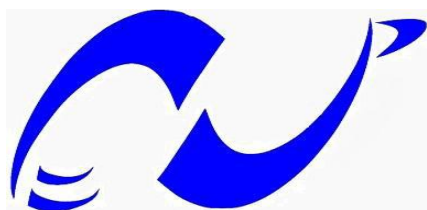


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en

Génie Chimique

Caractérisation physico-chimique d'un tensioactif anionique en solution

Katia MEDJBER, Chaima TORKI

Sous la direction de : M. T.AHMED-ZAID, Pr (ENP)
Mme. S.HADDOUM, MCB, (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 15 Juin 2017

Composition du jury :

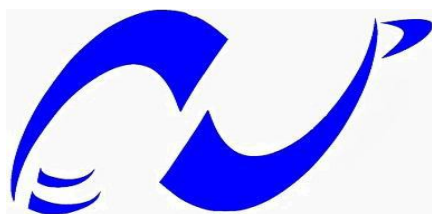
Président	M. A.SELATNIA, Pr (ENP)
Rapporteurs/ Promoteurs	M. T.AHMED-ZAID, Pr (ENP) Mme. S.HADDOUM, MCB, (ENP)
Examineurs	M. OUADJAOUT, MAA, (ENP) Mme Y.TCHOULAK, MAA, (ENP)

ENP 2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en

Génie Chimique

Caractérisation physico-chimique d'un tensioactif anionique en solution

Katia MEDJBER, Chaima TORKI

Sous la direction de : M. T.AHMED-ZAID, Pr (ENP)
Mme. S.HADDOUM, Dr, MCB, (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 15 Juin 2017

Composition du jury :

Président	M. A.SELATNIA, Pr (ENP)
Promoteurs	M. T.AHMED-ZAID, Pr (ENP) Mme. S.HADDOUM, MCB, (ENP)
Examineurs	M. OUADJAOUT, MAA, (ENP) Mme Y.TCHOULAK, MAA, (ENP)

ENP 2017

Remerciements

En tout premier lieu, nous remercions le bon Dieu, le tout puissant, de nous avoir donné la force pour survivre, ainsi que la patience et l'audace pour dépasser toutes les difficultés et accomplir ce travail.

Au terme de ce mémoire, nous saisissons cette occasion pour exprimer nos vifs remerciements à toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

L'expression de notre haute reconnaissance à nos rapporteurs

Pr. Toudert Ahmed Zaid et Dr. Haddoum Salih,

qui nous ont encadrés avec patience durant la réalisation de ce travail de fin d'études, et qui n'ont épargné aucun effort pour mettre à notre disposition la documentation et les explications nécessaires. Leurs conseils nous ont été bien utiles, notamment pour la rédaction de ce mémoire.

*Nous exprimons également notre gratitude aux membres de jury, nos professeurs : **M. Selatnia, M. Ouadjaout et Mme. Tchoulak** qui nous ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail.*

*Enfin, nous tenons à remercier l'ensemble du corps professoral et administratif de la spécialité **Génie Chimique**, qui ont assuré notre formation et nous ont encouragé durant nos années d'études au département.*

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes parents :

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A ma sœur et à mon frère ainsi que toute ma famille :

Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A tous mes professeurs :

Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

A tous mes amis, plus spécialement à Charaf, Dihia et ma binôme

Chaima:

Ma gratitude et mes sincères remerciements pour leur soutien, leurs encouragements et les bons moments qu'on a partagé.

Katia

Dédicaces

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie cet humble travail :

A ma chère mère, sources de tendresse, de noblesse & d'affection, qui a sacrifié sa vie pour notre réussite, qui nous a donné la volonté et l'énergie pour réussir et poursuivre et qui et nous éclairé le chemin par leurs conseils judicieux.

A la mémoire de mon cher père, qui m'a donné énergie, m'a suivi le long de cursus et m'a dirigé le long de mon parcours scolaire.

J'espère qu'un jour, je peux rendre un peu de ce que mes parents « mes ex enseignants » ont fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie pour ma mère.

A mes frères, Housseem, Badisse et Dirar et mes chères sœur Djihad, Hadjer, El khanssa, Belkis et ma petite sœur Karima ; que Dieu leurs protège pour toujours.

A mes grands-parents paternels et à la mémoire de mes grands-parents maternels, que j'aime tant et à qui je souhaite le bonheur.

A mon futur mari, que le Dieu le protège et le prête bonheur et longue vie.

A toute la famille TORKI ;

A mon binôme Katia et à toute sa famille.

A toutes mes amies qui ont partagé mes joies.

Chaima

المخلص

خلال هذا العمل، كان اهتمامنا منصبا على دراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمؤثرات السطحية الايونية، و التطبيقات المختلفة التي تدعو لهذه المؤثرات السطحية.

استخدمت خمسة تقنيات فيزيائية كيميائية: التوتر السطحي، قياس التعكر، تقنية روس و مايل و قياس زوايا الاتصال لتحديد التركيزات الميسيلية الحرجة، القدرة على التبليل، تشكل الرغوة و الاستحلاب لمؤثرين سطحيين دوديسيل كبريتات صوديوم، دوديسيل بانزان سولفوات الصوديوم "مرانيل بيست أ 55".

الكلمات المفتاحية :

المؤثرات السطحية الايونية، الخصائص الفيزيائية و الكيميائية، التركيزات الميسيلية الحرجة، القدرة على التبليل، تشكل الرغوة و الاستحلاب

Abstract

The aim of this work was the study of physical and chemical characteristics of anionic surfactants, as well as the different applications of these types of surfactants.

Five physicochemical techniques were used: tensiometry, turbidity, conductivity, Ross Mile method and contact angle measurements in order to evaluate the critical micelle concentrations, wetting, foaming and emulsifying powers of two anionic surfactants: sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (Maranil Paste A 55).

Key words: anionic surfactants, physical and chemical characteristics, critical micelle concentrations, wetting, foaming and emulsifying powers.

Résumé

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques physico-chimiques de tensioactifs anioniques, ainsi que les différentes applications qui font appel à cette classe d'agents de surface.

Cinq techniques physico-chimiques ont été utilisées : tensiométrie, turbidité, conductivité, méthode de Ross et Miles et mesure d'angle de contact pour évaluer les concentrations micellaires critiques, les pouvoirs mouillant, moussant et émulsionnant de deux tensioactifs anionique : dodécylsulfate de sodium (SDS), dodécylbenzène sulfonate de sodium (Maranil paste A 55).

Mots clés : tensioactifs anioniques, caractéristiques physico-chimiques, concentration micellaire critique, pouvoirs mouillant, moussant, émulsionnant.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	12
Partie 1 : Revue bibliographique.....	14
Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs.....	15
Bref historique.....	16
I.2. Généralités sur les tensioactifs.....	16
I.2.1. Définition.....	16
I.2.2. Les différentes classes de tensioactifs.....	17
I-2-2-1-Les tensioactifs anioniques.....	19
I-2-2-2-Les tensioactifs cationiques.....	19
I-2-2-3-Les tensioactifs zwitterioniques.....	20
I-2-2-4-Les tensioactifs non ioniques.....	20
I.2.3. Voies d'obtention des tensioactifs.....	21
I.2.4. Applications des différentes classes de tensioactifs.....	23
Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs anioniques.....	25
II.1. Les groupements des tensioactifs anioniques.....	26
II.2. Applications des différents tensioactifs anioniques.....	27
Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs.....	31
III.1. Caractéristiques physicochimiques des tensioactifs.....	32
III.1.1.Tension superficielle.....	32
III.1.2. Adsorption d'un tensioactif à la surface d'un liquide.....	34
III.1.3.Concentration Micellaire Critique (CMC).....	35
III.1.4.Équilibre de dissolution-micellisation.....	38
III.1.5.HLB (Hydrophilie-lipophilie-Balance).....	39
III.1.6.Mécanisme de la déterision.....	40
III.1.7.Phénomène de synergie.....	40
III.2. Propriétés spécifiques des agents de surface.....	41
III.2.1.Pouvoir émulsionnant.....	41
III.2.2.Pouvoir mouillant.....	45
III.2.3.Pouvoir détergent.....	46

III.2.4.Pouvoir dispersant	47
III.2.5.Pouvoir antiredéposition.....	48
III.2.6.Pouvoir séquestrant.....	48
III.2.7.Pouvoir moussant	48
IV.1. Etude des mousses	50
IV.1.1.Description d'une mousse	50
IV.1.2.Mécanismes de formation des mousses.....	52
IV.1.3.Mécanismes de vieillissement d'une mousse	53
IV.1.4.Facteurs influençant la stabilisation des mousses	54
IV.1.5.Critères de sélection du tensioactif et des concentrations	55
IV.2. Etude des films et des bulles de savons	56
IV.2.1.Description d'une bulle de savon	56
IV.2.2.Pourquoi les bulles de savon sont-elles sphériques ?	57
IV.2.3.Causes de l'éclatement des bulles.....	58
IV.2.4.Critères pour créer des bulles solides	60
IV.2.5.Loïs de plateau.....	61
IV.2.6.Notion de la surface minimale dans les films de savons	62
IV.2.7.Problème de Steiner et le plus court chemin	63
Partie .2 : Expérimentation.....	67
V. 1. Produits chimiques utilisés.....	69
V.2. propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tensioactifs étudiés	69
V.2.1. Concentration micellaire critique (CMC).....	69
V.2.2. Pouvoir moussant.....	80
V.2.3. Pouvoir mouillant	83
V.2.4. Pouvoir émulsionnant	85
Conclusion générale	89
Références Bibliographiques.....	93
Annexe 01 : Formule proposée par Henkel Cognis (Maranil Paste A 55).....	97
Annexe 02 : Dodécylsulfate de sodium.....	98
Annexe 03 : Mesure du pouvoir moussant.....	99

