

CHAPITRE XII

L'ENSIMAGE DE LA LAINE (*Suite.*)

APPRÉCIATION DE LA QUALITÉ DES OLÉINES.

D'après ce que nous venons d'expliquer, les oléines utilisées en fabrication drapière doivent être regardées comme formées principalement d'acide oléique plus ou moins bien séparé de l'acide stéarique et du suif ou corps gras neutre.

C'est à l'acide oléique que l'oléine doit sa propriété de se saponifier (transformer en savon) à froid, au moyen d'une solution de carbonate de soude. L'acide stéarique ne se combine avec la soude qu'à la faveur d'une certaine élévation de température. Quant au suif et autres matières grasses neutres (non acides), aucune n'est apte à se transformer en savon, à froid ou à température modérée, par le carbonate de soude.

Une première détermination intéressant le fabricant est donc la *richesse de l'oléine en acide oléique*. Dans les bonnes oléines de saponification, celle-ci est voisine de 90 pour 100; elle peut s'élever à 92 pour 100 dans les oléines de distillation.

Une oléine constituée par de l'acide oléique pur ne se figerait qu'au voisinage de 5° (température de solidification de l'acide oléique) et c'est là une qualité appréciable tant pour la filature que pour la saponification ultérieure.

La présence de l'acide stéarique dans une oléine a pour effet de rendre celle-ci plus facilement congelable. L'acide stéarique pur, comme nous l'avons vu, fond au voisinage de 70°.

Un mélange 90 acide oléique et 10 acide stéarique se solidifie à 18°.

Un mélange 80 acide oléique et 20 acide stéarique se solidifie à 25°.

La présence du suif a, comme celle de l'acide stéarique, pour effet d'élever le point de solidification. Une oléine contenant une proportion importante d'acide stéarique et de suif est pâteuse à la température ordinaire; elle s'écoule mal des fûts que l'on est quelquefois obligé de défoncer pour l'en retirer.

Une détermination importante serait donc celle du *pourcentage d'acide stéarique et de suif-corps gras neutre* contenus dans une oléine. L'acide stéarique est, en vérité, d'une séparation et d'un dosage difficiles, et sa détermination ne peut être faite que par des chimistes expérimentés. Celle du corps gras neutre, par contre, est plus facile. Dans la pratique, on se contente habituellement de déterminer : *les acides gras totaux* (acide oléique + acide stéarique), *le corps gras neutre et la température de solidification ou titre*.

En outre, il sera bon de s'assurer par des essais spéciaux que l'oléine ne contient pas de *substances insaponifiables*, soit que celles-ci proviennent du mode de fabrication, soit qu'elles aient été introduites dans un but frauduleux (huiles minérales), ni d'*acide sulfurique* de raffinage, laissé par un lavage défectueux des acides gras.

Pour terminer, on essaiera la solubilité de l'oléine dans les dissolvants des bonnes oléines : alcool, éther de pétrole, et, enfin, on pourra faire un essai de densité à diverses températures au moyen de l'aéromètre thermique.

Ceci, pour une analyse courante. Dans une analyse qui se proposerait de déterminer la viscosité ou l'aptitude à l'inflammation, on ferait l'*essai de viscosité*, celui de la *température d'inflammabilité* et de la *température d'inflammation*.

Nous passerons rapidement en revue la technique des différentes *déterminations courantes*, en la simplifiant autant que possible.

Analyse courante d'une oléine. — Dans une analyse courante d'oléine, analyse devant permettre d'apprécier sa valeur en tant qu'huile d'ensimage destinée ultérieurement à être saponifiée à froid au moyen de carbonate de soude, le filateur ou le fabricant en laine cardée doivent poser au chimiste les questions suivantes :

1° Combien l'oléine analysée contient-elle d'*acides gras totaux calculés en acide oléique*?

2° Combien l'oléine analysée contient-elle de *corps gras neutre*?

- 3° L'essai des *substances insaponifiables* est-il positif ou négatif?
 4° L'essai de l'*acide sulfurique* est-il positif ou négatif?
 5° Quelle est la *température de solidification* (ou titre) de cette oléine?
 6° Est-elle *soluble dans les dissolvants* des bonnes oléines?
 7° L'essai à l'*aéromètre thermique* est-il concordant ou non?

