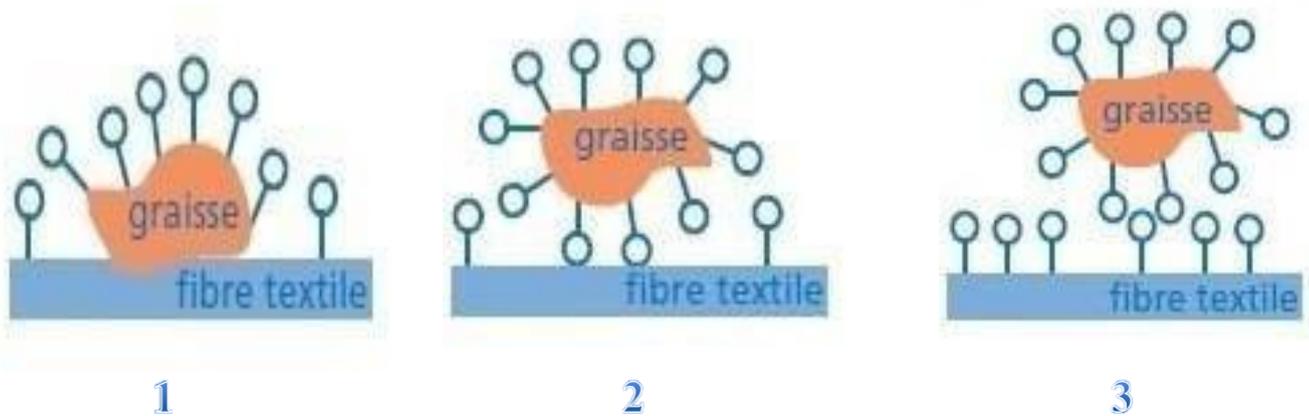


Figure 3 : Schéma représentant le mécanisme de lavage d'une fibre textile

Le mécanisme de lavage d'une fibre de textile consiste en trois étapes :

Etape 1 : Fixation des extrémités hydrophobes à la surface de la graisse et des textiles conduisant à un affaiblissement de la liaison de la saleté sur les fibres.

Etape 2 : Décollement de la saleté grasseuse par les extrémités hydrophiles qui se dressent dans la lessive.

Etape 3 : Elimination de particules de graisse avec la lessive.

2.6.5. Le pouvoir moussant

La mousse est un ensemble des bulles d'air un peu près grosses et très serrées les unes contre les autres, d'où une fine pellicule les protège de l'extérieur et les empêche d'éclater, l'ajout de l'eau favorise la création des bulles d'air au sien du liquide (Figure 4) .

Les bulles d'air remontent à la surface et éclatent aussi vite qu'elles sont apparues quand l'eau est propre, mais une fois le savon est dans l'eau, il cède un produit sous le nom « tensio-actif » et qui se place juste à la frontière entre les molécules d'eau et les molécules d'air, ce tensio-actif est comme une enveloppe qui « encapsule » les bulles d'air et les empêche d'éclater quand elles remontent à la surface [6].

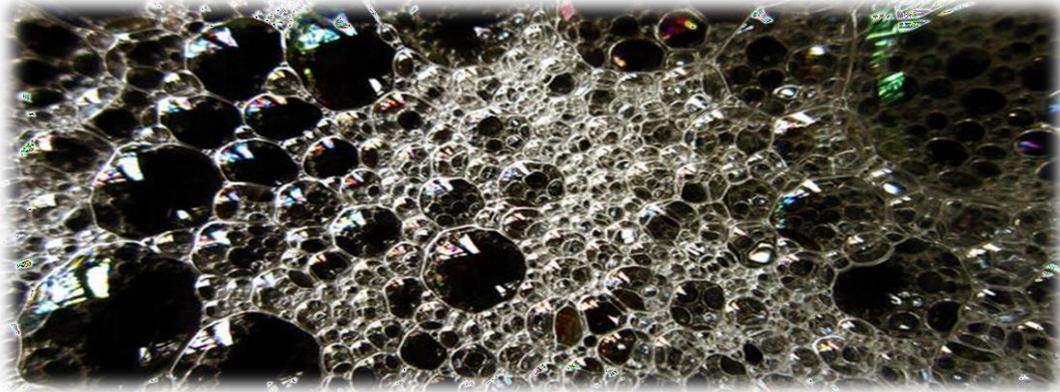


Figure 4 : La mousse de savon

3. Les différents types de savon

Il existe des différentes variétés de savon selon certains critères tels que : pays d'origine, la couleur, ou l'aspect (la forme) du savon.

3.1. Le savon de Castille

Originaire de royaume de Castille qui est une ancienne région historique en Espagne, le savon de castille (Figure 5), est principalement préparé de l'huile d'olive, l'eau et de la soude, les additifs les plus fréquents sont les huiles essentielles, les parfums et les colorants. Ce savon est de nature riche en glycérine dont la méthode sa fabrication permet de bien conserver les caractéristiques adoucissantes et nourrissantes pour la peau de l'huile d'olive et pour cette raison il est multiusage agissant principalement comme dégraissant, hydratant, nourrissant ,purifiant et bien évidemment nettoyant[6].



Figure 5 : Savon de Castille

3.2. Le savon de Marseille

Originaire de France, le savon de Marseille (Figure6) est fabriqué à partir des huiles végétales, la soude et de l'eau, pourtant aucune huile animale ne doit entrer dans sa composition, il est un savon 100% naturel car il ne possède ni parfums ni colorants et ce qui lui permet de ne pas créer d'allergies. Ce savon est disponible en deux couleurs : le blanc et le vert dont le savon vert doit sa couleur à sa forte concentration en huile d'olive ou plus précisément il s'agit de grignons d'olive (le résidu de la pulpe et des noyaux), le savon blanc est fabriqué à partir de l'huile de palme et l'huile de coprah (extraite de la noix de coco) d'ailleurs l'huile de coprah est employée pour apporter un meilleur pouvoir moussant au savon de Marseille sans ajout d'agent moussant chimique.

Le savon de Marseille est utilisé pour nettoyer le visage, les dents, et parfois même pas les cheveux à cause de son bon pouvoir nettoyant [6].



Figure 6: Savon de Marseille

3.3. Le savon d'Alpe

Originaire de Syrie, le Savon d'Alpe (Figure7) est un savon fabriqué à partir des matières premières naturelles, l'huile d'olive, l'huile de baies, l'huile de Laurier et aussi de la soude végétale. Ce savon possède une couleur pâle à brun or à l'intérieur il est vert car il contient de la chlorophylle, Ses propriétés hydratantes, adoucissantes et assouplissantes lui favorise d'être employé comme un nettoyant pour le corps et particulièrement le visage. D'ailleurs il est fortement conseillé pour le traitement d'acné [6].



Figure 7: Savon d'Alpe

3.4. Le savon Noir

Originnaire du Maroc, le savon Noir (Figure 8) est une pâte de gommage végétale sans aucun grain obtenue à partir de réactifs naturels : huile d'olive, olives noires broyées et macérées dans du sel et hydroxyde de sodium. Ce savon est très riche en vitamine E et pour cela il sert à nettoyer les différents types de la peau en les purifiant et aussi il libère les pores de toutes les saletés, or il est très utilisable comme un détergent lorsqu'il est liquide [6].



Figure 8 : Savon Noir

3.5. Le savon Blanc

Originnaire de Suisse, le savon blanc (Figure 9) est de couleur jaune pâle et on le dit « blanc » car il était utilisé comme savonne de toilette, contrairement au savon noir qui était utilisé comme détergent.

Il est fabriqué à partir de l'huile tournesol, il est utilisé fortement dans les instituts de beauté et les centres d'hydrothérapie (Spa) [6].



Figure 9 : Savon blanc

3.6 Le savon animal

Le savon animal est un mélange de lessives de savonniers et des graisses animales, souvent de la graisse de suif de bœuf ou du porc. Il peut fabriquer un savon à partir du lait d'un animale comme le cas du savon au lait d'ânesse. Ce savon correspond bien aux bébés car il est un bon hydratant et adoucissant. Ce savon possède des vitamines, des oligo-éléments et des minéraux.