Liste des figures

Figure I.1. Structure d'un tensioactif	17
Figure I.2. Représentation schématique des types de tensioactifs	18
Figure I.3. Exemples de tensioactifs anioniques	19
Figure I.4. Exemple de tensioactif cationique : le CTAB.	19
Figure I.5. Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne et la carboxybétaïne. ...	20
Figure I.6. Exemple de tensioactif non ionique : le Tween 20, un ester d'hexitol.	20
Figure I.7. Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques	21
Figure I.8. Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs	22
Figure III.1. Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface	32
Figure III.2. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux – phénomène de micellisation.....	35
Figure III.3. Différents types de micelles: micelles directes (a) et micelles inverses (b).	36
Figure III.4. Structures des agrégats formés à partir des molécules de tensioactifs.	36
Figure III.5. Evolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.....	37
Figure III.6. Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.	38
Figure III.7. Illustration du mécanisme de la détercion.....	40
Figure III.8. Exemples d'émulsions simples	42
Figure III.9. Exemples d'émulsions multiples	43
Figure III.10. Phénomènes d'instabilité des émulsions	44
Figure III.11. Mouillabilité d'une surface solide par un liquide – équation de YOUNG-DUPRE.....	45
Figure III.12. Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions... ..	46
Figure IV.1. Mousse.....	50
Figure IV.2. Ecoulement du liquide à travers la mousse sous l'effet de la gravité.....	51
Figure IV.3. Structure d'une mousse liquide	52
Figure IV.4. Trois principaux mécanismes de déstabilisation de la mousse	54
Figure IV.5. Bulle de savon	56
Figure IV.6. Bulle à l'état d'équilibre (1), rupture de la membrane qui causera l'éclatement de la bulle (2)	58
Figure IV.7. Rupture du film savonneux et éclatement de la bulle	59

Figure IV.8. Eclatement de la bulle à cause d'un déséquilibre de pression entre l'intérieur et l'extérieur	59
Figure IV.9. Lois de plateau	61
Figure IV.10. Film de savon dans une forme cubique.	62
Figure IV.11. Film de savon dans une forme pyramidale (tétraèdre).	62
Figure IV.12. Film de savon en forme de caténoïde, entre deux anneaux. Elle a été obtenue en rompant le film commun.	62
Figure IV.13. Film hélicoïdal	62
Figure IV.14. Réponse d'eau savonneuse au problème de Steiner pour 3 et 4 villes	64
Figure IV.15. Le plus court chemin reliant 3 point	64
Figure IV.16. Le plus court chemin reliant 4 point	65
Figure IV.17. Le plus court chemin reliant 5 point	65
Figure IV.18. Le plus court chemin reliant 6 point	65
Figure V.1: Méthode de la plaque de Wilhelmy ^[7]	70
Figure V.2. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du SDS.....	71
Figure V.3. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du DBS	72
Figure V.4. Variation de l'excès de concentration superficielle en fonction de la concentration des tensioactifs utilisés (SDS et DBS)	73
Figure V.5. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du SDS	75
Figure V.6. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du DBS	76
Figure V.7. Variation de la turbidité en fonction de la concentration du SDS	78
Figure V.8. Variation de la turbidité en fonction de la concentration du DBS	78
Figure V.9. Test de Ross-Miles ^[31]	80
Figure V.10. Variation du volume de la mousse en fonction du temps	81
Figure V.11. Variation de la stabilité de la mousse en fonction du temps	82
Figure V.12 - Méthode de mesure l'angle de contact	83
Figure V.13. Mesure de turbidité pour émulsions (Huile/Eau)	86

Liste des tableaux

Tableau I.1. Différents types de tensioactifs classés selon la forme	18
Tableau I.2. Différents tensioactifs et domaines d'utilisation.....	24
Tableau III.1. Propriétés des tensioactifs selon la valeur de HLB	39
Tableau III.2. Différentes catégories d'émulsions	42
Tableau IV.1. Comparaison de l'aire des différentes formes géométriques ayant le même volume.....	57
Tableau V.1. Concentrations des solutions mères de tensioactifs anioniques pour les trois méthodes de mesure	69
Tableau V.2. Aire moléculaire des tensioactifs analysés	74
Tableau V.3. Valeurs expérimentales de la CMC des deux tensioactifs analysés obtenues par les différentes méthodes réalisées, et les valeurs théoriques correspondantes.....	79
Tableau V.4. Angles de contact des gouttes de solution de tensioactifs anioniques déposées sur les différentes surfaces	84

Liste des abréviations

DSS	Dodécylsulfate de sodium
ASL	alkylbenzènes sulfonâtes linéaires
DBS	Dodécylbenzène sulfonâte de sodium
AOS	Alpha oléfine-sulfonate
ABS	Alkylbenzènesulfonates
SLS	Alkyles sulfates
γ	Tension superficielle
θ	Angle de contact (raccordement)
γ_{SV}	Tension interfaciale Solide/ Air
γ_{LV}	Tension interfaciale Liquide/Air
γ_{SL}	Tension interfaciale Solide/ Liquide
CMC	Concentration micellaire critique
CMC_{Théo}	Concentration micellaire critique théorique
CMC_{Exp}	Concentration micellaire critique expérimentale
HLB	Hydrophilie-lipophilie-Balance
C	Concentration de tensioactifs (g/L)
σ	Conductivité ($\mu S/cm$)

Introduction générale

Introduction générale

Durant des siècles les savons d'origine naturelle ont été les seuls détergents connus et utilisés aussi bien pour la lessive ménagère que pour l'industrie. Il a fallu attendre les années 1950 pour voir se développer les détergents de synthèse. Parmi les différents composants d'un détergent, les tensioactifs représentent une part importante.

Les tensioactifs sont des composés amphiphiles synthétiques ou d'origine naturelle comportant des domaines polaires et apolaires bien distincts présentant une solubilité marquée dans l'eau. Les tensioactifs ou « surfactants » en terme anglo-saxon sont des agents de surface capables de réduire la tension interfaciale des mélanges (ex, huile et eau) en s'adsorbant aux interfaces ^[1].

Les tensioactifs sont des molécules indispensables à de nombreux éléments de notre vie quotidienne. Le squelette amphiphile des composés laisse apparaître des propriétés de surface spécifiques. Cette particularité structurale autorise leur usage dans de nombreux domaines de l'industrie comme la cosmétique, la pharmaceutique, ou encore la métallurgie. Pierre Gilles de Gennes disait que sans eux nous serions désarmés face à 90% des problèmes industriels ^[2].

Les tensioactifs peuvent jouer deux rôles compatibles. Le premier est celui de matière active, c'est-à-dire de remplir les fonctions principales recherchées comme émulsionner s'il s'agit d'un émulsifiant ou agir sur une ou plusieurs pathologies dans le cas d'un principe actif de médicament. Le second rôle qui peut leur être attribué est de servir d'auxiliaires de formulation, c'est-à-dire d'assurer les fonctions secondaires qui seraient souhaitables pour un certain produit. A ce titre, ils sont qualifiés d'adjuvants ou d'additifs qui ont pour but de potentialiser les propriétés de l'actif, améliorer sa formulation et/ou ses propriétés organoleptiques.

En milieu aqueux et à faible concentration, les tensioactifs s'adsorbent à l'interface air-eau pour former un film monomoléculaire compact et diminuent l'énergie libre interfaciale. Les molécules s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs selon la loi de Gibbs ^[3].

Au-delà d'une concentration précise appelée concentration micellaire critique (CMC), la surface du liquide devient saturée en molécules de tensioactif et la tension superficielle du liquide reste constante.

La production actuelle, même si elle est majoritairement centrée sur quelques grandes classes de molécules, rend disponible sur le marché une multitude de composés toujours plus performants et spécialisés ^[4]. Les tensioactifs sont généralement classés en fonction de la nature de leur partie hydrophile en quatre grandes classes : les anioniques, qui portent une charge négative sur leur partie hydrophile (p.ex. les savons), les non ioniques dont la partie hydrophile est constituée d'un groupe polaire non ionisable en solution, les amphotères qui peuvent avoir une charge positive ou négative suivant le pH de la solution, et les cationiques qui portent une charge positive sur leur partie hydrophile.

Introduction générale

L'objectif de notre travail est la caractérisation physico-chimique de tensioactifs anioniques en solution. Nous avons étudié plus particulièrement le dodécylsulfate de sodium, et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (Maranilpaste A 55), les seuls disponibles dans notre laboratoire.

Ce travail comporte cinq grands chapitres qui traitent les différentes propriétés physicochimiques des différents types de tensioactifs en général, et des tensioactifs anioniques en particulier ainsi que leurs applications dans différents domaines industriels.

Le premier chapitre constitue une mise au point bibliographique sur les tensioactifs en général, leurs structures, classifications, et leurs applications industrielles.

Le deuxième chapitre traite plus particulièrement des agents de surface anioniques.

Dans le troisième chapitre nous exposerons les différentes caractéristiques physicochimiques des tensioactifs telles que la tension superficielle, la concentration micellaire critique..., ainsi que leurs propriétés spécifiques telles que le pouvoir moussant, mouillant, émulsionnant...etc.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des mousses qui représentent l'une des propriétés saillantes et fascinantes des tensioactifs, et donc à l'étude des bulles et des films les constituants.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur la partie expérimentale qui présente les résultats de quelques mesures physicochimiques des tensioactifs anioniques étudiés. En particulier, les pouvoirs moussant, émulsionnant, mouillant et la Concentration Micellaire Critique ont été étudiés.

Partie 1 :

Revue

bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

Bref historique

Le savon semble être le premier tensioactif connu. Le premier produit s'y apparentant est apparu dès l'antiquité. Il était initialement issu d'un mélange de graisses animales et de cendres. Pendant plusieurs millénaires et jusqu'au siècle dernier, il a été le seul tensioactif disponible pour toutes les applications traditionnelles : l'hygiène corporelle, la lessive et les industries techniques. Ce n'est qu'au début du 20^{ème} siècle que le premier tensioactif synthétique a fait son apparition. Pour pallier le manque de matière première naturelle durant la première guerre mondiale, les allemands ont mis au point un procédé industriel de fabrication de tensioactifs utilisant des matières premières synthétiques. Avec le développement de l'industrie chimique, l'industrie des tensioactifs s'est largement diversifiée notamment grâce à l'utilisation de sulfates d'alcool dans les détergents. En Europe en 1942, démarre la première unité de production de ces tensioactifs (Dolkemeyer, 2000).