L'échantillon nécessaire pour ces diverses déterminations ou essais est d'environ 1 litre. Il est bon que cet échantillon soit prélevé avec des précautions spéciales.

Si l'échantillon provient d'un fût, il faut que celui-ci ait séjourné suffisamment longtemps dans un endroit chaud pour que son contenu soit parfaitement liquide. On roule ce fût pendant quelques minutes, dans divers sens, puis on prélève l'échantillon par la bonde, soit avec une pipette, soit de toute autre façon.

Si l'échantillon est prélevé dans un réservoir, on a soin de mélanger avec un râble avant de prendre l'échantillon.

a) **Détermination des acides gras totaux.** — Pour cette détermination, on fait usage des liqueurs suivantes :

- 1° Une solution de potasse caustique normale, c'est-à-dire contenant par litre 56 grammes de potasse caustique (KOH);
 2° Une solution alcoolique de phénol-phtaléine à 10 pour 100.

Dans une fiole conique de 200 centimètres cubes, on pèse exactement 10 grammes d'oléine; on ajoute environ 100 centimètres cubes d'alcool dénaturé neutre, on agite pour dissoudre (au besoin, on fait tiédir avec précaution sur une petite flamme); on ajoute encore une dizaine de gouttes de la solution alcoolique de phtaléine du phénol (1). Dans la fiole, on fait alors couler lentement, en agitant après chaque nouvelle addition, de la solution de potasse caustique normale contenue dans une burette. On cesse d'ajouter de la potasse quand, par addition d'une dernière goutte, puis agitation, le liquide de la fiole a pris une *teinte rose violacée, ce qui indique que la totalité des acides gras a été saponifiée.*

(1) La phtaléine du phénol, incolore, devient rouge avec la potasse libre — le vérifier par un essai dans un verre. — Dans cette détermination des acides gras totaux, la potasse que l'on emploie se combine aux acides gras; sitôt que cette combinaison est terminée et qu'il y a un excès de potasse la phtaléine devient rouge.

Soit n le nombre de centimètres cubes de potasse employés. Il est commode de calculer la richesse de l'oléine en acides gras totaux comme si tout était de l'acide oléique.

Chaque centimètre cube de potasse équivaut à 0^{gr},282 d'acide oléique. Le pourcentage d'acides gras totaux, calculés en acide oléique, sera donné par la formule :

Acide oléique pour 100 : $0,282 \times n \times 10$, soit $2,82 \times n$.

Par INDICE D'ACIDITÉ d'une huile, on entend le poids de potasse pure (exprimé en milligrammes) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres contenus dans 1 gramme d'huile.

L'analyse faite ci-dessus nous permettra de calculer l'indice d'acidité. Il sera, pour cette oléine qui a nécessité, pour 10 grammes, n centimètres cubes d'une solution de potasse normale à 56 milligrammes par centimètre cube :

$$\text{Indice d'acidité} : \frac{56 \times n}{10} = 5,6 \times n.$$

Exemple : Supposons que nous ayons trouvé $n = 32$ centimètres cubes. En appliquant les formules ci-dessus, nous trouverons :

Acides gras totaux (en acide oléique) :

$$2,82 \times 32 = 90,24 \text{ pour } 100.$$

Indice d'acidité : $5,6 \times 32 = 179,2$.

b) Détermination du corps gras neutre. — Principe. — Si, sur un échantillon d'oléine, on fait agir de la potasse :

A froid : on saponifie les acides gras ;

A l'ébullition : on saponifie les acides gras et le corps gras neutre.

Par l'action à froid on a déterminé, ci-dessus, l'*indice d'acidité* ; en opérant à l'ébullition on détermine l'*indice de saponification*, c'est-à-dire le *nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour transformer en savon toute la substance saponifiable contenue dans un gramme d'oléine*.