Figure 10 : Le savon au lait d'ânesse

3.7. Le savon liquide

Un savon liquide est un détergent chimique de synthèse ayant des propriétés nettoyantes plus développées que celles d'un savon de lessive. Ce savon est fabriqué à partir de matières grasses et d'hydroxydes de potassium. et aussi Il est un mélange des tensioactifs utilisé comme un produit de nettoyage ou même pour l'hygiène personnelle. Certains gens le préfèrent au savon solide car il se conserve plus facilement (en bouteille ou flacon) .

Il existe plusieurs types des savons liquides tel que le shampoing, qui est un élément cosmétique sous forme liquide, préparé à partir des substances tensioactives autorisant de nettoyer la chevelure et bien évidemment soigner le cheveu.



Figure 11 : Le savon liquide

Chapitre II : La production du savon

1. Les matières premières nécessaires pour la fabrication du savon

Pour fabriquer un savon, on a besoin des matières premières qui sont : les corps gras, les alcalis ou les lessives, certains additifs, et bien évidemment l'eau.

1.1. Les corps gras

Les corps gras sont les substances qui contiennent des molécules hydrophobes, ils sont parmi les matières premières indispensables à la réaction de la saponification [7].

Les corps gras majoritaires dans la fabrication du savon sont les suivants :

- **Les huiles végétales** qui se trouvent à l'état liquide à température ambiante, elles sont composées majoritairement de triglycérides. Les triglycérides sont des esters issus d'une molécule de glycérol et de trois acides gras.

Les acides gras peuvent être de différente nature, saturés, monosaturés ou polysaturés. C'est cette nature qui détermine la propriété générale de l'huile.

- **Les graisses animales** qui sont pâteuses ou solides à température ambiante, elles sont des composés lipides.

Les graisses animales les plus souvent utilisés dans la fabrication des savons sont la graisse de bœuf, la graisse de porc et voire même la graisse de canard. La graisse animale est riche en acides gras saturés, alors son utilisation permet la fabrication d'un savon ayant un pouvoir moussant et lavant.

1.1.1. Les composants d'un corps gras

Le corps gras est composée principalement de triglycérides qui forment la fraction saponifiable, les autres composants restants dans cette substance forment ce qu'on l'appelle la fraction insaponifiable composée de stérols, squalène, tocophérol dont la vitamine E, de vitamines liposolubles [7].

La raison pour laquelle les triglycérides sont les composants majoritaires d'un corps gras, c'est leur composition importante en acides gras (90 à 95 %).

Les acides gras sont des composés constitués de chaîne plus au moins longue d'atomes de carbone liés entre eux par : soit des liaisons simples (*acides gras saturés*), ou soit une ou plusieurs liaisons doubles (*acides gras insaturés*) [8]. Cette différence de structure leur confère des caractéristiques et des propriétés, qui à leur tour détermineront en grande partie les caractéristiques et les propriétés du savon obtenu.

Les acides gras saturés apportent au savon son pouvoir moussant, lavant et détergent, tandis que les acides gras insaturés apportent au savon ses propriétés nourrissantes et adoucissantes.

Le tableau 1 représente les principaux acides gras retrouvés dans les savons.

Tableau 1 : Les principaux acides gras saturés et insaturés retrouvés dans les savons [9].

Acide gras (nomenclature normalisée)	Structure chimique	Nom systématique de l'acide	Nom commun de l'acide
C12 :0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Dodécanoïque	Laurique
C10 :0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Décanoïque	Caprique
C8 :0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Octanoïque	Caprylique
C14 :0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Tétradécanoïque	Myristique
C14 :1(9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Cis -9- tétradécénoïque	Myristoléique
C16 :1(9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Cis -9- hexadécénoïque	Palmitoléique
C18 :0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Octadécanoïque	Stéarique
C16 :0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Hexadécanoïque	Palmitique
C18 :2(9,12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	CIS, cis-9-12-octadécadiénoïque	Linoléique
C18 :1(9)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Cis -9- octadécénoïque	Oléique

1.1.2. Les indices techniques

Le corps gras est caractérisé par des indices techniques qui sont utiles à connaître dans l'objectif de faire la composition idéale de corps gras.

➤ L'indice de saponification (IS)

L'indice de saponification est le nombre en milligrammes de potasse KOH nécessaire pour la saponification complète de 1 gramme de la matière grasse, et pour l'obtenir en NaOH il suffit de multiplier cette valeur par 0,713, les indices de saponification des différentes huiles d'un mélange permettent de calculer la quantité de soude/potasse nécessaire pour saponifier une quantité précise du mélange. [10].

➤ L'indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de diode I_2 en capable de se fixer sur les insaturations des acides gras contenus dans 100 g de la matière grasse ou bien l'indice c'est l'indice qui permet de mesurer le degré d'insaturation d'une graisse [10].

Si l'indice diode d'une huile est élevé donc cette huile aura tendance à rancir et le savon à la fin sera mou, par contre le savon sera dur si l'indice diode de l'huile est bas (*car dans ce cas l'huile reste stable*), l'indice diode d'un savon est la somme des indices d'iode de chacune de ses huiles pondérées par sa quantité [1].

La valeur idéale d'indice diode est de 50 mais la valeur acceptable de cet indice est située entre 40 et 60.

➤ **L'indice d'acide (IA)**

L'indice d'acide est le nombre en mg d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1 g de corps gras, il s'exprime en mg/g [10].

➤ **Le coefficient INS (Iodine Number Saponification)**

Ce coefficient a été créé par le docteur *Robert S. McDaniel* dans son livre *Essentially soap*, il permet de savoir certains critères : la dureté, la détergence, mousse [1].

Le coefficient INS varie entre 15 et 250 pour la matière grasse et plus sa valeur est basse plus le savon obtenu est mou.

La valeur INS idéale est de 160 mais la valeur acceptable est située entre 136 et 170 [1]

➤ **Le surgraissage**

Le surgraissage est la partie du corps gras non transformés en savon dans le produit final, après la réaction de la saponification. Si l'huile est épuisée en premier, il reste de la soude ce qui donne un savon caustique. Si la soude est épuisée en premier, il reste de l'huile, ce qui donne un savon *surgras*. Il existe deux méthodes d'obtenir un savon surgras, elles peuvent être utilisées séparément ou combinées.

La première appelée le surgraissage à la trace qui consiste à ajouter une ou plusieurs matières grasses avant le moulage de savon, la deuxième est la réduction de soude, qui consiste à déduire le pourcentage de soude dès la formulation de base.

Un surgraissage de 5 à 12 % est conseillé pour un savon de toilette.

1.2. Les lessives

Les lessives ou les alcalis sont soit la potasse caustique qui réagit avec les corps gras en donnant un savon mou, soit la soude caustique qui réagit avec les corps gras en donnant un savon solide.

1.3. L'eau

L'eau est le détergent le plus important dans la production des savons car il représente le milieu dans lequel se fait la réaction entre le corps gras et la lessive, d'autre part la saponification nécessite l'utilisation de l'eau douce car l'eau dure contient des ions de calcium et de magnésium qui neutralisent les agents détergents de savon et ce qui provoque la diminution de l'efficacité du savon.

2.4. Les additifs

Les additifs sont des substances qui peuvent être ajoutées à la recette de base selon l'effet destiné, il en existe beaucoup tels que *les colorants, les parfums*. [1].

- **Les colorants**

Les colorants qui peuvent être utilisés dans la fabrication des savons sont nombreux [1], le tableau 2 présente la quantité de certains colorants avec la couleur du savon correspondant au colorant utilisé.

Tableau 2 : Les couleurs des savons en fonction des quantités des colorants en% [1].

