

Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Saponification.
Les savons : mode d'action
et préparation à partir des triglycérides.

Novembre 2002

Table des matières

1	Saponification des corps gras	3
1.1	Mise en évidence - Bilan	3
1.2	Mécanisme réactionnel	4
1.3	Fabrication des savons	6
1.3.1	Synthèse rapide d'un savon	6
1.3.2	Au laboratoire	7
1.3.3	Dans l'industrie	8
2	Propriétés des savons	9
2.1	Solubilité	9
2.1.1	Dans l'eau	9
2.2	Propriétés détergentes	9
2.2.1	Caractère amphiphile	10
2.2.2	Mode d'action	10
2.3	Adjuvants	12
2.4	Autres types de détergents	12

Introduction

*Nous avons vu que les réactions d'estérification et d'hydrolyse concernaient des esters, des alcools, des acides et de l'eau. Compte-tenu de leur lenteur, ces réactions étaient réalisées en catalyse acide. Que se passe-t-il s'il on tente de mettre un ester et un alcool en milieu basique ? Nous verrons qu'il s'agit là de la réaction de **saponification**.*

Le mot saponification dérive de la racine germanique "saipon", désignant un mélange de suif et de cendres : il traduit à la fois l'origine (antique, depuis les romains) de cette réaction, c'est-à-dire l'interaction entre corps gras et composés basiques, et son intérêt, la fabrication des savons.

C'est Chevreul, chimiste français mort centenaire, qui dépassa la simple connaissance empirique de la réaction de saponification, au XIX^{ème}, siècle pour considérer les savons comme des sels résultant de l'action d'une base sur un acide gras naturel.

1 Saponification des corps gras

1.1 Mise en évidence - Bilan

Réalisons l'expérience suivante :

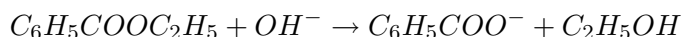
Dans un ballon de 250 mL, introduisons 5 mL de benzoate d'éthyle ($C_6H_5COOC_2H_5$) puis, avec précaution, 25 mL d'une solution de soude 4M et quelques grains de pierre ponce.

On adapte un réfrigérant à boules, et on chauffe à reflux jusqu'à ce que la phase organique, supérieure, disparaisse. Après refroidissement, on ajoute de petites quantités d'acide chlorhydrique 4M : un précipité blanc, d'acide benzoïque, se forme.

Après filtration et rinçage, on peut dissoudre le précipité dans de l'éther, et envisager une CCM de l'acide benzoïque.

La disparition de la phase organique montre qu'il se produit une réaction qui consomme l'ester initial.

En ajoutant HCl , la solution s'acidifie et l'acide benzoïque se forme après réaction des ions H_3O^+ sur l'ion benzoate, sa base conjuguée ; les ions benzoate proviennent de l'ester, suivant la réaction



qui est appelée réaction de **saponification** de l'ester qu'est le benzoate d'éthyle. Cette réaction, relativement **lente**, est à l'inverse de l'hydrolyse une réaction **totale**.

1.2 Mécanisme réactionnel

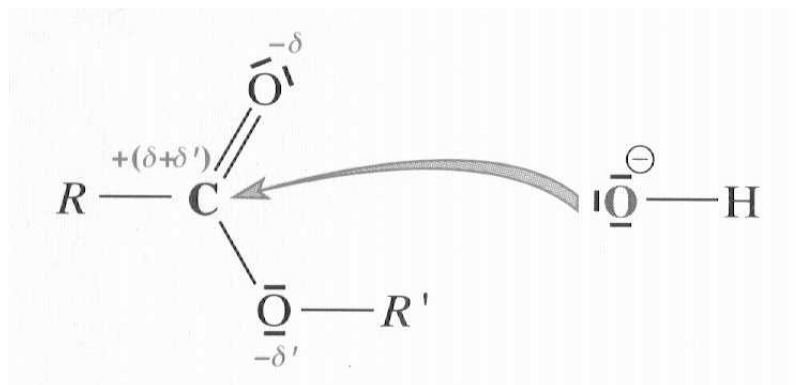
Regardons les réactifs qu'on a mis en présence :

- les ions hydroxyde OH^- présentent la structure de Lewis suivante : l'atome O est entouré de trois doublets qui le rendent avide de charges positives. Ce site ionique riche en électron est qualifié de **site nucléophile**. L'ion OH^- est un réactif nucléophile.
- l'atome C du groupe fonctionnel d'un ester forme deux liaisons avec des atomes O plus électronégatifs que lui : ces liaisons sont donc *polarisées*, et des charges partielles apparaissent. Le carbone se voit affecter de deux charges partielles positives, le rendant avide d'électrons : il représente un site appauvri en électrons, au profit des atomes O, et est qualifié de **site électrophile**.