En supposant que l'on ait trouvé :

179 pour l'indice d'acidité ;

199 pour l'indice de saponification,

on déduit que la différence :

Indice de saponification — indice d'acidité, soit : $199 - 179 = 20$, représente le poids de potasse, en milligrammes, nécessaire pour la saponification du corps gras neutre contenu dans un gramme d'oléine.

Pratiquement, on aura le pourcentage de corps gras neutre contenu dans l'oléine en divisant cette différence par 2. Dans l'exemple ci-dessus :

$$\frac{20}{2} = 10, \text{ donc } 10 \text{ pour } 100 \text{ de corps gras neutre.}$$

Pour déterminer l'indice de saponification d'une oléine on emploie un procédé indirect consistant à faire agir sur un échantillon d'oléine une quantité de potasse plus que suffisante pour la saponification, puis, à déterminer combien il y a eu de potasse fixée par les corps gras sachant combien il en reste de non fixée.

Les solutions nécessaires pour cette détermination sont les suivantes :

1° Une solution alcoolique de potasse caustique environ demi-normale. On la prépare en dissolvant dans un peu d'eau 30 grammes de potasse très pure et en étendant ensuite à 1 litre avec de l'alcool à 95°. On conserve cette solution dans une bouteille fermée par un bouchon en caoutchouc à travers lequel passe une pipette de 25 centimètres cubes ;

2° Une solution d'acide chlorhydrique exactement demi-normale ;

3° Une solution alcoolique de phtaléine du phénol à 10 pour 100.

Mode opératoire. — Dans une fiole conique A de 100 centimètres cubes (fig. 25), on pèse exactement 2 grammes d'oléine. On y ajoute au moyen de la pipette 25 centimètres cubes de potasse alcoolique. On ferme la fiole avec un bouchon traversé par un tube de verre de 1 mètre environ qui sert de réfrigérant à reflux. On met la fiole sur un bain-marie bouillant, le tube de verre presque vertical, et on la laisse pendant environ une demi-heure, en agitant de temps en temps.

Dans ces conditions, la potasse transforme en savon, non seulement les acides gras libres, mais le corps gras neutre.

On retire la fiole du bain-marie puis, lorsqu'elle est refroidie, on ajoute 8 à 10 grammes de phtaléine à son contenu qui devient aussitôt rouge à cause de la potasse en excès.

On porte ensuite la fiole sous une burette remplie d'acide chlorhydrique demi-normal et l'on fait couler de l'acide, lentement, jusqu'à ce qu'une dernière goutte fasse brusquement disparaître la coloration rouge ; on lit le volume d'acide employé pour obtenir ce résultat, soit, par exemple 16 centimètres cubes.

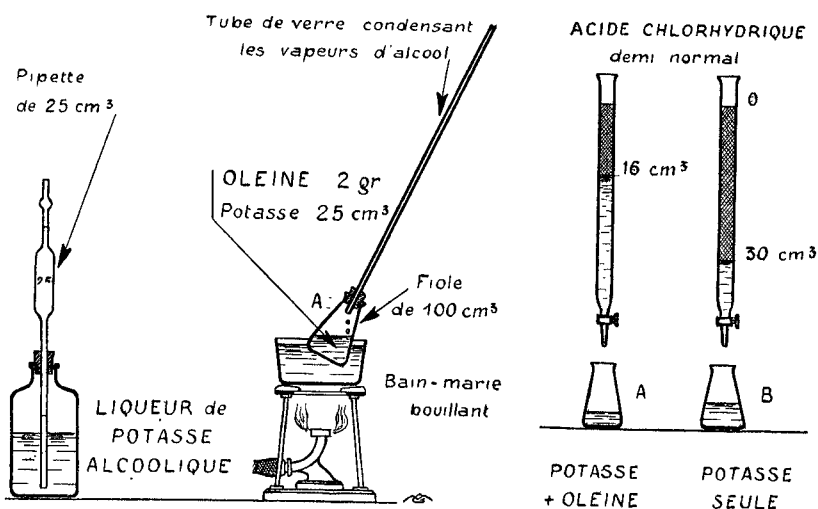


Fig. 25. — ANALYSE COURANTE D'UNE OLÉINE. — Détermination du corps gras neutre.