Le colorant	La quantité de colorant en %	La couleur de savon
Curcuma en poudre	1%	Jaune
	1%	Orange
Paprika	0,5%	Rose
	0,5%	Rouge
Poudre de chlorophylle	0,5%	Verte
Spiruline	0,5% à 1%	Verte inerte

- **Les parfums :**

La plupart des matières premières utilisées dans la fabrication des savons ne sentent pas très bon ou ne sentent rien, c'est pour cette raison presque tous les savons sont parfumés et cela peut être avec une ou plusieurs huiles essentielles, mais c'est obligatoire d'ajouter ces parfums à faible température car ils volatilisent à températures élevées [1].

2. La production du savon par la réaction de saponification

La réaction de saponification (Figure 12) est la réaction qui se produit entre un corps gras (ester) et un alcali en permettant la synthèse du savon et de nos jours la réaction de saponification est réalisée à l'échelle industrielle en chauffant des corps gras avec de soude NaOH ou de potasse KOH pour obtenir à la fin des ions carboxylates à longues chaînes carbonée [10].

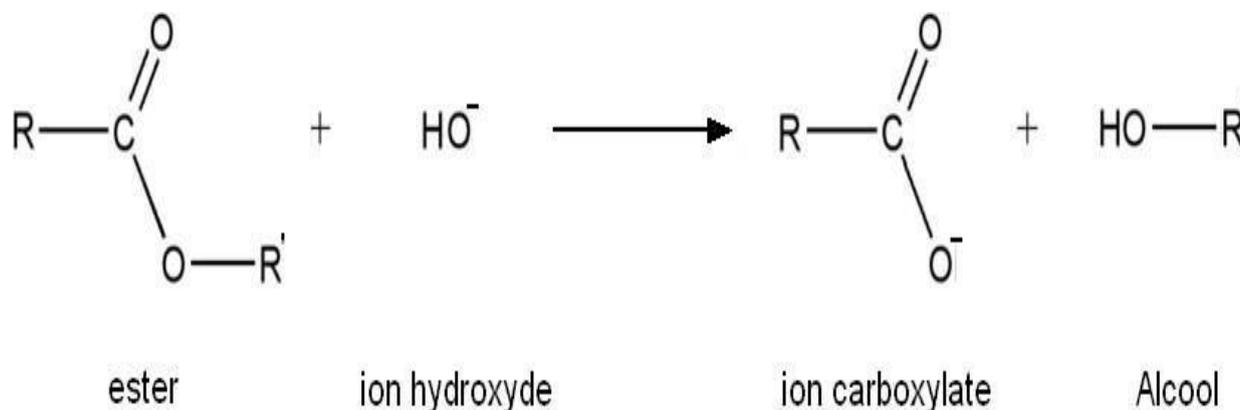


Figure 12 : Schéma représentant la réaction de la saponification

2.1. Le mécanisme de la réaction de saponification

Le mécanisme de cette réaction présente les étapes élémentaires entre l'état initial et l'état finale, pourtant ces étapes sont fictives car les produits obtenus à chaque étape ne sont pas du tout stables donc ils sont isolables [11].

- **Première étape : Addition de HO⁻ sur l'ester**

Après l'addition de HO⁻ sur l'ester l'atome d'oxygène du groupe hydroxyde se lie à l'atome de carbone fonctionnel de l'ester en apportant l'un de ses doublets libres qui forme alors un doublet liant entre C et O (Figure 13).

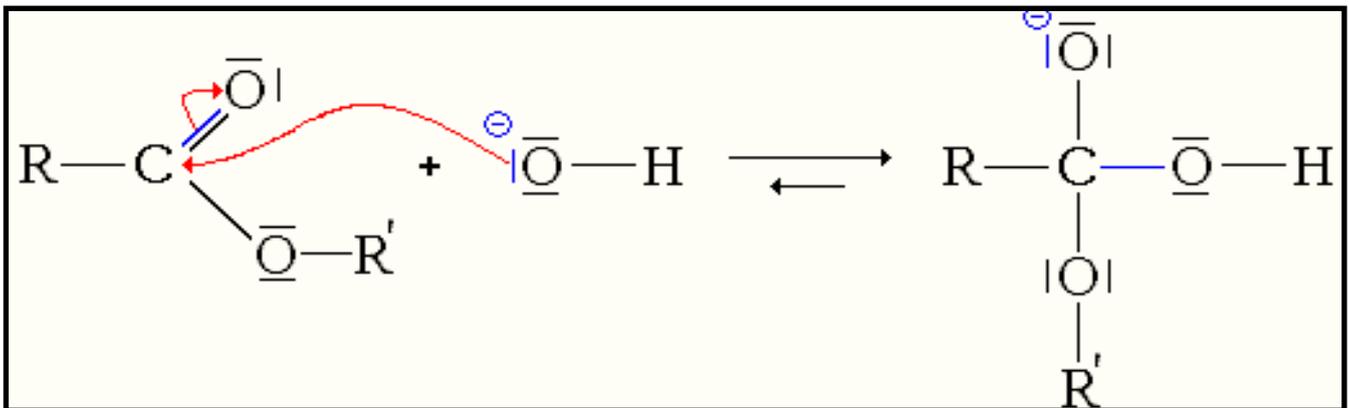


Figure 13 : Schéma représentant la première étape de la saponification (*Addition de HO⁻ sur l'ester*).

- **Seconde étape : Elimination du groupe alcoolate**

Le doublet liant entre C et O est capté par l'oxygène et devient non liant ce qui provoque la libération d'alcoolate : R'-O⁻, puis on a une réapparition de la liaison double entre C et O pour obtenir l'acidecarboxylique et le carbone fonctionnel redevant trigonal (Figur14).

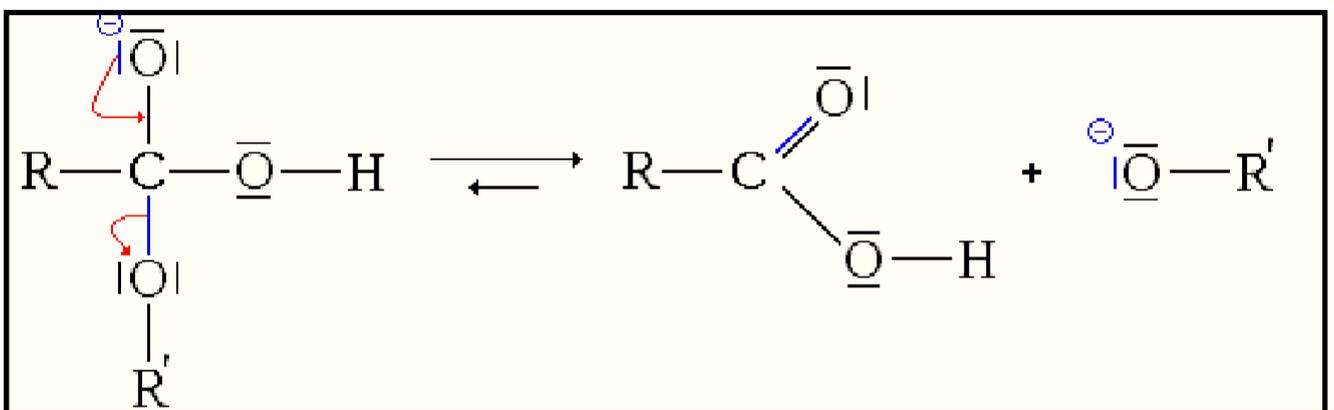


Figure 14 : Schéma représentant la seconde étape de la saponification (*Elimination du groupe alcoolate*)

- **Troisième étape : Réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate**

Dans cette étape l'ion alcoolate étant une base forte, il réagit avec l'acide carboxylique pour donner à la fin l'alcool R'-OH et l'ion carboxylate RCOO⁻, L'acide carboxylique cède H⁺ à l'alcoolate (Figure15).