L'équation-bilan qu'on a déduit de l'expérience précédente ne représente nullement la manière, le mécanisme suivant lequel les molécules initiales réagissent.

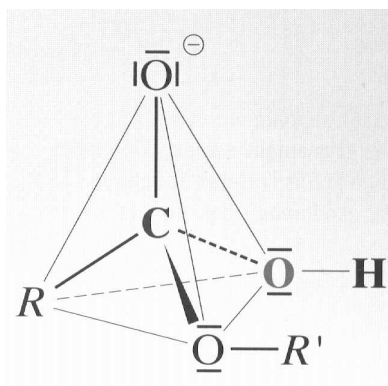
Cependant, les deux caractéristiques précédentes amènent à penser que la réaction de saponification résulte de l'interaction entre le site nucléophile de l'ion hydroxyde, et le site électrophile de l'ester.

On représente conventionnellement l'**attaque** du site électrophile par le site nucléophile à l'aide d'une flèche :

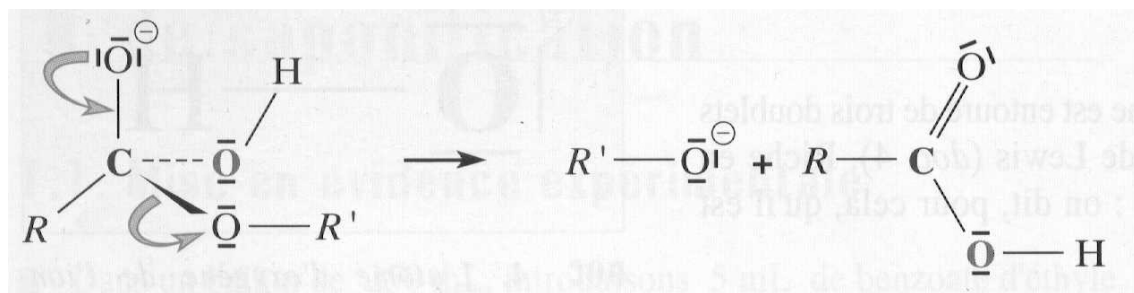


Un des doublets libres de l'hydroxyde devient liant et assure une liaison entre son atome d'oxygène et l'atome C du groupement fonctionnel ester. Ce dernier ne pouvant former que 4 liaisons (il est tétravalent), un des doublets de la liaison double $C = O$ est "repoussé" sur l'oxygène. On obtient

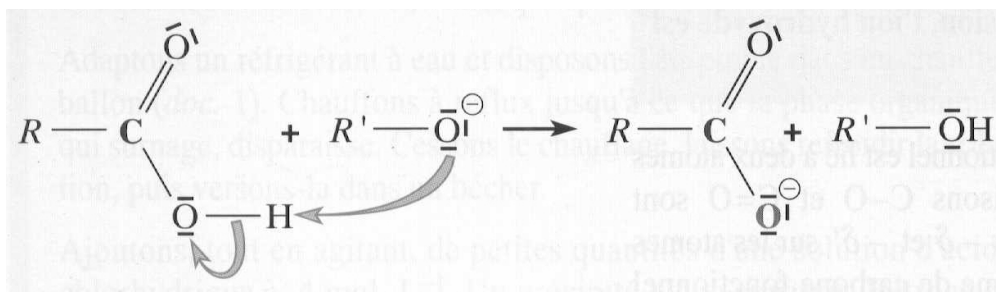
l'intermédiaire réactionnel suivant :



Cet intermédiaire évolue et se sépare en un ion alcoolate et un acide carboxylique :



L'ion alcoolate étant une base forte, il réagit avec l'acide carboxylique en lui arrachant un proton pour donner l'alcool et l'ion carboxylate correspondant.