Au moyen de potasse alcoolique on transforme en savon les acides gras libres ainsi que le corps gras neutre de l'oléine. On titre ensuite au moyen d'acide chlorhydrique la quantité de potasse absorbée par la saponification.

Dans une deuxième fiole conique B on reprend alors, comme au début, 25 centimètres cubes de potasse alcoolique, on ajoute 8 à 10 grammes de phtaléine (pas d'oléine cette fois, pas d'ébullition) et l'on détermine combien il faut d'acide chlorhydrique demi-normal pour faire disparaître la coloration rouge : on trouve, par exemple, 30 centimètres cubes.

On fait enfin les calculs suivants :

Différence des volumes d'acide : $d = 30 - 16 = 14$.

Indice de saponification IS. On le détermine avec la formule :

$$IS = \frac{d \times 28}{\text{poids d'oléine employée}}$$

Dans notre exemple : $IS = \frac{14 \times 28}{2} = 196$.

La différence des deux indices donne :

$$IS - IA = 196 - 179 = 17.$$

Pourcentage de corps gras neutre :

$$\frac{IS - IA}{2} = \frac{17}{2} = 8,5 \text{ pour } 100.$$

c) **Essai des substances insaponifiables.** — Dans 1/3 de tube à essais de liqueur alcoolique de potasse (de celle qui a servi pour l'indice de saponification) on ajoute 8 à 10 gouttes d'oléine, on fait bouillir 2 minutes puis on emplit d'eau distillée.

Le mélange obtenu est :

limpide, si l'oléine est exempte de substances insaponifiables (le mélange n'est alors qu'une solution de savon);

trouble, si l'oléine contient des substances insaponifiables (celles-ci sont alors à l'état d'émulsion dans la solution de savon)(1).

d) **Essai de l'acide sulfurique.** — Dans un petit ballon de 200 centimètres cubes on introduit 50 centimètres cubes d'eau distillée, 2 gouttes d'*héliantine* (indicateur) et environ 50 grammes d'oléine; on fait bouillir 2 ou 3 minutes.

L'oléine forme une couche noire au-dessus de l'eau qui est *jaune*, s'il n'y a pas d'acide sulfurique, *rouge* s'il y en a.

e) **Essai de la température de solidification ou titre de l'oléine.** — On réchauffe vers 30° une petite quantité d'oléine que l'on verse ensuite dans un gros tube à essais muni d'un thermomètre sensible (donnant le 1/2 degré) et d'un agitateur. On place ce tube, comme l'indique la figure 26 dans un récipient d'eau froide (dans laquelle au besoin on mettra quelques morceaux de glace) et tout en faisant fonctionner l'agitateur on suit les indications du thermomètre.

La température s'abaisse brusquement et trouble bientôt l'oléine; ce point atteint le mercure du thermomètre reste stable un instant puis s'élève de 1 à 3° pour redescendre ensuite.

Ce point maximum est le titre de l'oléine.

(1) Pour observer la présence de substances insaponifiables faire un mélange à parties égales d'oléine pure et d'huile minérale; faire l'essai sur ce mélange.

f) **Essais de solubilité.** — Les bonnes oléines se dissolvent totalement dans l'alcool à 90° (on aura vérifié cette propriété en faisant

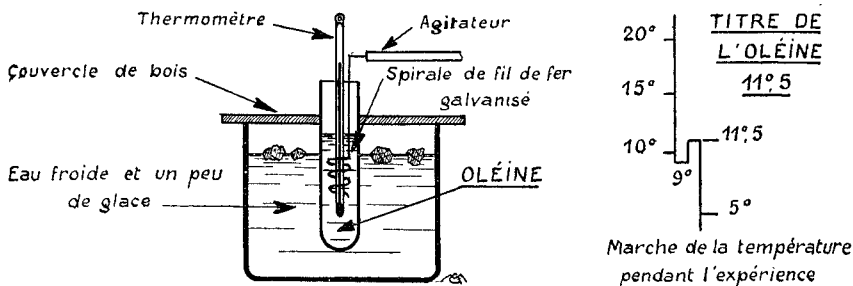


Fig. 26. — ANALYSE COURANTE D'UNE OLÉINE.