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

La majorité des tensioactifs produits aujourd'hui est issue de l'industrie pétrochimique. Ces molécules peuvent également être synthétisées à partir d'huiles végétales. Les tensioactifs d'origine renouvelable représentent actuellement 20 % du volume mondial (Parant, 1999).

I.2. Généralités sur les tensioactifs

I.2.1. Définition

Les tensioactifs sont des agents de surface qui peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. En faible quantité dans un système donné, ils s'adsorbent aux surfaces ou aux interfaces et altèrent à un certain degré la tension superficielle. Ils se composent schématiquement de deux parties de polarités distinctes.

La partie apolaire, appelée queue hydrophobe, est la partie lipophile de la molécule, elle présente une affinité pour les huiles. Elle peut être constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) aliphatique(s), linéaire(s) ou ramifiée(s), ou aromatique(s) ou encore alkylaromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

La partie polaire, appelée tête polaire, est la partie hydrophile de la molécule, elle peut être constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques et présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau).

Cette double affinité pour les phases aqueuses et apolaires fait de ces molécules des substances dites amphiphiles qui peuvent être schématisées comme suit (figure I.1).

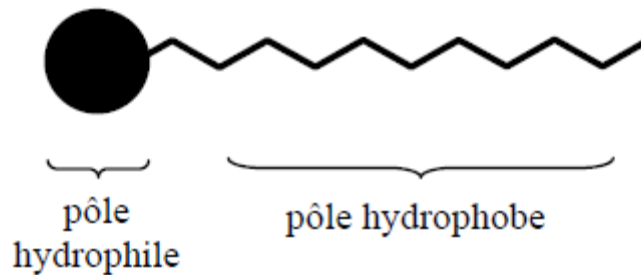


Figure I.1. Structure d'un tensioactif


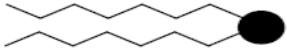


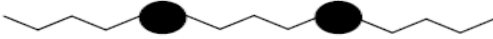
1.2.2. Les différentes classes de tensioactifs ^[5]

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction :

- ✓ **De leur forme** (mono- ou polycaténaires, bolaformes, géminés, etc.). (Tableau I.1)
- ✓ **De la nature de leur tête polaire** (non ionique, anionique, cationique ou amphotère)
- ✓ **De la longueur de la partie lipophile** qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents ($C_{12}-C_{16}$), émulsionnants ou adoucissants ($C_{18}-C_{22}$) (Noiret and al. 2002)
- ✓ **De leur origine**, naturelle ou synthétique.

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

Tableau I.1. Différents types de tensioactifs classés selon la forme ^[6]

Structure du tensioactif	Types de tensioactif
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Bolaforme simple chaîne
	Bolaforme double chaîne
	Géminé

Principalement, les tensioactifs sont classés selon la polarité de leurs têtes hydrophiles. Nous distinguons :

- Les tensioactifs non ioniques
- Les tensioactifs anioniques
- Les tensioactifs cationiques
- Les tensioactifs zwitterioniques, ampholytes ou amphotères

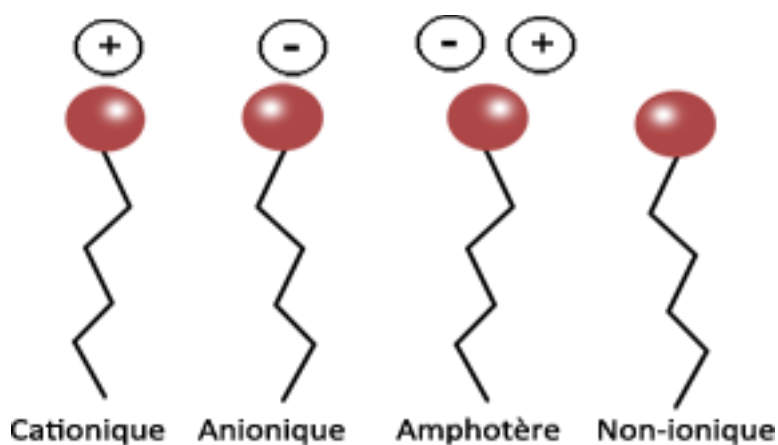


Figure I.2. Représentation schématique des types de tensioactifs ^[7]

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

I-2-2-1-Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse en fonction du pH, auquel ils sont sensibles. Ils portent une ou plusieurs charge(s) négative(s). Ce sont les surfactifs les plus utilisés industriellement. De nombreux groupes polaires peuvent conférer un caractère anionique à des molécules amphiphiles. Parmi ceux-ci, les sulfates (ex. les laurylsulfates), sulfonates (ex. alkylbenzènesulfonates), carboxylates (ex. savons) et phosphates sont les principales fonctions chimiques utilisées.

Les dérivés alkylbenzènesulfonates linéaires ou ramifiés sont les surfactifs qui possèdent les plus importants tonnages et sont utilisés principalement dans le domaine de la détergence.

Les tensioactifs anioniques ne sont généralement pas compatibles avec les tensioactifs cationiques.

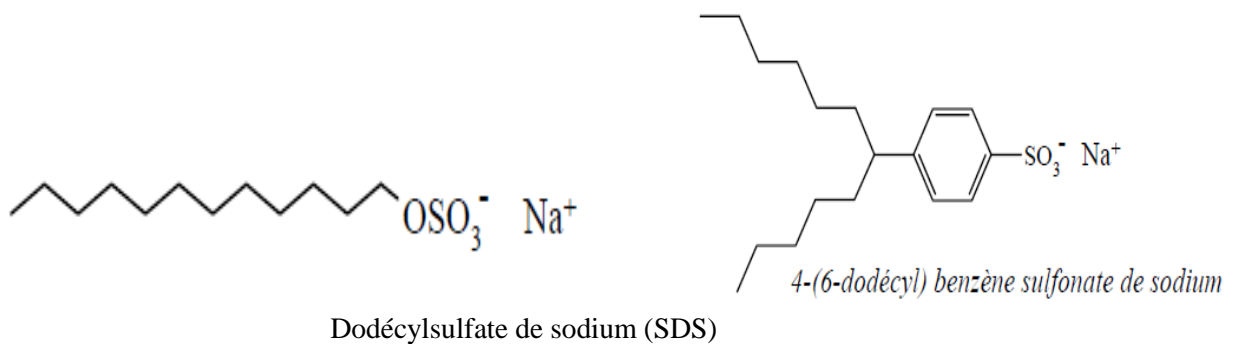
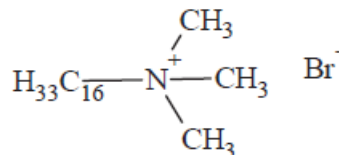


Figure I.3. Exemples de tensioactifs anioniques

I-2-2-2-Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques s'ionisent eux aussi en solution aqueuse en fonction du pH ou sont déjà sous forme ionisée. Ils portent une ou plusieurs charge(s) positive(s). Du fait de cette charge, ces composés s'adsorbent fortement sur les surfaces solides qui sont généralement chargées négativement. Quelques groupes polaires peuvent rendre ces molécules amphiphiles cationiques. Les dérivés ammonium (ex. halogénures d'alkyl triméthylammonium) sont les principales fonctions chimiques utilisées. Ils sont généralement peu détergents et non compatibles avec les tensioactifs anioniques.



Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

Figure I.4. Exemple de tensioactif cationique : le CTAB.

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

I-2-2-3-Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques portent des charges négatives et des charges positives lorsqu'ils sont en solution aqueuse à un pH intermédiaire compris entre les pK de l'acide et de la base. Ils peuvent s'adsorber sur les surfaces positives et négatives mais possèdent une faible solubilité dans les solvants organiques. Les dérivés d'acides aminés, bétaine, imidazolines et sulfobétaine sont les principaux groupements utilisés pour la tête polaire. Ils ne sont généralement pas compatibles avec les tensioactifs cationiques et montrent de faibles propriétés moussantes, mouillantes et détergentes à l'approche de leur point isoélectrique (baisse sensible de solubilité).

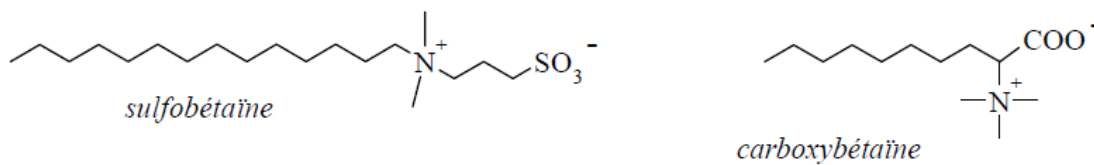


Figure I.5. Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaine et la carboxybétaine.

I-2-2-4-Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques sont des substances amphiphiles qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse et ce, quel que soit le pH auquel ils sont pratiquement insensibles. Les groupements fonctionnels qui composent la tête polaire sont souvent constitués de diols ou de polyols. Les diols sont principalement des dérivés d'éthylène glycol (ex. le polyéthylène glycol-7 glycérine cocoate) ou de propylène glycol et les polyols, des dérivés du glycérol (ex. polyglycérolpolyricinoléate), de sorbitol (sorbitanmonostéarate), de mono- et polysaccharides (ex. les alkyl polyglucosides), etc.

Les surfactifs non-ioniques présentent une solubilité et des propriétés physico-chimiques tributaires de la température. Au-dessus de leur point de trouble, leur solubilité décline fortement. Cependant, ils sont généralement compatibles avec les tensioactifs des autres classes.