Nous avons vu que la réaction de saponification était lente. En fait, ce sont les deux premières étapes qui déterminent la cinétique, la dernière étant très rapide. Comme dans un bouchon routier, c'est la plus lente qui détermine la vitesse de la réaction...

1.3 Fabrication des savons

Un savon est un mélange de carboxylates de potassium ou de sodium, de formule $\text{RCOO}^- \text{M}^+$, dont les chaînes carbonées R ne sont pas ramifiées et possèdent en général plus de dix atomes.

1.3.1 Synthèse rapide d'un savon

On réalise l'expérience suivante :

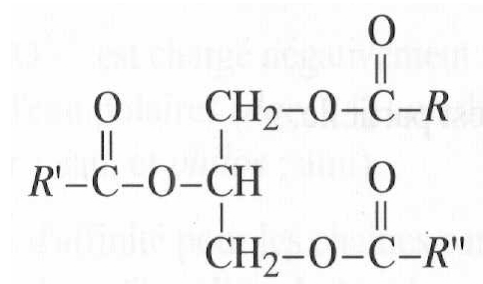
Dans un bécher, on mélange

- 10 g de soude dissoute dans 50 mL d'éthanol
- 15 mL d'huile végétale dans 30 mL d'éther

On agite, un précipité nacré se forme au bout de quelques minutes.

Les savons sont généralement obtenus par saponification de corps gras sous l'action d'une base forte, la soude ou la potasse.

Les corps gras sont d'origine végétale ou animale. Citons par exemple ceux du suif, issus des acides oléique ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, insaturé) et stéarique ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, saturé), ou ceux de l'huile d'olive, issus de l'acide oléique. Les **triglycérides** sont des corps gras le plus souvent utilisés dans la fabrication de savons ; ce sont des triesters obtenus par estérification impliquant des acides gras (acides carboxyliques à chaîne linéaire et longue, cf. tableau) et un trialcool, le glycérol (ou propane-1,2,3-triol, liquide visqueux soluble dans l'eau). Ils ont pour formule générale



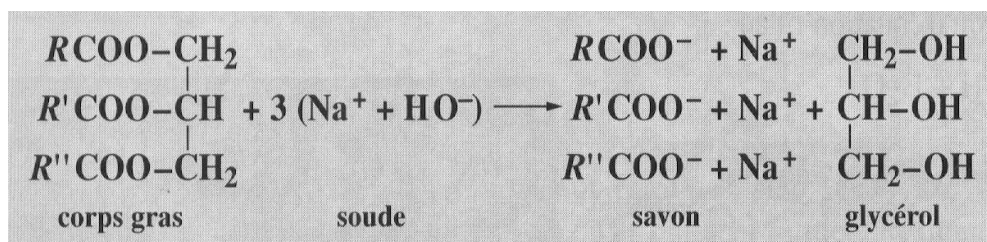
Des atomes d'oxygène peuvent se fixer sur les molécules de triglycérides insaturés. L'apparition d'un goût et d'une odeur désagréables rendent impossible leur utilisation dans l'alimentation : on dit que ces corps rancissent. Cette réaction est due à l'action lente de l'air et à l'hydrolyse des triglycérides en acides gras. En particulier, l'odeur rance du beurre est due à l'acide gras libéré (acide butyrique ou butanoïque). Les huiles végétales, riches en triglycérides insaturés (oléine, linoléine), peuvent subir des réactions d'addition avec le dihydrogène H_2 en présence de nickel. On obtient alors des graisses saturées, les *margarines*. La margarine du commerce provient en fait d'un mélange d'huiles végétales (palme, colza, tournesol) hydrogénées partiellement ou totalement.

La soude permet d'obtenir ce qu'on appelle les savons de Marseille ; elle est industriellement obtenue par électrolyse de solutions concentrées de chlorure de sodium. On utilise également parfois la potasse ($K^+ + OH^-$), qui donne des savons plus mous (savons noirs).