Détermination de sa température de solidification ou titre de cette oléine.

L'oléine est réchauffée puis mise à refroidir. On observe la température à laquelle elle se trouble (9° par ex.). Ce point atteint, le mercure reste stationnaire un instant puis s'élève quelque peu, jusqu'à 11°,5 par ex. 11°,5 est le titre de cette oléine.

la détermination des acides gras totaux) et dans l'éther de pétrole.

Pour vérifier la solubilité de l'oléine dans ce dernier dissolvant prendre 20 à 30 centimètres cubes d'éther de pétrole dans un ballon de 200 centimètres cubes, ajouter 4 ou 5 centimètres cubes d'oléine et agiter : la dissolution doit être totale ; le contraire indiquerait la présence de substances non grasses.

g) **Essai à l'aréomètre thermique.** — L'aréomètre thermique de Pinchon (fig. 27) porte dans sa partie centrale un petit thermomètre.

L'instrument a été gradué en le plongeant dans de l'oléine pure portée successivement à différentes températures et en marquant chaque fois au point d'affleurement de la tige, l'indication du thermomètre.

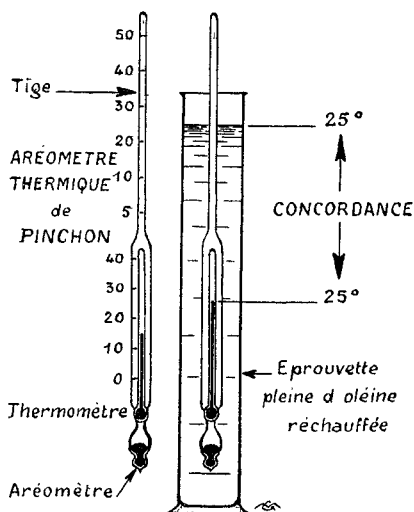


Fig. 27. — ANALYSE COURANTE D'UNE OLÉINE.

Essai à l'aréomètre thermique de Pinchon.

Si l'oléine est pure il doit y avoir concordance entre sa température (ici 25°) et le point d'affleurement de l'aréomètre (ici 25°).

Si donc on plonge l'instrument ainsi gradué dans une oléine pure, le thermomètre indiquant n degrés, l'aréomètre doit affleurer à la division n . Si cette *concordance* n'est pas observée, on peut présumer que l'oléine analysée est impure.

On fait l'essai avec de l'oléine réchauffée vers 40° dont on emplit une grande éprouvette : on fait une première observation immédiatement (d'abord l'aréomètre, puis, le thermomètre, en soulevant l'instrument) puis 2 autres observations à intervalles de 5 minutes.

On obtiendra, par exemple, les résultats suivants :

	ARÉOMÈTRE	THERMOMÈTRE	ÉCART DES LECTURES
1 ^{re} observation.	40°	38°	2°
2 ^e —	36°	34°	2°
3 ^e —	28°	26°	2°

Interprétation de l'analyse. — On interprétera les résultats obtenus en se rapportant aux indications suivantes :

Les *bonnes oléines de saponification* ont un indice d'acidité voisin de 180 correspondant à 90 pour 100 d'acides gras ; un indice de saponification voisin de 200 et une teneur en corps gras neutre d'environ 10 pour 100. L'essai des substances insaponifiables et celui de l'acide sulfurique doivent être négatifs. La température de solidification ne doit pas être supérieure à 15° (température moyenne des ateliers).

Elles se dissolvent parfaitement dans l'alcool et dans l'éther de pétrole et ne donnent pas à l'aréomètre thermique une discordance de plus de 2° par observation.

Dans les *oléines de distillation* on peut observer une teneur en acides gras s'élevant à 92 pour 100 (indice d'acidité 184) ; elles donnent un liquide à peine trouble à l'essai de l'insaponifiable, un essai négatif à l'acide sulfurique, les autres caractères étant ceux de l'oléine de saponification.