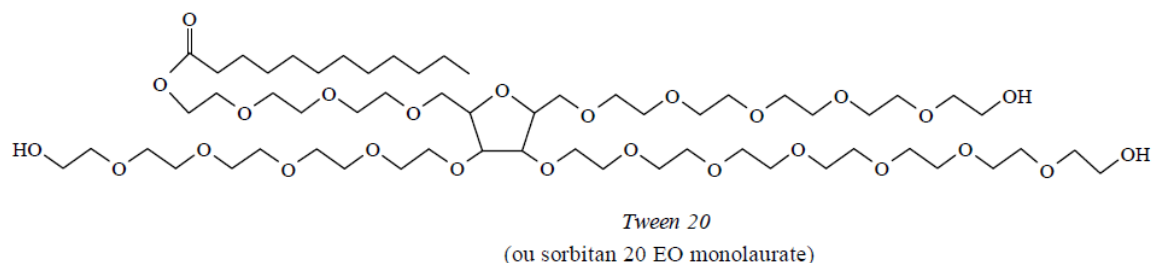


Figure I.6. Exemple de tensioactif non ionique : le Tween 20, un ester d'hexitol.

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

I.2.3. Voies d'obtention des tensioactifs

I.2.3.1. Tensioactifs naturels

Le terme de tensioactif naturel est ambigu. Pris au sens strict, un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux.

Les termes de tensioactif naturel et de biotensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. En effet, les tensioactifs synthétisés à partir de matière première naturelle sont généralement qualifiés de naturels. Ainsi un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactif naturel.

I.2.3.2. Tensioactifs synthétiques

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure I.7. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (Shell's Higher Olefin Process) et Ziegler, ou bien être obtenue directement à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo. Ainsi sont obtenus majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou éthoxylat, est ensuite greffé.

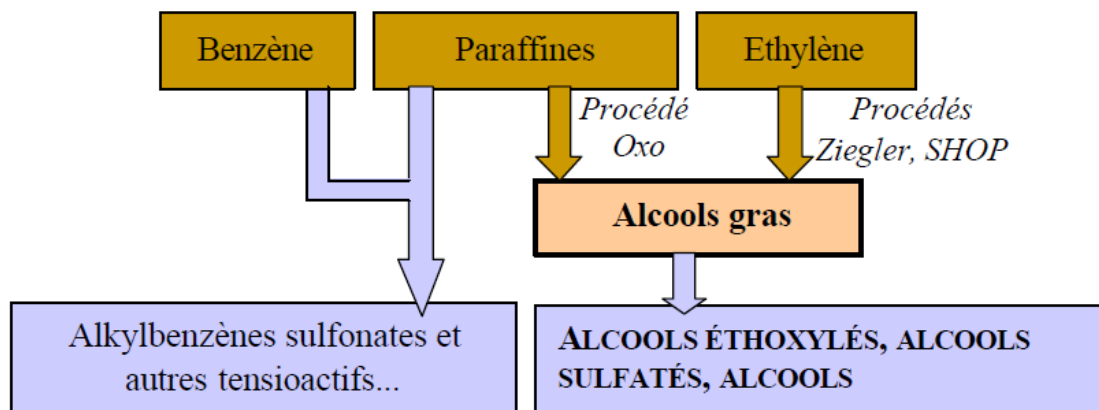


Figure I.7. Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques ^[8]

Les alkylbenzènesulfonates sont les tensioactifs les plus utilisés, à raison d'environ 50 % de la production totale (Parant, 1999). Les tensioactifs issus d'alcools gras représentent

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

également une part importante (environ 40 %). Les alcools gras constituent un intermédiaire chimique également synthétisé à partir d'huiles végétales.

Les intermédiaires chimiques de base utilisés pour la synthèse des tensioactifs sont principalement les acides gras, les esters méthyliques, les amines grasses et les alcools gras, tel qu'illustré sur la figure I.8.

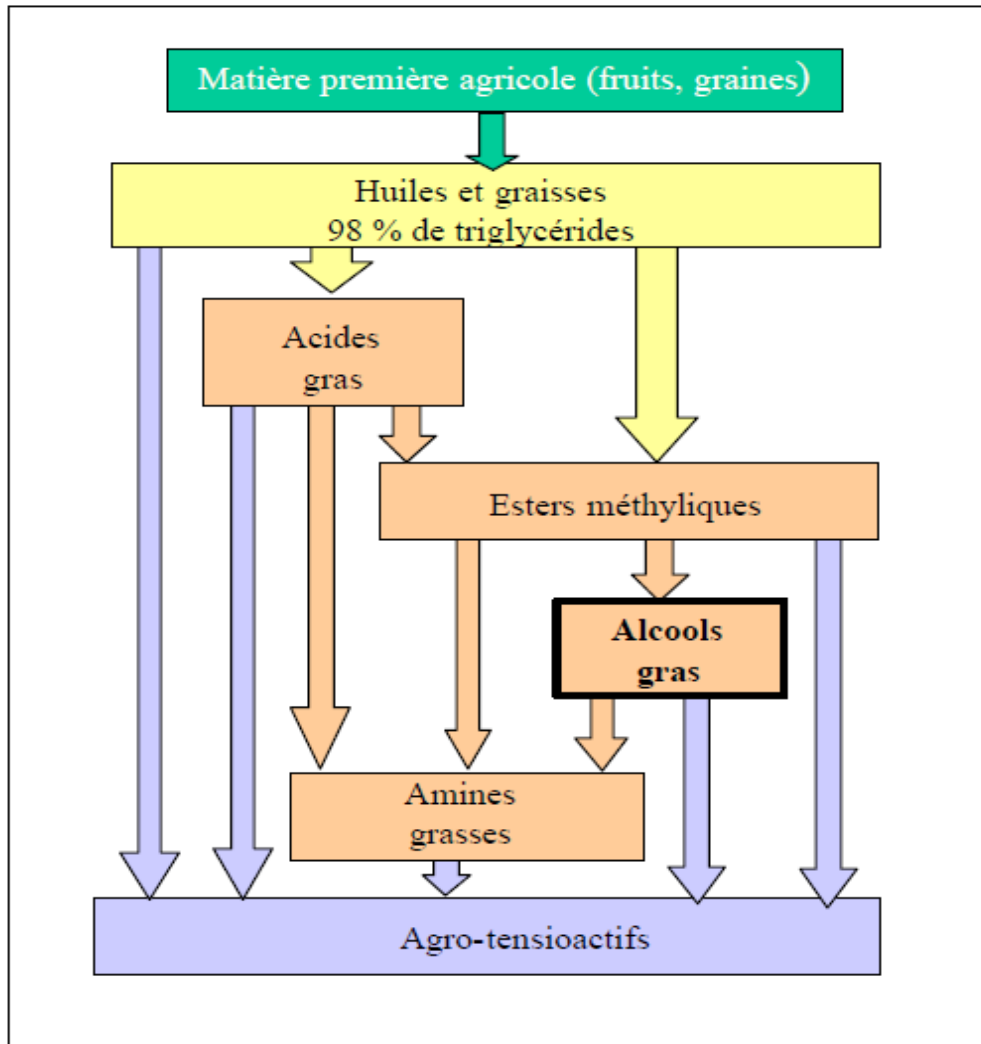


Figure I.8. Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs ^[8]

I.2.4. Applications des différentes classes de tensioactifs

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle :

- Soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques,
- Soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication dans l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole.

Plusieurs grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

I.2.4.1. Industrie pétrolière

Les agents de surface sont utilisés dans de nombreuses opérations de l'industrie pétrolière, depuis l'extraction du pétrole brut jusqu'à l'obtention des produits finis.

Ils sont utilisés comme des émulsionnants, lors de l'extraction, qui permet la séparation très rapide du pétrole de l'eau, comme agents moussant, dispersants dans les liquides de forage, pour suspendre les particules solides et comme agents anticorrosion. ^[9]

I.2.4.2. Textile

Les opérations générales des industries textiles offrent des possibilités nombreuses d'usages intéressants des tensioactifs.

En règle générale chaque type de tensioactifs possède quelques propriétés saillantes qui peuvent être utilement mises à profit ; ce sera un grand pouvoir mouillant ou pénétrant, ou effet spécifique dans la teinture ; ou sa compatibilité avec les sels ou autre produits chimiques ou une certaine affinité pour les fibres, etc. ^[9]

I.2.4.3. Détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché. ^[6]

I.2.4.4. Industrie cosmétique

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant. ^[6]

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs

I.2.4.5. Autres domaines d'application

En dehors des domaines cités ci-dessus, il y a encore un grand nombre d'autres applications. Les tensioactifs sont utilisés :

En métallurgie pour le nettoyage, le décapage, les huiles de coupe et la lutte contre la corrosion.

En agriculture, comme émulsionnants et mouillants pour la lutte contre les nuisances.

En papeterie, comme mouillant et dispersant, adjuvants pour la peinture et l'imprégnation.

Dans l'industrie de l'alimentation : comme émulsionnants de la margarine et des matières grasses, et dans l'industrie de conserverie, dans l'industrie de cuir, dans la préparation des laques, des colorants et des encres,....etc.

Le tableau I.2 présente quelques exemples de tensioactifs de différentes classes et leurs principales applications selon leurs propriétés.

Tableau I.2. Différents tensioactifs et domaines d'utilisation

Classe de tensioactifs	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	savons (RCOO^-) carboxylates (RCO_2^-) sulfonates (RSO_3^-)	agents nettoyants (détergents) agents moussants
Non ioniques	éthoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	émulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	amines (R_3NH^+) ammoniums quaternaires (R_4N^+) esters d'ammonium quaternaire	adoucissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings
Amphotères	bétaïnes phospholipides	moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs anioniques

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs anioniques

II.1. Les groupements des tensioactifs anioniques ^[10]

Bien que les fonctions : acide carboxylique, ester sulfurique et acide sulfonique soient de beaucoup les plus employées comme groupements solubilisants pour les détergents anioniques, les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés, et représentent actuellement le plus grand volume de production mondiale. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présente en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium.

Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C₁₅ à C₂₀, ramifiée ou linéaire.