1.3.2 Au laboratoire

Le montage utilisé est un chauffage à reflux, identique à l'expérience qu'on a réalisé au début de ce cours. On chauffe de l'huile alimentaire en solution dans l'alcool additionnée de soude pendant 30 min environ.

A la fin du chauffage, le mélange est versé dans une solution saturée de chlorure de sodium, dans laquelle le savon est très peu soluble : on parle alors de **relargage** du savon. Après filtration et rinçages, il est possibles d'étudier ses propriétés.



1.3.3 Dans l'industrie

Cette production se décompose en trois étapes :

- au cours de la *saponification*, une solution concentrée de soude réagit avec un mélange de corps gras sous une pression de quelques bars vers 120 ou 130°C
- le savon formé est ensuite séparé du glycérol et de l'excès de soude par *relargage* dans une solution saturée de chlorure de sodium, puis centrifugation
- lors de la *liquidation*, les impuretés sont éliminées par décantation dans une solution plus diluée de chlorure de sodium.

C'est ensuite qu'intervient le conditionnement : lors de l'*atomisation*, le savon est lavé plusieurs fois puis dispersé à chaud sous vide. On obtient des paillettes ou copeaux de savon qui servent à la fabrication des lessives, des savons en pain ou des savonnettes.

La production française annuelle est de l'ordre de 100.000 tonnes, ce qui répond à une consommation moyenne de 1,7 kg par habitant et par an.

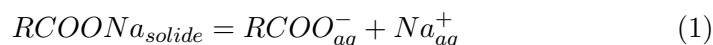
On peut fabriquer des savons par *hydrolyse des corps gras en continu* : ce procédé se réalise sous pression, à chaud, en présence de catalyseur. L'hydrolyse conduit à la formation d'acides gras et de glycérol qui seront séparés par distillation. Les acides gras sont neutralisés par des solutions concentrées de soude. On obtient alors des savons très purs.

2 Propriétés des savons

2.1 Solubilité

2.1.1 Dans l'eau

Les savons sont faiblement solubles dans l'eau pure. La dissolution, qui s'écrit



n'est que partielle. Elle augmente cependant en présence d'alcool (solution hydroalcoolique de savon).

On peut dégager par des expériences simples les propriétés suivantes :

- une solution aqueuse de savon est **basique**, comme le montre un test au papier-pH ; cette basicité est due à la réaction des ions carboxylates (bases faibles) avec l'eau. En revanche, un milieu acide est défavorable à l'action d'un savon, puisque l'ajout d'un acide (type acide chlorhydrique) provoque la précipitation de l'acide carboxylique
- de même, comme on l'a vu avec le relargage, une solution de chlorure de sodium provoque la précipitation du savon, c'est-à-dire le déplacement de l'équilibre de dissolution dans le sens "←" : un savon ne peut pas être utilisé avec de l'eau de mer, mais cette propriété en permet la synthèse
- dans les *eaux dures*, riches en ions magnésium et calcium, on observe la précipitation de carboxylates de magnésium et de sodium très peu solubles dans l'eau, et rendant rêches les tissus : ces eaux sont défavorables à l'action des savons.

La dureté d'une eau dépend de la somme des concentrations en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qu'elle renferme. Le *degré hydrotimétrique français* ($^{\circ}TH$) se définit de la manière suivante : une eau titre un degré hydrotimétrique français si elle contient $0,1 \text{ mol.m}^{-3}$ d'ions calcium ou magnésium. Les eaux dures ont un degré supérieur à 27 ; les eaux douces ont un degré inférieur à 18.

2.2 Propriétés détergentes

C'est la structure même des ions carboxylates qui permet d'expliquer le mode d'action des savons que l'on observe quotidiennement.

2.2.1 Caractère amphiphile

Les ions carboxylates peuvent être décomposés en deux parties :

- le groupement carboxylate $-COO^-$, qui est chargé négativement. En solution aqueuse, il s'entoure de molécules d'eau polaires : on dit qu'il est **hydrophile**.

En revanche, il n'a à priori aucune affinité pour les longues chaînes carbonées des graisses, et peut-être qualifié de **lipophobe**.