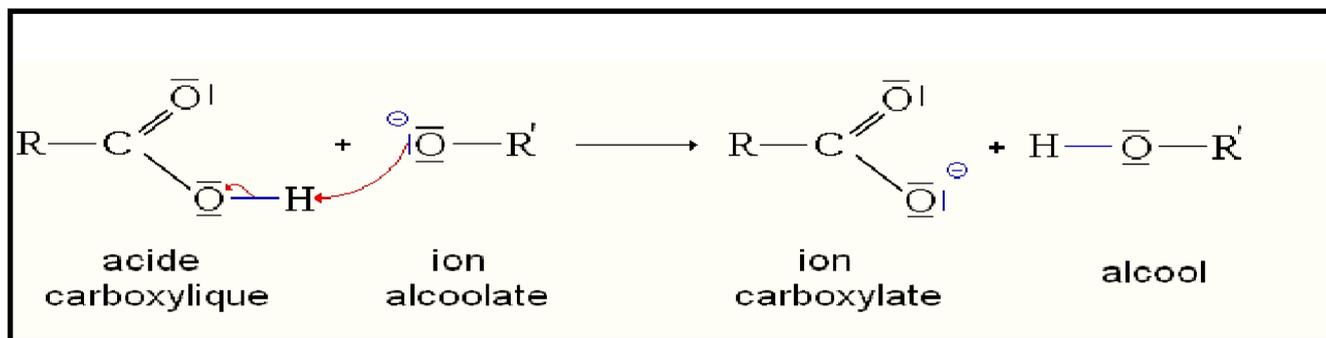


Figure 15 : Schéma représentant la troisième étape de la saponification (Réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate).

Actuellement il existe des différents procédés de la saponification pour fabriquer le savon, et bien évidemment que le produit obtenu est différent pour chaque technique, mais sur le marché ils sont tous vendus sous l'appellation commerciale savon, on distingue deux modes de la saponification, la saponification à froid et la saponification à chaud.

2.2. La saponification à froid

La saponification à froid est une méthode efficace et très simple pour produire les savons artisanaux à la maison, cependant elle nécessite beaucoup de rigueur manipulative et une quantité de soude très précise pour la saponification à une température de **40°C**, et puisque cette réaction chimique est totale donc elle continue jusqu'à épuisement d'un des réactifs qui est dans ce cas-là la soude car on vise de fabriquer un savon qui contient un excès d'huile pour garantir ses propriétés nourrissantes et adoucissantes, et aussi les additifs sont ajoutés au cours de la saponification, la réaction va s'arrêter quand toute la soude sera consommée et le restant c'est l'huile non saponifiée dans le savon finale et c'est la raison pour laquelle ce savon est dit **surgras** [1].

En outre la saponification à froid est une réaction lente à température ambiante ce qui nécessite que le savon doive subir une cure d'au moins 4 semaines après la fabrication [1].

2.2.1. Les phases de la saponification à froid

➤ Mélange des matières premières (le corps gras et la lessive)

La lessive et le corps gras sont mélangés et bien mixés pour homogénéiser et favoriser la réaction de saponification, quand le mélange atteint ce qu'on nomme *la trace* qui est une certaine texture de la pâte à savon, à ce moment-là on peut ajouter des matières précieuses comme les argiles, les parfums ou des colorants (Figure 16) [11].



Figure 16 : première étape de la saponification à froid (mélange de la soude et du corps gras)

➤ Moulage de la pâte à savon

Quand la trace est atteinte et les additifs versés, il faut seulement bien homogénéiser le tout, puis on verse la pâte à savon dans des moules et laisser reposer durant 24 h pour durcir (Figure17) [11].



Figure 17: La seconde étape de la saponification à froid (moulage de la pâte savoureuse)

❖ Séchage des savons

Après 24h on constate que la pâte à savon a bien durci donc elle prête d'être coupée donc on la démoule puis on commence à couper le bloc de savon pour en faire des savons de la taille souhaitée, il est obligatoire de laisser les savons sécher pendant 4 semaines pour que la saponification se termine et la partie de l'eau s'évapore (Figure 18) [11].



Figure 18: La troisième étape de la saponification à froid (Séchage des blocs des savons)

2.3. La saponification industrielle ou à chaud

Couramment utilisée dans l'industrie cosmétique, le processus de saponification à chaud est similaire au processus précédent (saponification à froid) sauf qu'il en plus une cuisson au four qui permet de terminer la saponification totale du savon en bouillant la lessive et la matière grasse à une haute température (de 80 °C à 100 °C) pendant 3 heures avant l'ajout des additifs. Cette technique permet d'obtenir des savons qu'on peut les utiliser directement, les additifs sensibles comme le cas des huiles essentielles perdent moins leurs propriétés avec cette méthode, s'ils peuvent être intégrés à la pâte à une température n'excédant pas 50°C [12].

2.3.1. Les phases de la saponification à chaud

Le savon de Marseille suit un processus de fabrication artisanal donc il est fabriqué par la saponification à chaud et pour étudier les étapes de sa production on a la Savonnerie **MARIUS FABRE** qui une entreprise fondée en 1900 par *Marius Fabre* à *Salon-de-Provence, France*, cette savonnerie produit le savon de Marseille suivant un protocole qui consiste sur plusieurs phases [12].

❖ L'empâtage

L'empâtage est une réaction chimique lente qui consiste mélanger la soude aux huiles végétales et les chauffer à l'ébullition dans une cuve métallique appelé le chaudron, la pâte du savon est cuite pendant plusieurs heures à une température élevée (Figure 19) [12].



Figure 19: Etape 1 de la saponification à chaud (*L'empatâge*)

❖ Le lavage

Le lavage vise à éliminer les impuretés restant dans la pâte de savon en utilisant une solution de chlorure de sodium (Figure 20)[12].



Figure 20 : Etape 2 de la saponification à chaud (*Lavage de la pâte savonneuse*)

❖ La cuisson

La cuisson est la phase qui connaît la finition de la réaction de la saponification en saponifiant la totalité des matières grasses qui se trouvent non encore saponifiées, le savon cuit pendant 1 jours à une température de 120°C (Figure21) [12]



Figure 21 : Etape 3 de la saponification à chaud (*Cuisson de la pâte de savon*)

❖ La liquidation

La liquidation ou l'ajout d'eau est une phase qui permet d'obtenir un savon extra pur après plusieurs lavages avec l'eau pure (Figure22) [12].



Figure22 : Etape 4 de la saponification à chaud (*La liquidation de la pâte savonneuse avec l'eau pure*)

❖ La coulée de la pâte savonneuse

La pâte de savon est versé chaude (entre 50°C et 70°C) dans les *mises* qui sont des gigantesques moules, grâce à un canal en bois appelé *goulotte* (Figure 23) [12].



Figure 23 : la Etape 5 de la saponification à chaud (*Coulée de la cuite dans des moules*)

❖ Le séchage et découpage

Le savon sèche pendant 48 heures à l'air libre, une fois sec, le savon est prêt d'être coupé dans des mises en pains de 35kg avec un couteau tiré par treuil et les pains sont aussi découpés dans une machine pour en former des blocs de différentes tailles (Figure 24) [12].



Figure 24 : Etape 6 de la saponification à chaud (*Le découpage la pâte savonneuse après son séchage*)

❖ **Le moulage**

Le moulage soit en frappant à la main pour les barres soit le moulage en machine pour les cubes (Figure 25) [12].



Figure 25: Etape 7 de la saponification à chaud (*le moulage des blocs de savon*)

Chapitre III : Les huiles nécessaires pour la production du savon

Les huiles végétales sont les corps gras les plus utilisés dans la fabrication du savon.

Il existe 30 huiles végétales utilisées dans la fabrication des savons, tels que l'huile de *coco*, d'*olive*, de *tournesol* et de *ricin*.