Les tensioactifs anioniques possèdent un pouvoir détersif important et sont particulièrement efficaces contre les particules (les substrats rencontrés étant souvent chargés négativement, les terminaisons anioniques favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique). Ils sont également utilisés comme agents hydrotropes pour favoriser la solubilisation dans la solution détergente d'autres agents peu solubles dans l'eau (notamment certains tensioactifs non ioniques). Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution nettoyante. Ils sont bien appropriés aux verres céramiques, mais pas aux surfaces métalliques. Parmi les plus importantes classes de tensioactifs anioniques on peut citer :

➤ Les sulfonates

Ce sont principalement les alkylbenzènesulfonates obtenus par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alkylbenzènes. Exemple : Le dodécylbenzènesulfonate de sodium, principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers en poudre.

Les autres sulfonates sont représentés par les alcanes sulfonates obtenus par sulfonation avec un mélange de trioxyde de soufre et d'air, d'alcanes linéaires activés par les radiations ultraviolettes.

➤ Les alcènesulfonates

Obtenues par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alpha-oléfines.

➤ Les sulfosuccinates

Tels que le di(éthylhexyle) sulfocinate de sodium obtenu par sulfonation au bisulfite de sodium du maléate de di (éthyl-hexyle).

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs anioniques

➤ Les sulfates

Parmi lesquels :

- Les sulfates d'alcools gras qui sont obtenus par sulfatation en continu au trioxyde de soufre, des alcools gras naturels ou synthétiques. Exemple : le laurylsulfate de sodium.
- Les sulfates d'alcools gras éthoxylés qui sont préparés par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras, puis sulfatation au trioxyde de soufre gazeux de l'éthoxylat. Exemple : le lauryléthoxyéthersulfate de sodium
- Les alkylphénols éthoxylés et sulfatés qui sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alkylphénol, puis sulfatation de l'éthoxylat à l'acide sulfamique. Exemple : le sel d'ammonium de tertioctylphénoléthoxyéther sulfate.

➤ Les carboxylates et savons

Parmi les détergents, le savon est le plus ancien puisque déjà fabriqué et utilisé dès l'antiquité. Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates et de cations métalliques (ions sodium ou potassium). Ils sont obtenus par saponification à l'aide d'agents alcalins ou graisses naturelles. Exemple : la lauréate de sodium.

➤ Les dérivés des aminoacides

Résultant de la réaction d'un chlorure d'acide gras sur un aminoacide.
Exemple : le sel de sodium du sarcosidelaurique.

➤ Les phosphates et phosphonates

Exemple : le monolaurylphosphate disodique.

II.2. Applications des différents tensioactifs anioniques

➤ Carboxylates (savons)

La quantité de la mousse, la solubilité ainsi que les propriétés non irritantes sont indispensables dans les formulations des soins personnels ; c'est pour cette raison que les savons sont utilisés dans la formulation de mousses à raser et les gels.

Les savons plus couramment utilisés sont les savons de métaux alcalins, R-COOX, où X est le sodium, le potassium ou l'ammonium, et R est généralement compris entre C₁₀ et C₂₀.^[12]

➤ Ethers carboxylates^[11]

Les éthers carboxylates à chaîne courte (C₄) sont des agents mouillants utilisés dans l'industrie de dégraissage des métaux et dans le lavage de bouteilles.

Leurs attributs de douceur et de bon moussage, sont idéalement adaptés pour une utilisation dans les produits de soins personnels. Ils peuvent être utilisés seuls pour produire des

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs anioniques

formulations très douces ou en combinaison avec des sulfates où ils ont un effet de réduire l'irritation de sulfate, et peuvent donner une synergie de moussage, avec une stabilité accrue.

En raison de leur stabilité à faible pH, ces produits peuvent également être utilisés pour formuler des produits de nettoyages acides épaissis.

➤ Esters phosphatés

L'utilisation d'esters de phosphate dans les détergents est relativement limitée, en raison de leur coût par rapport aux mélanges sulfate / sulfonate.

Les ester de phosphate sont de bons dispersant dans des formulations phytopharmaceutiques, facilitant l'incorporation de deux herbicides peu miscibles et insolubles. ^[11]

Les esters phosphoriques sont largement utilisés dans l'industrie métallurgique et entrent dans la composition de lubrifiants.

Les esters d'acides phosphoriques sont une autre classe d'agents tensioactifs qui sont utilisés dans les formulations cosmétiques. ^[12]

➤ Paraffine sulfonates ^[11]

Ils sont largement utilisés dans les liquides de lavage manuel de vaisselle où ils apportent une détergence similaire à celle des LAS, et leur solubilité accrue (synergique avec les éthers sulfates) les destine à être utilisés comme agents hydrotropes dans les formulations concentrées sans recourir à des solvants supplémentaires.

La récupération améliorée du pétrole, le traitement du cuir et le nettoyage des métaux, qui exploitent toutes leurs hautes solubilités, leurs stabilités chimiques et leurs tolérances avec les électrolytes figurent parmi les autres applications industrielles pour paraffine sulfonates. Leur tolérance élevée envers les électrolytes signifie aussi qu'ils peuvent être utilisés dans des formulations fortement acides ou alcalines, pour le nettoyage industriel de surfaces dures.

➤ Alpha-oléfines sulfonates (AOS) ^[11]

La stabilité chimique des AOS et leur capacité de maintenir leurs propriétés tensioactives à des conditions extrêmes de pH, de température et de concentration en électrolytes les destinent à certaines applications industrielles.

Les AOS possèdent d'excellentes propriétés de détergence et affichent une plus grande tolérance à l'eau dure ^[4]. Beaucoup de produits de lessive japonais utilisent les AOS comme agent tensioactif primaire et l'utilisation des AOS C₁₄ - C₁₆ a également augmenté aux Etats-Unis ou ils sont le plus souvent utilisés dans des applications de blanchisserie.

Les oléfines sulfonates à 12-14 atomes de carbone sont également utilisés dans les formulations de soins personnels, car ils sont moins agressifs que le LAS et peuvent donc être substitués à eux dans de nombreuses formulations ; ils sont mieux biodégradables, et ont de bons pouvoirs détergent et moussant.

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs anioniques

Les AOS sont également utilisés en récupération assistée du pétrole en raison de leur résistance aux forces de cisaillement élevées, aux températures élevées et aux fortes concentrations de saumure.

➤ Alkylbenzènes sulfonâtes linéaires

Les alkylbenzènes sulfonâtes linéaires (LAS) sont des agents tensioactifs de base dans la plupart des formulations des détergents en poudre et liquides en raison de leurs excellents pouvoirs détergent et moussant, et leurs faibles coûts. Ils sont également utilisés dans les procédés de polymérisation en émulsion. ^[11]

Les LAS sont relativement irritants pour la peau, ce qui limite leur utilisation dans les produits de lavage à la main. Ils sont largement utilisés dans les produits de lessive, mais ont une utilisation très limitée dans les shampooings. ^[13]

➤ Alkyles sulfates ^[11]

Les alkyles sulfates ont été depuis longtemps utilisés dans les produits de soins personnels. Ainsi, le SLS est le tensio-actif le plus couramment utilisé dans les formulations de pâte dentifrice. ^[11]

Les alkyles sulfates de sodium, d'ammonium et d'amine sont généralement utilisés comme agents tensioactifs en combinaison avec des éthers sulfates dans la plupart des formulations de shampooing.

Les alkyles sulfates sont utilisés industriellement comme agents mouillants, dispersants, et également dans les procédés de polymérisation en émulsion. ^[11]

L'utilisation des alkyles sulfates dans les produits ménagers a augmenté de manière significative au cours des années 1990. Cela est dû aux exigences de performance des formulations nouvellement développées, tels que les poudres détergentes compactes, et aussi en raison du bon profil environnemental des alkylsulfates. ^[11]

L'utilisation d'alkylsulfates pré-séchés a également augmenté parce que les bonnes propriétés de la poudre autorisent les alkylsulfates solides à être ajoutés aux poudres au stade d'agglomération pour augmenter la teneur en tensioactif, sans réduire la densité. ^[11]

Le dodécylsulfate de sodium ($C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$) est utilisé comme un nettoyant pharmaceutique préopératoire de la peau en raison de son action bactériostatique contre les bactéries. Il est également utilisé dans les shampooings médicamenteux et la pâte de dentifrice (comme producteur de mousse). ^[12]

➤ Alkyles éthers sulfates ^[11]

Les alkyles éthers sulfates sont presque omniprésents dans les produits de nettoyage, mais sont rarement utilisés en tant que tensioactif principal car ils apportent seulement une certaine détergence, et contribueront au moussage et au renforcement de la viscosité. Ils sont relativement peu utilisés dans les produits de lessive, en particulier dans les solides.

Chapitre II : Généralités sur les tensioactifs anioniques

Si l'agent tensioactif primaire est le LAS ou le SLS, l'éther sulfate est généralement présent comme tensioactif secondaire dans les liquides pour le lavage manuel de la vaisselle. Ils sont également présents dans les savons en barre et dans les produits cosmétiques.^[10]

Les alkyles éthers de sulfates tels que le lauryl éther sulfate de sodium sont utilisés comme une base lavante dans les shampooings.^[14]

Chapitre III :
Propriétés
physicochimiques des
tensioactifs

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Afin de définir quelques critères de choix des tensioactifs en vue d'une utilisation donnée, il est nécessaire de rappeler quelques concepts de base concernant les propriétés des composés tensioactifs.

III.1. Caractéristiques physicochimiques des tensioactifs

III.1.1. Tension superficielle

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle), et à l'intérieur du liquide (Figure III.1).

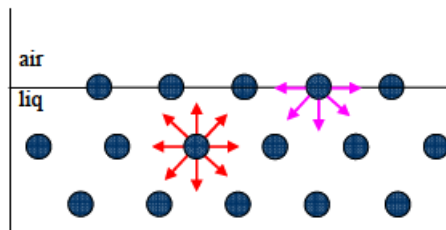


Figure III.1. Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface. ^[6]

Physiquement, l'énergie superficielle a pour origine les forces exercées sur un atome par ses voisins. À l'intérieur d'un corps pur liquide constitué d'un seul type de molécules, les forces intermoléculaires, d'attraction d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, qui malgré tout se déplacent librement au sein du liquide. Par conséquent, la résultante des forces est nulle. En revanche à la surface du liquide, les molécules sont toujours soumises à l'action d'une force d'attraction vers l'intérieur par les autres molécules au sein du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface. La propriété de l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la tension de surface γ .