- le groupement alkyle possède de nombreux atomes de carbone ; non polaire, il n'interagit pas avec l'eau et est dit **hydrophobe**. Cependant, par là-même, il présente des affinités pour les chaînes carbonées des molécules de graisse, et est dit **lipophile**.

Cette double personnalité confère aux ions carboxylates un caractère **amphiphile**.

2.2.2 Mode d'action

C'est précisément ce caractère qui explique que les savons puissent former une monocouche à l'interface eau-air, d'où l'existence des *bulles* de savon.

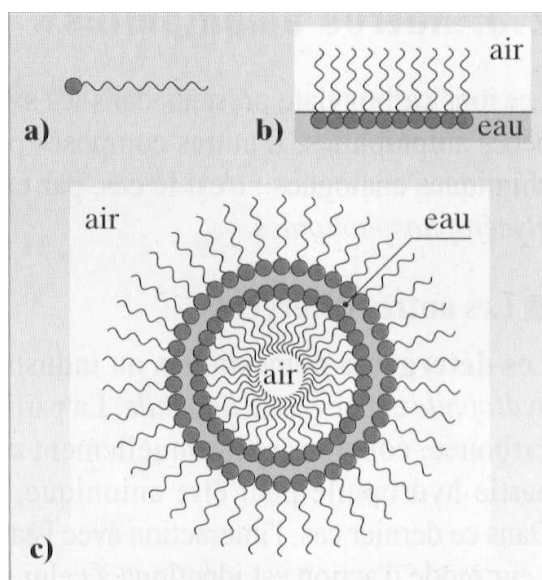
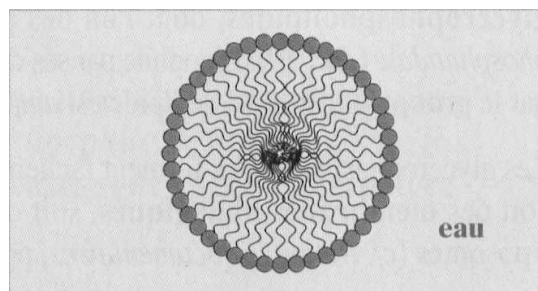


FIG. 1 – Disposition des ions carboxylate (a) à la surface de l'eau (b) et dans une bulle de savon (c).

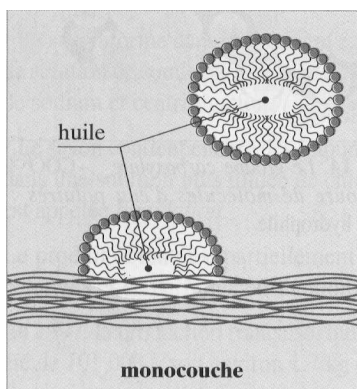
Ce caractère amphiphile explique également la formation d'agrégats appelés **micelles** où les chaînes carbonées des carboxylates, hydrophobes, se regroupent à l'abri de l'eau.



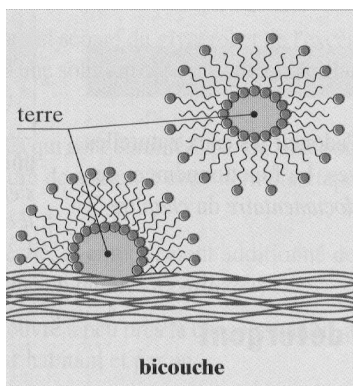
Lorsqu'il est appliqué sur la peau ou sur un textile, un savon facilite le *mouillage* de la surface, décolle les salissures, les dissout et assure leur dispersion dans l'eau de rinçage.

Il existe deux types de salissures :

- d'origine organique : huiles végétales, graisses ... L'ion $RCOO^-$ interagit avec celle-ci par l'intermédiaire de son extrémité lipophile en formant une **monocouche** de savon.



- d'origine minérale : poussières, terre ... Cette fois l'ion interagit par son extrémité hydrophile ; il se forme alors nécessairement, en solution aqueuse, une **bicouche** de savon.