1. L'huile de coco

1.1. Définition

L'huile de coco est parmi les huiles principales et indispensables pour fabriquer un savon car elle favorise la production d'une mousse abondante et un savon de couleur blanche et très dur, pour sa texture, elle est Solide (*conservée au frigo*), semi-solide (*à température ambiante, jusqu'à 20 à 25°C*), liquide (*conservée dans un lieu au-delà de 25 °C*) Cette huile aide l'organisme humain à résister face aux virus, bactéries ou nombreuses maladies de plus elle est utilisable comme un bon hydratant pour la peau et les cheveux car elle contient une grande quantité de vitamine E [13].



Figure 26 : L'huile de coco

- L'huile de coco permet de produire un savon doux, parfumé et utilisable pour tous les types de la peau. Effet desséchant si utilisée à plus de 30% [7].

1. 2. Composition chimique

La composition de l'huile de coco est très riche en acide gras saturés tels que l'acide *laurique*, *palmitique*, *stéarique*, *mydriatique*, mais il y en aussi des acides gras insaturés notamment l'acide *oléique* et *linoléique*, en outre il existe d'autres composants actifs comme la vitamine E et occasionnellement provitamines A, B3, B5, B6 et les phytosterols. [13].

Tableau 3 : La composition en acide gras de l'huile de coco [13]

Acide gras	Quantité %
Acide Laurique	40-50
Acide Mydriatique	16-20
Acide Palmitique	6-8
Acide Stéarique	3
Acide Oléique (oméga9)	5-8
Acide Linoléique (oméga	1-3

2. L'huile d'olive

2.1. Définition

L'huile d'olive est une diversité des huiles alimentaires à base de matière grasse végétale prélevée des olives lors de la trituration, elle est considérée un des fondements de la gastronomie mondiale, bien qu'elle soit bénéfique pour la santé sous certaines conditions, en outre huile d'olive donne un bon savon avec des qualités émoullientes sauf qu'elle doit être combinée avec d'autres huiles à fin d'améliorer son pouvoir moussant [13].



Figure 27 : L'huile d'olive

- L'huile d'olive permet de produire un savon riche en antioxydants, préserver la jeunesse des cellules et elle évite ainsi le vieillissement prématuré de la peau. A utiliser jusqu'à concurrence de 100 % pour obtenir un savon détergent [7].

2.2. Composition chimique de l'huile d'olive

L'huile d'olive est composée par deux fractions, la fraction saponifiable ou ce qu'on appelle les graisses et qui représente de plus de 98% du poids totale de l'huile, et la fraction insaponifiable qui représente seulement 2 % [13].

La graisse est formée principalement d'acides gras avec des teneurs différentes [13], comme présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 : La composition en acide gras de l'huile d'olive [13]

Acides gras	Quantité en %
Acide palmitique	11
Acide stéarique	2
Acide oléique	75
Acide linoléique	10

La fraction insaponifiable de l'huile d'olive est la portion de l'huile qui ne réagit pas avec la soude. Elle est très petite par rapport à la principale car elle représente les composés mineurs de l'huile d'olive, d'autre part ces composés sont responsables de quelques caractéristiques les plus importantes de cette huile comme la couleur, le goût, et l'arôme.

La fraction insaponifiable d'huile d'olive contient plus de 230 composés chimiques comme :

- **Les stérols** qui sont des alcools polycycliques complexes qu'on les trouve dans les végétaux ainsi que les animaux.
- **Hydrocarbures** qui sont des composés organiques qui contiennent à la fois des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène.

3. L'huile de tournesol

3.1. Définition

L'huile de tournesol est une huile qu'on l'obtient à partir des graines de tournesol, il existe deux variétés d'huile de tournesol, l'huile "*classique*" (essentiellement composée d'Omega-6) et l'huile dite "*oléique*", riche en oméga 9, cette dernière s'avère nettement plus stable et utilisable en cuisson. [13].

- L'huile de tournesol permet de produire un savon avec un bon pouvoir lavant. A utiliser dans une proportion de 5 à 10 % des corps gras de base [7].



Figure 28 : L'huile de tournesol

3.2. Composition chimique

L'huile de tournesol est composée de 98% de triesters d'acides gras et le reste sous forme de stérols et tocophérol (vitamine E), la composition en acides gras de cette huile utilisée pour l'alimentation humaine est présentée dans le tableau 5.

Tableau 5 : La composition en acides gras de l'huile de tournesol [13]

Aide Gras	Quantité en %
Acide linoléique	64-66
Acide oléique	26-32
Acide palmitique	5-6
Acide stéarique	4-5

4. L'huile de ricin

4.1. Définition

L'huile de ricin ou l'huile de Castor est obtenue à partir des grains de ricin, elle possède une couleur jaune très claire [13]. En savonnerie, l'huile de ricin donne une mousse très abondante et stable.

- L'huile de ricin produit un savon très doux et bien hydratant. A utiliser dans une proportion de 5 à 10 % des corps gras de base [7].



Figure 29 : L'huile de ricin

4.2. La composition chimique

L'huile de ricin est riche en acides gras, mais les acides gras insaturés sont les composants majeurs de cette huile.

Le tableau 6 représente la composition de l'huile de ricin en acides gras saturés et insaturés.

Tableau 6 : La composition en acides gras de l'huile de ricin [13].

Acide Gras	Quantité en %
Acide stéarique	1 à 2
Acide palmitique	1 à 2
Acide oléique	3 à 4
Acide linoléique	5 à 6
Acide ricinoléique	85 à 88

Chapitre IV : La chromatographie en phase gazeuse-Spectrométrie de masse

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse, est la méthode qui permet simultanément la séparation et l'analyse des différents composants d'un mélange complexe.

1. Définition et principe de la chromatographie

La chromatographie est une méthode physico-chimique de séparation des constituants présents dans des mélanges variés, elle est basée sur des différences de comportement entre deux phases non miscibles, l'une dite *phase Stationnaire* car elle est emprisonnée dans une colonne ou fixé sur un support, et l'autre dite *phase mobile* car elle se déplace au contact de la première. Si plusieurs composés sont présents, ils se trouvent entraînés à des vitesses différentes, provoquant leur séparation. Le principe de cette technique est basé sur la migration différentielle des divers solutés contenus dans un échantillon analysé et ce dernier est entraîné par la phase mobile à travers la phase stationnaire qui a tendance à retenir plus ou moins les composés de l'échantillon l'aide des forces d'interaction de faible énergie réalisées entre les différentes espèces moléculaires et la phase stationnaire [14].

2. Les types de la chromatographie

Les méthodes chromatographiques sont classées selon le support de la phase stationnaire :

➤ **Chromatographie sur colonne** regroupant notamment chromatographie en phase gazeuse (CPG) et chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC), la phase mobile progresse par différence de pression ou gravité, et la phase stationnaire est dans un tube étroit [14].

➤ **Chromatographie sur surface ou planaire** recouvre la chromatographie sur couche mince (CCM) et la chromatographie sur papier, la phase mobile se déplace par gravité ou par capillarité, et la phase stationnaire soit elle et sur surface d'un support plat (CCM) soit dans une feuille de cellulose (chromatographie sur papier).

Les méthodes chromatographiques sont classées également par la nature de la phase mobile [14] :

- La chromatographie en phase gazeuse(CPG).
- La chromatographie en phase liquide (CPL).
- La chromatographie en phase liquideà haute pression (HPLC).
- La chromatographie en phase supercritique et la chromatographie sur couche mince (CCM).

3. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation de molécules présentent dans un mélange qui peut être complexe, elle s'applique fortement aux composés gazeux ou susceptibles d'être

vaporisés sans être dégradés. Les appareils à CPG sont composés : Un four, système d'injection, colonne de séparation, et un système de détection.

➤ La dérivation

La dérivation est une technique employée dans nombreuses méthodes analytiques qui utilisent la chromatographie en phase gazeuse comme étape déterminante, et puisque dans notre cas nous avons un mélange d'acides gras libres qui ont une très faible volatilité, donc le rôle de la dérivation c'est l'augmentation de la volatilité de l'analyte et amélioration ses caractéristiques chromatographiques en diminuant sa polarité, il existe un grand nombre de dérivation, une est particulièrement commune dans le cas des produits naturels c'est la *silylation*.