On parle de tension de surface ou tension superficielle dans le cas d'une interface liquide-gaz et de tension interfaciale dans le cas d'une interface liquide-liquide.

La surface d'un liquide est la limite entre deux phases, habituellement entre le liquide et l'air ou sa propre vapeur. La stabilité de l'interface, en l'absence de champ gravitationnel, implique que si l'aire interfaciale augmente, l'énergie libre augmente également. Cette exigence conduit à la définition de la tension superficielle γ à la surface du liquide comme la différentielle de l'énergie libre F par rapport à l'aire A , à température, volume et composition constants :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,ni} \quad (\text{III.1})$$

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

La tension superficielle, γ , peut aussi être définie comme le travail, dW , à fournir à un système pour augmenter sa surface, S , d'une quantité dS , ou bien la force par unité de longueur.

$$\gamma = \left(\frac{dW}{dS} \right) = \left(\frac{dF}{dX} \right) \quad (\text{III.2})$$

Elle peut être exprimée en J.m^{-2} ou en N/m .

Expérimentalement, La tension superficielle peut être mesurée par différentes méthodes : lame de Wilhelmy (mesure de la force de mouillage qui s'exerce sur la lame), anneau de Du Noüy (mesure de la force de mouillage qui s'exerce sur l'anneau), goutte pendante (mesure de la géométrie de la goutte de façon optique), goutte tournante (mesure du diamètre d'une gouttelette dans une phase lourde lorsque les deux effectuent une rotation) et tube de Jurin (par capillarité dans un tube).

- **Montée capillaire, méthode de mesure de la tension superficielle : la loi de Jurin**

La capillarité est le phénomène d'interaction qui se produit aux interfaces entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et l'air ou entre un liquide et une surface. Elle est due aux forces de tension superficielle entre les différentes phases en présence.

Elle est plus connue pour l'effet d'un liquide à forte tension superficielle remontant contre la gravité dans un tube très fin, dit tube capillaire. La tension superficielle est proportionnelle à la force de cohésion intermoléculaire du liquide concerné (qui elle-même dépend de sa composition chimique et des conditions physiques ambiantes). Plus les molécules du liquide ont une cohésion forte, plus le liquide est susceptible d'être transporté par capillarité.

Lorsqu'un tube capillaire est plongé dans un liquide mouillant, une colonne de liquide monte dans le tube par capillarité. Le niveau auquel il monte est lié à un équilibre entre la tension de surface (qui tend à faire monter le liquide si celui-ci mouille le solide) et la gravité.

A l'équilibre, le niveau atteint par le liquide est donné par la loi de Jurin :

$$H = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g R} \quad (\text{III.3})$$

Où :

- γ est la tension de surface,
- θ est l'angle de contact,
- ρ la masse volumique du liquide,
- R le rayon du tube capillaire.

Cette équation permet de déterminer l'angle de contact connaissant la tension de surface ou inversement.

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

III.1.2. Adsorption d'un tensioactif à la surface d'un liquide

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure des tensioactifs est constituée de deux parties de polarité opposée. L'une de nature hydrophile possédant une grande affinité pour les phases aqueuses tandis que l'autre de nature hydrophobe qui a une bonne affinité avec les solvants organiques ou les huiles. De ce fait, le caractère amphiphile des molécules tensioactives leur confère ainsi une aptitude à s'adsorber et à s'accumuler sur tous les types d'interfaces (air/liquide, liquide/liquide ou liquide/solide).

En effet, lorsque l'on veut solubiliser une molécule tensioactive, les groupements apolaires introduits dans la solution aqueuse ont pour effet de perturber le réseau de liaisons hydrogène établi entre les molécules d'eau. Les molécules d'eau sont obligées de s'ordonner, entre elles autour de la partie apolaire pour combler les liaisons hydrogène, entraînant ainsi une perte des degrés de liberté des molécules d'eau impliquées, ce qui a pour effet de provoquer une diminution défavorable de l'entropie du système qui déstabilise la solution.

Afin de minimiser cette perturbation, les molécules de tensioactifs auront tendance à s'adsorber et s'arranger à l'interface air/eau du liquide sous la forme d'un film monomoléculaire. Pour cela, les molécules s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air. Ce phénomène provoque un abaissement de la tension superficielle du liquide.

L'adsorption d'un tensioactif peut aussi s'expliquer selon une approche thermodynamique en raisonnant en termes d'énergie interfaciale. En introduisant en premier la notion de quantité d'excès à partir d'une surface de référence S située quelque part dans la région interfaciale, le physicien Gibbs a pu établir l'équation d'adsorption suivante qui correspond d'ailleurs à la loi de Gibbs :

$$dG = -S.dT + A.d\gamma + \sum n_i.d\mu_i \quad (\text{III.4})$$

Avec :

G , l'énergie libre de la surface

S , l'entropie du système

T , la température

A , l'aire de la surface

γ , la tension interfaciale

n_i et μ_i , nombre de moles et potentiel chimique des composés à la surface, c'est-à-dire le soluté (le tensioactif) et le solvant (l'eau).

A partir de cette équation dérive une autre formule appelée isotherme de Gibbs qui met en relation la variation de tension superficielle γ et l'excès moléculaire superficiel Γ en fonction de l'activité d'adsorption du soluté à une température donnée :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (\text{III.5})$$

Avec :

C , la concentration du tensioactif dans la solution (mol/m^3)

T , la température (K)

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Γ , l'excès superficiel par unité de surface (mol/m^2)

R , la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

γ , la tension de surface (N/m)

L'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface d'un liquide peut également être déduite de la valeur de la concentration d'excès de surface Γ selon l'équation suivante :

$$A = \frac{1}{N_a \cdot \Gamma} \quad (\text{III.6})^\circ$$

Avec :

A , aire de la molécule occupée à la surface (m^2/mole)

N_a , le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

Γ , l'excès superficiel par unité de surface (mol/m^2)

Comme on peut le voir, d'après la loi de Gibbs la diminution de la tension superficielle va être directement proportionnelle à la concentration en tensioactifs puisque Γ , R et T sont des constantes.

III.1.3. Concentration Micellaire Critique (CMC)

En milieu aqueux, si on ajoute un composé tensioactif dans la solution, on observe une diminution de la tension superficielle. L'abaissement de cette grandeur est attribué au film monomoléculaire formé entre les deux phases non miscibles.

Examinons le cas d'une interface eau/air. Dans un premier temps, les molécules de surfactants s'accumulent à la surface du liquide et de cette manière, entraînent un abaissement de la tension superficielle (Figure III.2.a). Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, ceux-ci s'organisent préférentiellement à la surface, tête hydrophile au contact de l'eau et chaîne lipophile à l'extérieur, de façon à former une monocouche compacte (Figure III.2.b). Puis au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), le liquide est saturé en tensioactifs monomères. Ceux-ci n'ont plus d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus stable en formant des micelles (Figure III.2.c).

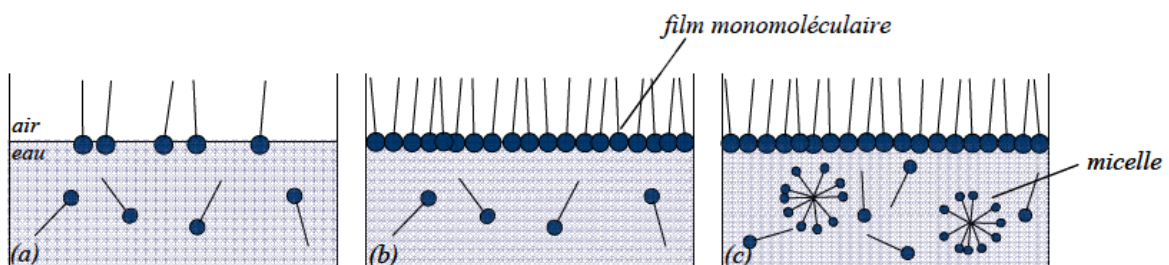


Figure III.2. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux – phénomène de micellisation.

[15]

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Les micelles sont de petits assemblages de tensioactifs dans un liquide, mesurant entre 1 nm et 10 nm. Elles sont généralement sphériques mais peuvent être ellipsoïdales ou cylindriques. Il existe deux types de micelles :

- les micelles "directes" dont les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur, au contact d'une solution aqueuse (Figure III.3.a).
- les micelles "inverses" où les têtes polaires sont dirigées vers le cœur hydrophile, avec chaînes hydrophobes au contact du corps gras (Figure III.3.b).

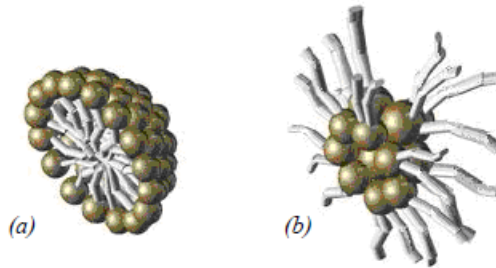


Figure III.3. Différents types de micelles: micelles directes (a) et micelles inverses (b). ^[15]

Les micelles peuvent être sous différentes formes, selon la nature du tensioactif et de sa concentration, de la nature de solvant et également du rapport géométrique entre les parties hydrophiles et hydrophobes (Figure III.4) :

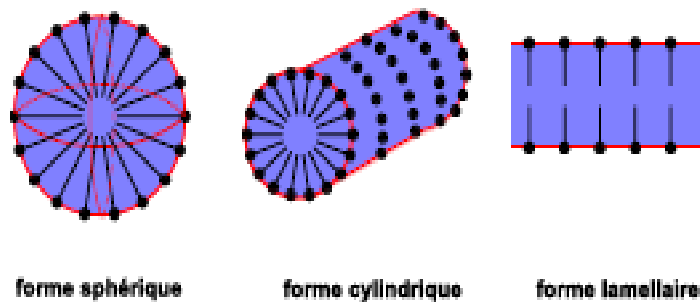


Figure III.4. Structures des agrégats formés à partir des molécules de tensioactifs. ^[16]

La concentration micellaire critique (CMC) est donc une grandeur physique qui caractérise le potentiel tensioactif d'un composé. C'est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto associe sous forme de micelles en solution aqueuse.