2.3 Adjuvants

Les savons commercialisés ont des formulations souvent beaucoup plus complexes que celles qu'on a décrit ici. Citons par exemple l'ajout

- de polyphosphates, qui réagissent avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} des eaux dures pour donner des ions complexes : ils permettent de diminuer la dureté de l'eau. Cependant, bien qu'il soient biodégradables, ils apportent des éléments nutritifs qui facilitent la prolifération d'algues (phénomène d'eutrophisation).
- d'agents précipitants, tels que le carbonate de sodium, les silicates, le pyrophosphate de sodium ($Na_2P_2O_7$) : ils précipitent les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , et diminuent la dureté de l'eau.
- d'agents de blanchiment, d'agents anti-redéposition, d'azurants optiques (= aspect plus blanc et plus lumineux aux tissus), d'enzymes (détruisent les chaînes protéiques : lait, oeuf, sang), de régulateurs de mousse, de colorants et de parfums bien sûr. Tous augmentent l'efficacité des savons, et les rendent plus agréables à utiliser.

2.4 Autres types de détergents

Les détergents domestiques contiennent tous une partie hydrophile et une partie lipophile. La partie lipophile est toujours une chaîne carbonée, voire un cycle, mais la partie hydrophile peut différer. On distingue

- les tensio-actifs anioniques (alkylsulfonates, alkylsulfates de sodium) : leur efficacité est supérieure à celle des savons dans les eaux dures ou salées, car ne subissent pas de relargage et ne précipitent pas ; avec une chaîne carbonée souvent ramifiée, ils sont faiblement biodégradables, si bien que depuis les années 60, seules les chaînes linéaires sont utilisées.

Ces agents doivent être dégradables bactériennement à plus de 90% sur un laps de temps donné.

- les tensio-actifs non ioniques (polyéthers) : ils sont efficaces sur les graisses, même en eau dure. Leur pouvoir moussant est plus faible que celui des savons, ce qui les rend utiles pour les lavages en machine. Ils fonctionnent très bien à basse température, mais peinent à atteindre la limite de biodégradabilité.
- les tensio-actifs cationiques (ammonium substitué) : ces agents n'existent qu'en milieu acide, ce qui n'est pas le cas des solutions détergentes classiques : on les ajoute en tant qu'adoucissants ou assouplissants, mais ils n'ont aucune action détergente.

Regardons l'étiquette d'une lessive "Mir Couleurs" : ce produit contient, entre autres composés,

- moins de 5% : savon
- de 5% à moins de 15% : tensio-actifs anioniques, tensio-actifs non ioniques
- 30% et plus : phosphates
- contient également : enzymes, silicates, parfum

Conclusion

Les triglycérides font partie de la famille des lipides ; ils sont lipophiles par leur chaîne carbonée, mais ne sont pas hydrophiles car un ester est très peu polaire et se lie difficilement aux molécules d'eau : ce ne sont pas des amphiphiles.

Les triglycérides ne peuvent pas former de bicouches, infrastructures essentielles des membranes biologiques. Dans celles-ci, les lipides prépondérants sont les glycérophospholipides : ces composés amphiphiles forment facilement des bicouches constituant ainsi des membranes biologiques ou des vésicules sphériques appelées liposomes. L'industrie cosmétique les emploie de plus en plus couramment, de manière empirique, pour encapsuler les substances actives (régénérantes, hydratantes, antioxydantes, etc.) en suspension dans un milieu aqueux.

Pour faire une sauce hollandaise, on bat des jaunes d'oeuf, seuls, afin de bien mélanger leurs constituants, puis on ajoute de l'eau, du jus de citron et du sel. On chauffe doucement, on mélange et on ajoute du beurre, régulièrement, tout en fouettant.

Que se passe-t-il ? D'abord, on disperse les molécules dites tensio-actives des

jaunes d'oeuf dans la solution aromatisée : ces molécules, dont une extrémité fuit l'eau, se regroupent en petites sphères (les micelles) avec leur extrémité hydrophobe à l'intérieur et leur extrémité hydrophile à l'extérieur, au contact de l'eau. Puis, en fouettant, on a progressivement introduit le beurre fondu au centre des micelles et on a formé des gouttelettes de beurre fondu, couvertes de molécules tensioactives et dispersées dans la phase aqueuse. Ces molécules stabilisent l'émulsion.

Cette recette de cuisine nous montre finalement que les modes d'action du savon ne se limitent pas qu'à la description du fonctionnement d'un détergent ;