➤ La silylation

La silylation est la réaction dans laquelle les alcools (-OH) vont se convertir en groupement comportant un atome de silicium entourés de groupements méthyls (-Si(CH₃)₃), donc cette réaction produit des dérivés volatils et stables compatibles avec la chromatographie en phase gazeuse et qui possèdent un comportement reconnaissable en spectrométrie de masse.

4. Spectrométrie de masse (SM)

La Spectrométrie de masse est une méthode analytique physique qui permet de détecter et d'identifier les particules visées en mesurant leur masse, son principe est de séparer les molécules chargés (ion) dans la phase gazeuse en fonction de leur rapport masse / charge.

5. Le couplage Chromatographie en phase gazeuse / Spectrométrie de masse

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la Spectrométrie de masse est une méthode d'analyse d'une très grande sélectivité car elle associe les caractéristiques de la chromatographie qui permettent de séparer les différents constituants d'un mélange à une analyse par *spectrométrie de masse* qui donne une analyse élémentaire de ces constituants.



Figure 30 : Exemple d'un appareil CPG-SM

5.1 Principe de fonctionnement du couplage CPG/SM

• Introduction de l'échantillon

La démarche de cette technique comme une chromatographie en phase gazeuse, un échantillon est introduit en tête de la colonne de l'injecteur à l'aide d'une micro seringue, puis un gaz porteur va entraîner les différentes composantes d'échantillon et les amener à se détacher les unes des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, à la sortie de la colonne les composantes sont détachées puis elles vont être détectées par un détecteur appelé spectromètre de masse, Les composantes sont alors introduites directement dans ce dernier qui est relié au chromatographe (Figure 31).

• Ionisation

Une source d'ions va ioniser et vaporiser les différentes molécules, elle assure aussi l'extraction et la transmission des ions dans la partie analyseur.

• Séparation des ions

Dans l'analyseur les ions vont se séparer en fonction du rapport masse/charge, sous l'effet d'un champ magnétique ou électrique.

• Détection des ions

Un détecteur est constitué d'un collecteur d'ions et d'un ensemble électronique pour mesurer et amplifier les signaux associés de différentes masses.

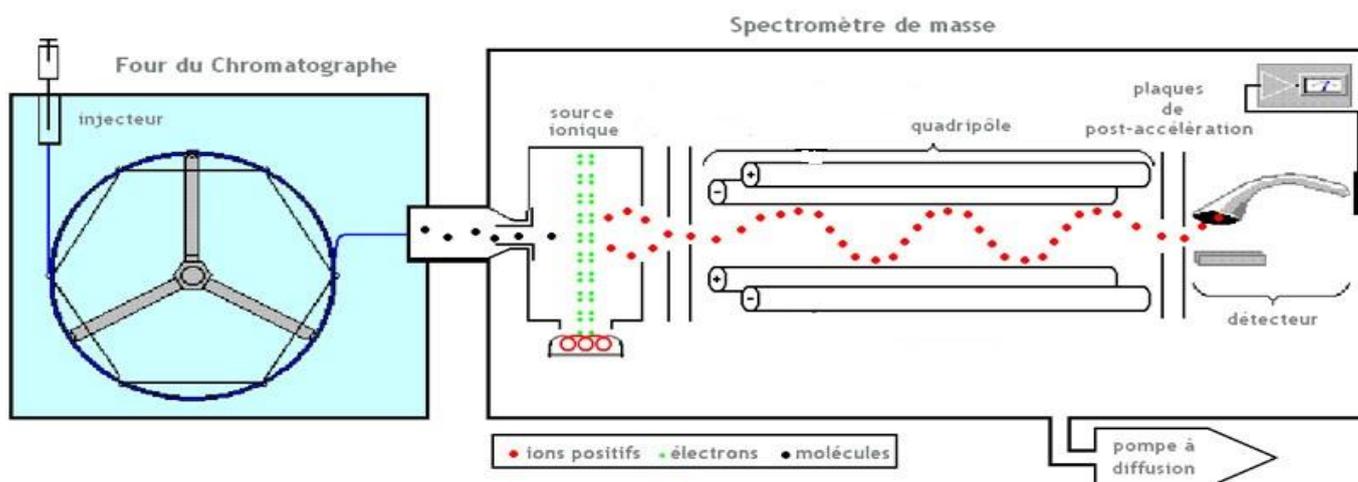


Figure 31: Schéma simplifié du couplage chromatographe en phase gazeuse/Spectrométrie de masse
<http://atechimie.univ-lille.fr/Techniques/CPG-SM/Principe-fonctionnement/>

CHPITRE V : Etude comparative de deux échantillons de savons par analyse les acides gras libres par CPG/SM

Les acides gras non saponifiés ou libres (AGL) sont les composants mineurs de la composition globale des savons, ils ont connus également par leur rôle important dans la détermination de la qualité du savon, car ils améliorent le parfum, les capacités d'hydratation, la mousse ou la qualité de la mousse.

La composition en acides gras libres dans les savons est déterminée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

S.Bernecké, A. MARUSKA ont réalisé une étude comparative entre le savon de toilette *SMILE* dont la fabrication est basée sur des huiles végétales notamment l'huile de ricin, qui est riche en acides gras insaturés, et le savon de lavage *STUMBRAS* dont la fabrication est basée sur des graisses animales qui sont généralement riches en acides gras saturés [15].

1. Conditions expérimentales

1.1 Echantillons et réactifs

- Un échantillon de savon de lavage (STUMBRAS) et un autre échantillon de savon de toilette (SMILE) ont été conservés à température ambiante dans un endroit sec et sombre jusqu'à leur utilisation.
- Le sulfate d'ammonium comme catalyseur et le méthanol comme solvant
- L'hexaméthylidisilazane utilisé comme agent de silylation.
- Le chloroforme et l'acide trifluoroacétique pour la synthèse.

1.2. L'extraction des acides gras libres dans les échantillons de savons

L'extraction des acides gras libres est faite (à température ambiante) par la méthode de *Folch* suivant ce protocole : 1g de l'échantillon de savon a été pesé dans une fiole volumétrique, l'échantillon a été extrait avec un mélange de chloroforme/méthanol, 2/1 en volume, en l'ajoutant jusqu'à un volume final de 20 ml, Juste après ce mélange a été traité pendant 15 min dans un bain à ultrason, puis l'homogénat a été filtrée à travers un papier filtre pour récupérer la phase lipidique, ensuite le mélange a été centrifugé à faible vitesse (2000 RPM, 5 minutes) pour séparer les deux phases. Les acides gras libres extraits ont été dissous dans la phase liquide inférieure [15].

1.3. La dérivation des acides gras libres par la silylation

La silylation des acides gras libres extraits à l'aide d'hexaméthylidisilazane (HMDS) a été réalisée selon le procédé suivant : 100µl de la phase liquide inférieure après extraction ont été transférés dans un flacon à bouchon de 2,5 ml en y ajoutant 1,5 ml de chloroforme comme solvant et 0,025 g de sulfate d'ammonium comme catalyseur et 1 ml d'hexaméthylidisilazane comme agent de silylation. Puis les échantillons ont été chauffés pendant 45 minutes à 60 °C et refroidis à température ambiante avant la chromatographie en phase gazeuse [15].

1.4. Les conditions chromatographiques

- Un chromatographe en phase gazeuse de modèle GC-2010 équipé d'un spectromètre de masse GCMS-QP2010 et d'un autoinjecteur AOC-20i (Shimadzu Japan).
- Colonne : colonne capillaire DB-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm).
- Injecteur : 250°C, mode split, rapport de division = 1:10.
- Détecteur : 260°C.
- Gaz vecteur : Hélium avec un débit de 15 ml/min et pression de 60,8 KPA.
- Four : Constante et égale 50 °C pendant 2 min, variant de 10 °C/min jusqu'à 180 °C pendant 5 min, puis variant de 5°C/min jusqu'à 280 °C pendant 2 minutes.