La valeur de la CMC est caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration des électrolytes ou la température.

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer expérimentalement la CMC tels que : la mesure de tension superficielle, la conductivité équivalente ou spécifique, la solubilité du colorant ou la pression osmotique (Figure III.5).^[17]

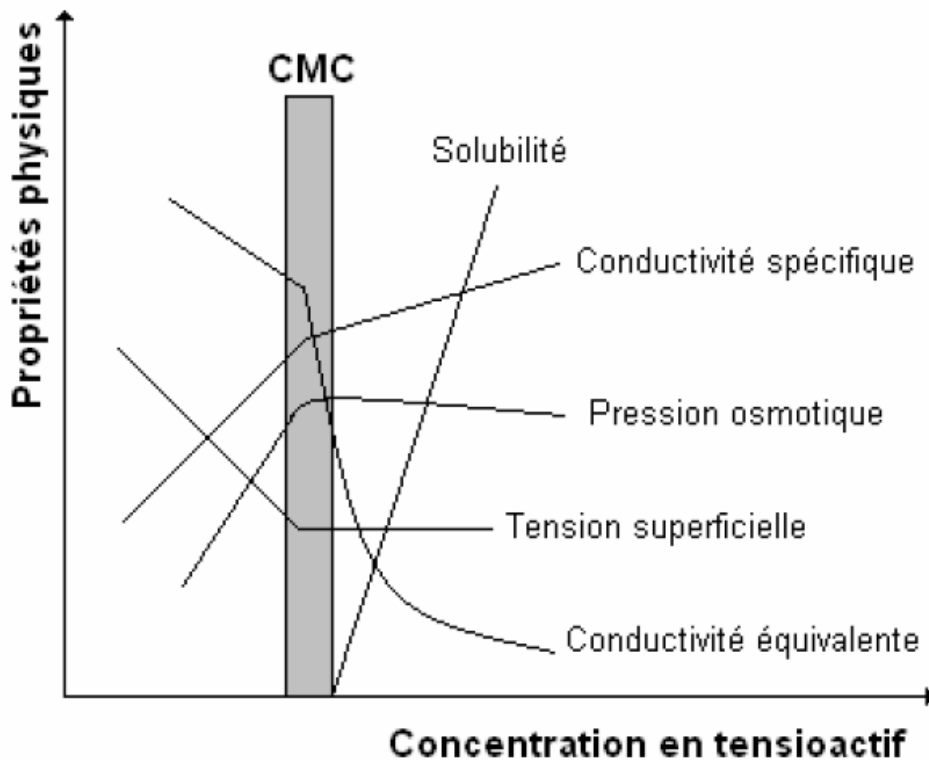


Figure III.5. Evolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs.^[16]

- ✓ **Les facteurs suivants contribuent à la diminution de la CMC**^[11]
 - Une augmentation du nombre d'atomes de carbone dans les queues hydrophobes
 - L'existence d'un groupement polyoxypropylène
 - L'addition d'électrolytes aux tensioactifs ioniques
 - L'existence de composés organiques polaires (tels que des alcools et des amides)
- ✓ **Les facteurs suivants contribuent à l'augmentation de la CMC**^[11]
 - La structure ramifiée de la partie hydrophobe
 - Des doubles liaisons entre les atomes de carbone
 - Des groupes polaires (O ou OH) dans la chaîne hydrophobe

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- Des groupes polaires fortement ionisés (sulfates et quaternaires)
- Des groupes hydrophiles placés au centre de la molécule d'agent tensio-actif
- L'augmentation du nombre de têtes hydrophiles
- Une augmentation de la taille effective de la tête hydrophile.

III.1.4.Équilibre de dissolution-micellisation

Krafft et coll. ont étudié l'effet de la température et de la concentration sur la solubilité d'un tensioactif. Ils rapportent que pour une même concentration, si on se place au-dessus d'une certaine température, spécifique à chaque molécule, la solubilité s'accroît fortement.

Cette augmentation de solubilité est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères appelés micelles. La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée point de Krafft ou température de Krafft (T_K) à laquelle est associée une concentration minimale qui est la concentration micellaire critique (CMC) définie précédemment.^[17]

Le phénomène de micellisation est visible sur le diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau ci-après (Figure III.6).

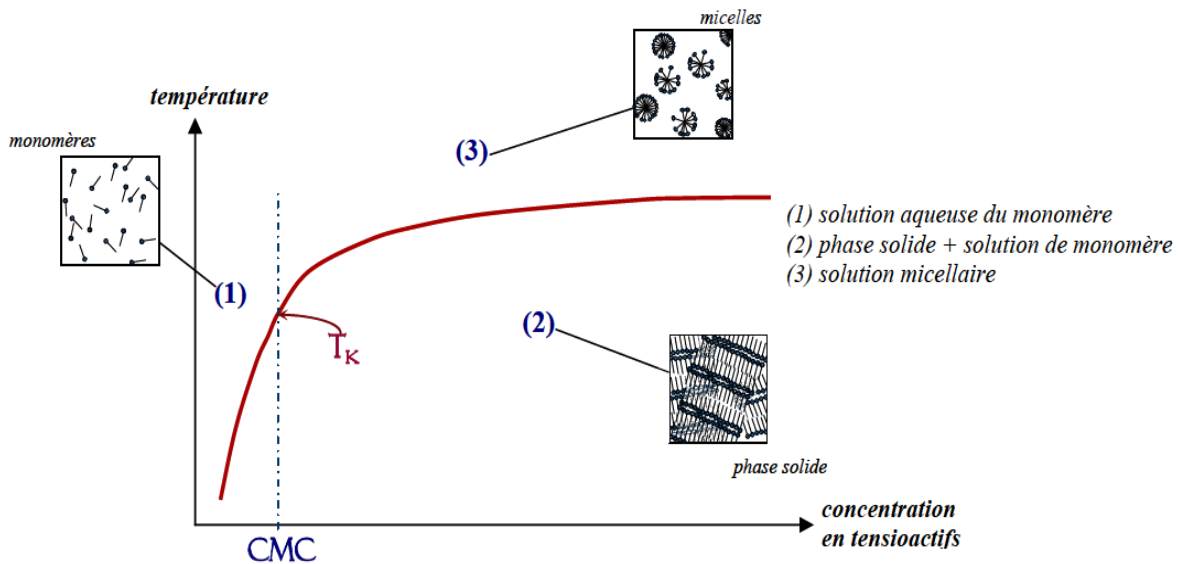


Figure III.6. Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.

Lorsqu'on se situe à une concentration inférieure à la concentration micellaire critique CMC (zone 1), les molécules de monomères sont en solution dans l'eau et ceci pour n'importe quelle température. Une fois la CMC atteinte, deux comportements sont observés : en-dessous de la température de Krafft (T_K), les monomères constituent une phase solide que l'on pourrait définir comme le mélange de composés organisés tels que des cristaux ou des cristaux

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

liquides au sein de la solution (zone 2). Cela se traduit par une solution d'aspect trouble. Puis, au-delà de la température de Krafft, les monomères adoptent une organisation en micelles rendant les molécules solubles dans la solution (zone 3), se traduisant par le passage d'une solution trouble à une solution limpide.

III.1.5.HLB (Hydrophilie-lipophilie-Balance)

La Balance Hydrophile-Lipophile, ou Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB), est une grandeur caractéristique d'un tensioactif dont la première définition a été donnée par Griffin en 1949^[18]. Cette grandeur permet entre autres de chiffrer le rapport entre la partie hydrophile et la partie lipophile d'un tensioactif. La HLB s'étend de 0 à 20, d'un tensioactif très hydrophobe à un tensioactif très hydrophile et est liée à la solubilité du tensioactif. En effet, un tensioactif dont la HLB est inférieure à 10 sera soluble dans l'huile tandis qu'un tensioactif ayant une HLB supérieure à 10 sera soluble dans l'eau.

Elle permet aussi de déterminer les propriétés d'un tensioactif ou d'un mélange de tensioactifs. Par exemple, une HLB entre 3 et 6 indique que le tensioactif (ou le mélange) a des propriétés émulsifiantes permettant de former des émulsions d'eau dans de l'huile (W/O). Une HLB entre 13 et 15 est caractéristique d'un tensioactif ayant des propriétés détergentes^[19].

Le tableau III.1 résume ces valeurs caractéristiques.

Tableau III.1. Propriétés des tensioactifs selon la valeur de HLB

Valeur de HLB	Propriétés fonctionnelles
1,5 – 3	Anti mousse
3 – 6	Emulsionnant eau dans huile
7 – 9	Agent mouillant
8 – 18	Emulsionnant huile dans eau
13 – 15	détergent
15 – 18	solubilisant

Davies et Rideal^[5] en 1957, ont proposé la relation ci-dessous dans laquelle chaque groupement fonctionnel (hydrophile ou lipophile) à une valeur à incrémenter aux autres. Les incréments des parties hydrophiles ($I_{\text{hydrophiles}}$) sont positifs et ceux des parties lipophiles ($I_{\text{lipophiles}}$) sont négatifs.

$$\text{HLB} = 7 + \sum (\text{nombre caractérisant les groupements hydrophiles}) + \sum (\text{nombre caractérisant les groupements hydrophobes}) \quad (\text{III.7})$$

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

II.1.6.Mécanisme de la déterision

La déterision ou détergence est définie comme le déplacement à l'aide d'une solution aqueuse contenant un détergent de toutes sortes de contaminations graisseuses.

Le détergent doit :

- permettre à la solution de mouiller la surface solide,
- déplacer la contamination,
- permettre d'enlever facilement la contamination sous forme de suspension sans redéposition sur le solide.