1.5. L'analyse des dérivés silylé par la chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse

Le gaz utilisé comme gaz porteur c'était l'hélium avec un débit de 15,1 ml/min et une pression initiale de 60,8 kPa, les échantillons ont été injectés manuellement en tête d'une colonne capillaire (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm), revêtue d'une phase stationnaire non polaire composée de 5 % de phénylméthyle et de 95 % de diméthylpolysiloxane. Les acides gras libres dans les savons ont été identifiés à l'aide d'un spectromètre de masse qui a fonctionné en mode d'ionisation électronique. Les spectres de masse ont été recueillis dans un délai d'un mois [15].

2. Résultats et discussions

L'analyse des acides gras libres les savons a été appliquée sur deux échantillons de savon, le savon de lavage 'STUMBRAS' et le savon de toilette 'SMILE' [15]. Les chromatogrammes correspondants ont été présentés dans les Figures 32 et 33 [15].

Dans chaque chromatogramme, on note l'existence de 10 pics correspondants aux acides gras libres dont 3 des pics sont intenses (*les pics numéro 3, 7,9*). Le tableau 7 représente la quantité (mg/g) des acides gras libres qui ont été identifiés par CPG/SM après la silylation, la numérotation correspond à celles utilisées aux chromatogrammes (figures 32 et 33).

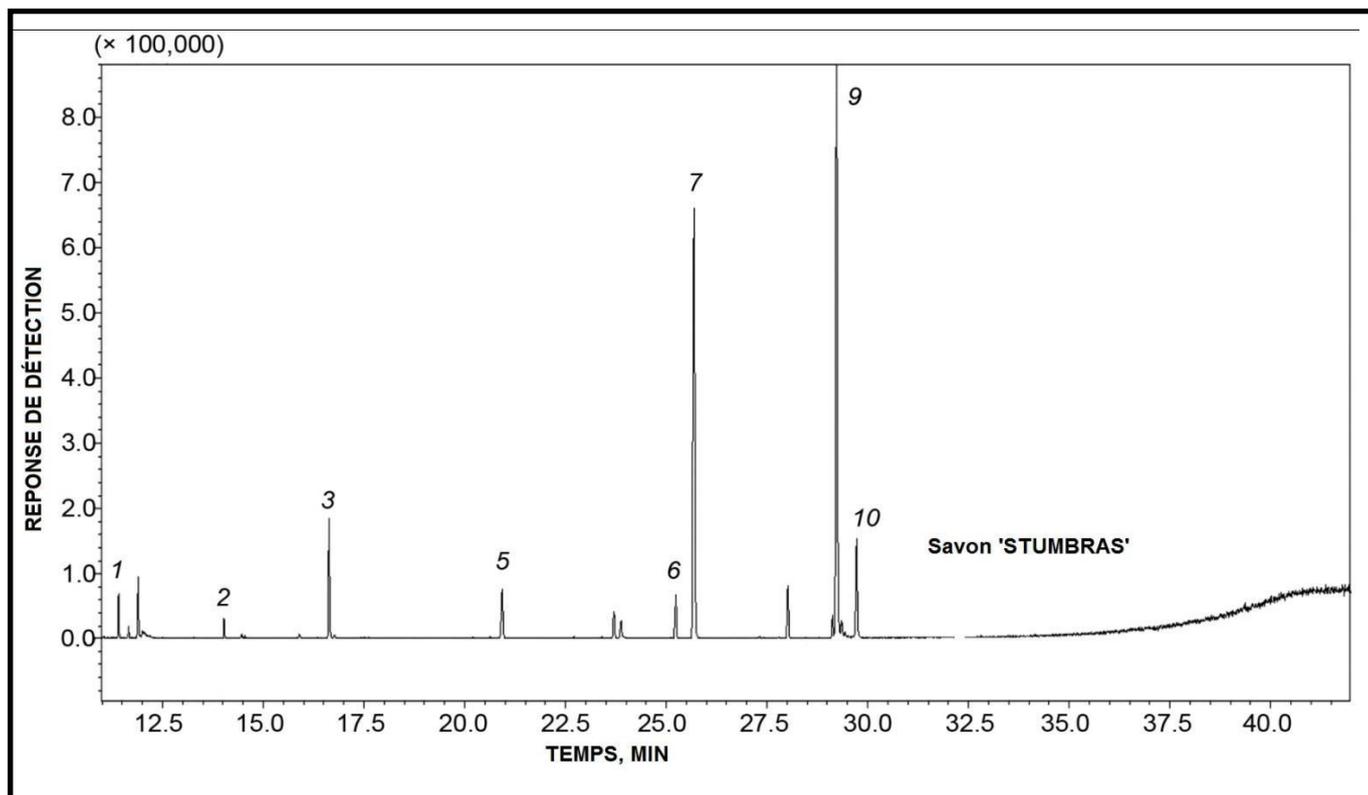


Figure 32 : Chromatogramme d'un échantillon de savon (STUMBRAS), représentant sa composition en acides gras libres

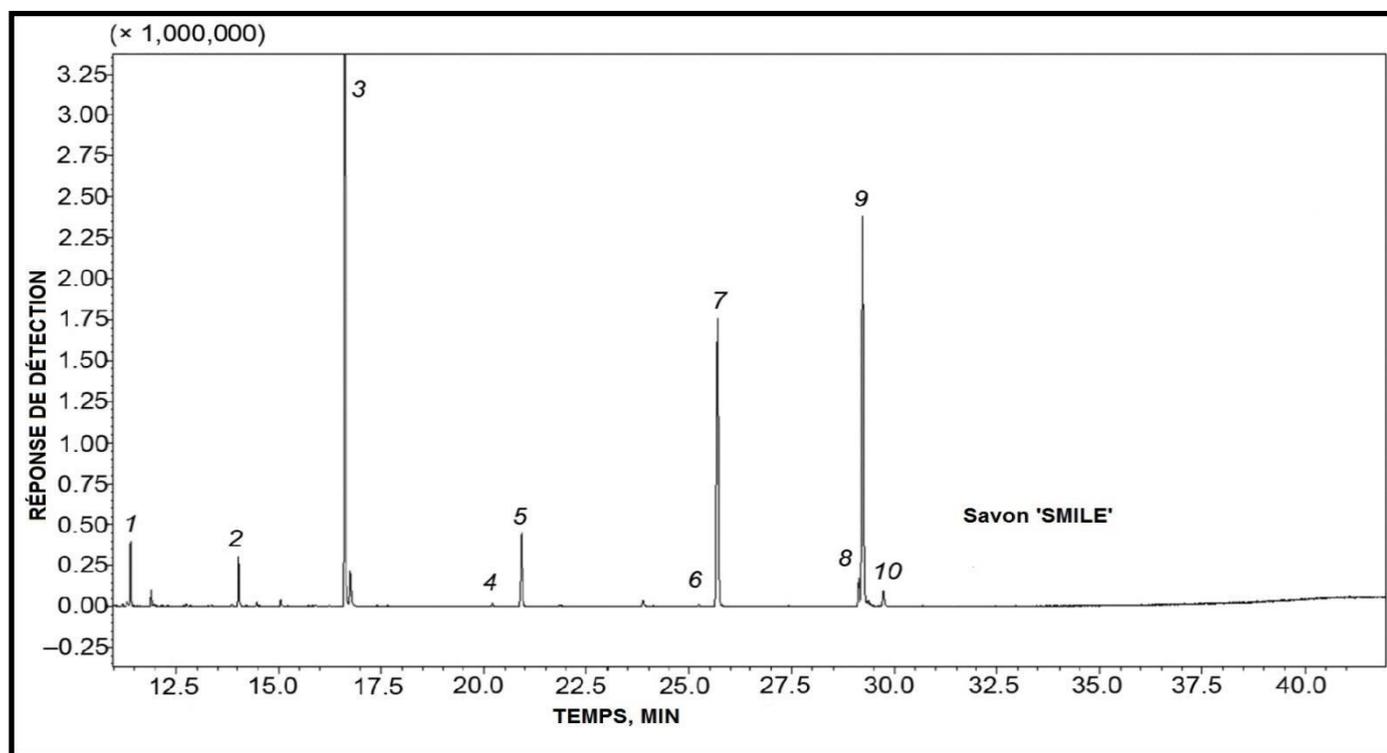


Figure 33 : Chromatogramme d'un échantillon de savon (SMILE), représentant sa composition en acides gras libres

Tableau 7 : Comparaison de la concentration en mg/g des acides gras libres dans les deux échantillons de savon

Acide gras	R _t , min	Quantité en mg/g	
		STUMBRAS	SMILE
1 : l'acide octanoïque	11,40	0,16	0,95
2 : l'acide décanoïque	14,02	0,08	0,84
3 : l'acide dodécanoïque	16,62	0,66	30,43
4 : l'acide cis -9- tétradécénoïque	20,63	-	0,01
5 : l'acide tétradécanoïque	20,92	0,50	2,99
6 : l'acide cis - 9-hexadécénoïque	25,23	0,38	0,10
7 : l'acide hexadécanoïque	25,68	4,63	12,45
8 : l'acide 9,12-octadécadiénoïque	29,13	-	0,98
9 : l'acide cis-9-octadécénoïque	29,22	8,03	17,41
10 : l'acide octadécanoïque	29,72	1,38	0,69

D'après le tableau 7, la composition des AGL de chaque échantillon de savon a été différente et les résultats ont montrés que les acides gras libres les plus majoritaires dans les deux échantillons sont les suivants : l'acide **dodécanoïque** (30,43mg/g dans le savon SMILE et 0,66mg/g dans le savon STUMBRAS), l'acide **hexadécanoïque** (12,45mg/g dans le savon SMILE et 4,63 mg/g dans le savon STUMBRAS), et l'acide **cis-9-octadécénoïque** (17,41 mg/g dans le savon SMILE et 8,03 mg/g dans le savon STUMBRAS), pour une meilleure analyse des résultats, le tableau 7 a été converti en tableau 8 [15].

Tableau 8 : Comparaison de la composition en % des acides gras libres dans les deux échantillons de savon

Les acidesgras libres	Quantité en %	
	STUMBRAS	SMILE
Les acides gras saturés	0,57	3,61
Les acides gras mono insaturés	0,67	1,39
Les acides gras poly saturés	-	0,07
La totalité	1,24	5,09

D'après le tableau 8, le savon de toilette SMILE a été riche en acides gras saturés et monosaturés (3,61%

1,39%) par rapport au savon de lavage STUMBRAS(0,57% et 0,67%) , Absence des acides polysaturés dans le savon de lavage tandis que ils ont été présents dans le savon SMILE avec une quantité de 0,07% .

3. Conclusion

Les quantités des acides gras libres dans les deux savons varient de 1,24 à 5,09% (Tableau 8) et acides gras libres majoritaires dans la compositions de deux savon ont été les suivants l'acide **dodécanoïque**, l'acide **hexadécanoïque**, et l'acide **cis-9-octadécénoïque**. La concentration maximales de ces acides a été trouvée dans le savon de toilette SMILE ,qui est le plus cher car il est fabriqué à partir des huiles végétales notamment huile de ricin qui est trop riche en acides gras insaturés , d'autre part les savons de lavage ont généralement des exigences de qualité inférieures et pour cette raison que les quantités minimales ont été déterminées dans ce type de savon (STUMBRAS) . Ces faibles quantités d'acides gras libres montrent que des graisses animales pauvres en acides gras insaturés ont été utilisées dans sa fabrication [15].

Conclusion générale

En conclusion le savon est devenu un produit d'hygiène du quotidien quel que soit sa forme (solide ou liquide). Il existe de nombreuses variétés de savon et cela dû aux matières premières utilisées dans sa fabrication et bien évidemment à la méthode de sa production qui diffère d'un savon à l'autre, et qui nécessite beaucoup d'attention et de précision pour que le savon fabriqué puisse comporter tous ses propriétés et exercer tous ses pouvoirs (mouillant, nettoyant, émulsifiant, détergent et moussant). D'après nos recherches nous pouvons affirmer que le savon lave seulement grâce à sa molécule spéciale qui est constituée d'une longue chaîne carbonée qui n'a aucune affinité avec l'eau (hydrophobe) et un groupe polaire miscible dans l'eau (hydrophile).

Le composant principal du savon c'est le sel d'acides gras, alors sa qualité dépend sûrement de sa composition en acide gras saponifiés, les AG saturés donnent des bulles de mousse légères et ouvertes et une consistance solide et dure, tandis que les AG insaturés apportent des propriétés hydratantes, nourrissantes et adoucissantes. Mais la qualité d'un savon dépend aussi de sa composition en AGL, voire même qu'ils sont ses composants mineurs (1 à 8%).

La teneur en acides gras libres peut varier en fonction de la source des graisses et des huiles, habituellement les savons de lavage sont de moindre qualité. Ils sont fabriqués à partir des graisses d'origine animales (riche en acides gras saturés), or les huiles végétales sont souvent utilisées pour fabriquer des savons de toilette de qualité plus améliorée (Les huiles végétales sont riches en acides gras monoinsaturés et polyinsaturés).

La composition des savons en acides gras libres est déterminée par une méthode d'analyse simple, rapide, fiable, spécifique et précise, il s'agit de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Références bibliographiques

- [1] : G.Waterval, (2011). Savon Artisanal. GNU Free Documentation. P : 1-2.
- [2] : A. Haudrechy. Chevreul et la chimie de corps gras, encyclopaedia universalis.
- [3] : L.Spitz, (2000). Soaps and Detergents. AOCS Press, San Diego.
- [4] : C.Dechantillon, (1990). Savon et détergent, P : 34-64.
- [5] : L.Spitz, (2009). Soap manufacturing technology, AOCS Press, Urbana, P : 474.
- [6] : A. Hassi, (2017). Etude de rémanence d'un savon additionné à l'huile essentielle de citron, Mémoire de fin d'études.
- [7] : Marie, (2020). Il était un savon. Science, art et passion. Magie de la saponification.
<https://iletaitunsavon.com/>
- [8] : P.Guesnet, (2012). Corps and lipids, Ocl - Oilseeds and fats.
- [9] : C.Cuvlier, J.Cabaraux, I. Dufranse, J. Hornick, L Istasse, (2004).Acides gras: nomenclature et sources alimentaires. Nutrition, Département des Productions Animales, Faculté de Médecine Vétérinaire, Université de Liège B43, Sart-Tilman, 4000 Liège, Belgique.
- [10] : J.Marcusson, (1929).Recherche sur les matières grasses, Manuel de laboratoire pour l'industrie des huiles et graisses. P: 53-57.
- [11] : M. Julie Boudreau, (2019) . La fabrication d'un savon en 7 étapes, Quai des Boules.ca.
<https://www.quaidesbulles.ca/2019/08/30/la-fabrication-du-savon-en-7-etapes/>
- [12] : Tout savoir sur la fabrication du savon de Marseille, Savonnerie Marius Fabre.
<https://www.marius-fabre.com/fr/content/32-la-fabrication-du-savon-de-marseille>
- [13] : S.Monnatte-Lassus, A. Blondel, C.Gilette, M.Gianfermi, (2017).Huiles végétales, Passeport santé.
<https://www.passeportsante.net/portail/huiles-vegetales>
- [14] : H. Benabdallah, (2015) .Cours de techniques d'extraction, de purification et de conservation, Université Ferhat Abbas de Sétif, P : 38.
- [15] : S.Berneckė, A.Maruška, (2013). Analysis of free fatty acids in soap samples by means of gas chromatography- mass spectrometry, Chemija. Vilnius : Lietuvos mokslų akademija, vol.24, no. 4. P : 307-311.