Les conditions ci-dessus sont remplies par la substance si elle est capable de diminuer les tensions interfaciales solide eau et liquide eau. C'est le cas généralement des agents tensioactifs.

L'adhésion au solide de la solution détersive produit le déplacement du contaminant et sa conversion sous forme de globules, ce déplacement est favorisé par une agitation mécanique, ensuite les groupements lipophiles du détergent s'adsorbent sur la surface de la graisse en orientant les groupements polaires vers l'extérieur produisant ainsi une micelle hydrophile, ce qui facilite sa suspension dans la solution.

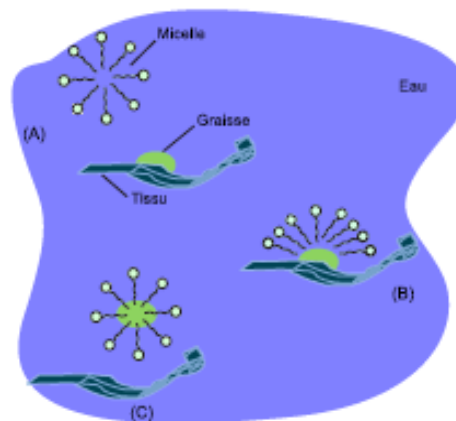


Figure III.7. Illustration du mécanisme de la déterision.

III.1.7.Phénomène de synergie

On parle de synergie lorsque l'interaction de deux composants d'un système produit un meilleur effet que la somme des effets individuels.

Ce terme s'applique à un mélange de deux agents tensioactifs ou plus, dont l'efficacité est supérieure à celle des composants employés séparément. On rencontre couramment des exemples de synergie dans le mouillage et l'émulsification aussi bien que dans la détergence.

De nombreux autres exemples de synergie existent, dans le cadre de cette dernière, il est donc nécessaire de s'interroger sur les éventuelles propriétés des molécules tensioactives qui peuvent conduire à un mélange synergique.

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

✓ Synergie de micellisation

Par définition, les molécules tensioactives ont la capacité de faire baisser la tension de surface d'une interface eau/huile en s'accumulant à cette interface. Lorsque celle-ci est saturée, les molécules tensioactives ajoutées s'organisent en micelles dans la solution. Cette limite de saturation, (CMC), permet de déterminer la concentration en monomères qui coexistent avec les micelles. Il est possible de diminuer ou d'augmenter la CMC en réalisant des mélanges de molécules tensioactives.

Le mélange de certains tensioactifs conduit à une synergie de CMC, c'est-à-dire une diminution de la CMC par rapport à une simple loi d'additivité des CMC des tensioactifs utilisés pour le mélange. ^{[20][21]}

✓ Synergie de solubilisation

L'effet de synergie potentiellement observé sur la CMC d'un mélange de tensioactifs peut également se retrouver sur les propriétés particulières des solutions de tensioactifs. Par exemple une synergie des propriétés de solubilisation d'un système de tensioactifs peut être observée ^{[22][23]}.

III.2. Propriétés spécifiques des agents de surface

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les surfactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes.

Ces propriétés se traduisent par des différents pouvoirs, tous définis en 1972 par le comité international des dérivés tensioactifs.

III.2.1. Pouvoir émulsionnant ^[24]

➤ Définition d'une émulsion

On peut définir une émulsion comme une dispersion de gouttelettes d'un liquide A dans une phase liquide continue B. Les deux liquides étant non miscibles : le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne, l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe.

Les émulsions, instables thermodynamiquement, possèdent un minimum de stabilité cinétique, assurée le plus souvent par l'addition d'agents tensioactifs, de solides finement divisés, de polymères ou de macromolécules biologiques (émulsifiants).

La production d'émulsion (ou émulsification) s'accompagne d'un accroissement considérable de l'aire interfaciale et nécessite un apport d'énergie, fournie, par exemple, par agitation mécanique. La fabrication des émulsions doit prendre en compte les variables de composition ou de formulation proprement dites (nature et proportion des phases, choix et quantités d'additifs, en particulier l'émulsifiant) et les conditions dans lesquelles ces émulsions sont produites (température, etc.) ; ces paramètres conditionnent le type de l'émulsion. D'autre

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

part, les variables de procédé, relatives à la technique d'émulsification, déterminent en grande partie la qualité de l'émulsion, (finesse, stabilité).

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue différentes catégories d'émulsions (tableau III.2):

Tableau III.2. Différentes catégories d'émulsions

Taille (μm)	désignation
1 à 10	Macroémulsions ou émulsions
0,1 à 1	Miniémulsions ou nanoémulsions

Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 μm .

Une autre catégorie d'émulsions existe, les microémulsions (de 10 à 100 nm), ce ne sont pas réellement des systèmes biphasiques. Le plus souvent décrites comme systèmes monophasiques obtenus grâce à un émulsifiant permettant la coexistence des molécules de la phase aqueuse et de la phase huileuse sous forme de microdomaines d'une dizaine de nanomètres.

Nous rencontrons les émulsions dans plusieurs applications industrielles, notamment l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, les peintures, l'agrochimie et l'industrie pétrolière.

➤ Classification des émulsions

- **Les émulsions simples** (une phase dispersée dans une phase continue) sont donc de type huile dans l'eau (**H/E**) ou eau dans l'huile (**E/H**), l'inversion de phases étant d'ailleurs possible dans certaines conditions.

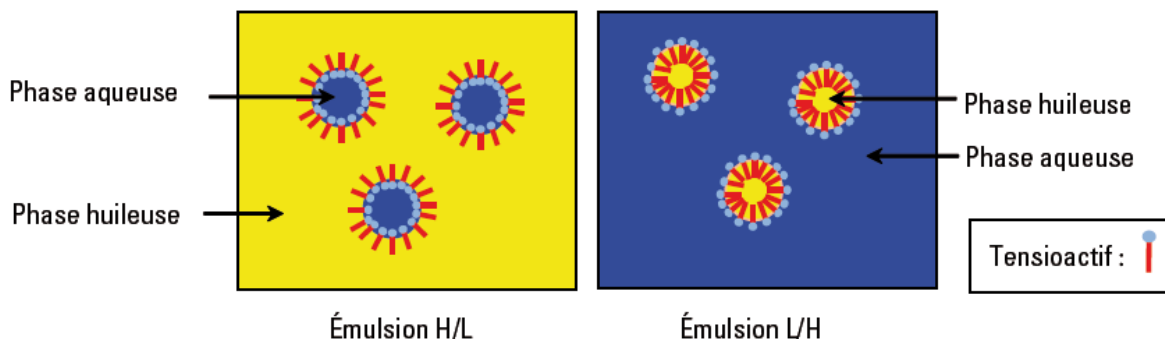


Figure III.8. Exemples d'émulsions simples ^[24]

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- **Les émulsions doubles** (ou émulsions multiples) consistent en une émulsion simple dispersée à son tour dans une phase continue externe. Elles sont du type **E/H/E** ou **H/E/H**.

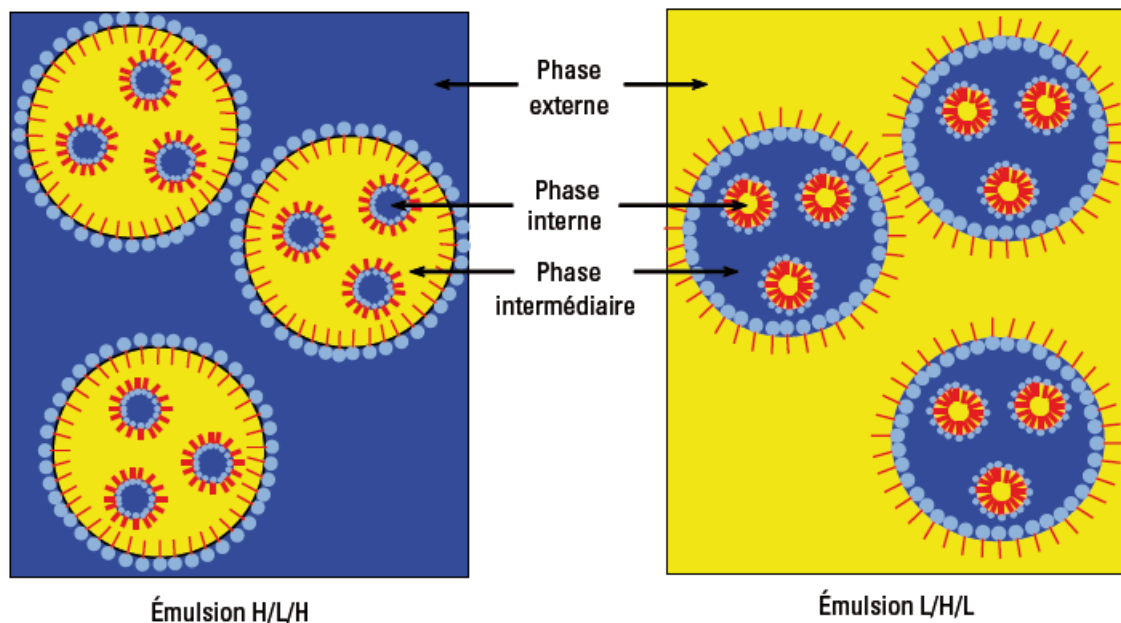


Figure III.9. Exemples d'émulsions multiples ^[24]

➤ Composition d'une émulsion

La phase aqueuse (ou assimilée) peut contenir des électrolytes, des composés organiques plus ou moins solubles (hydrophiles).

La phase organique est constituée au sens large par une huile d'origine « minérale » (hydrocarbure, mélange d'hydrocarbures, dérivés halogénés ou autres composés « synthétiques » non ou peu polaires et très peu miscibles à l'eau), végétale ou animale, ou encore par une huile de silicone. Dans les émulsions commerciales, la phase « huile » consiste fréquemment en un mélange de substances.

➤ Définition d'un émulsifiant

Un émulsifiant est un composé chimique qui contribue par son action interfaciale, à faciliter la création d'une nouvelle interface, en abaissant l'énergie libre interfaciale et à conférer une certaine stabilité à la gouttelette en formant à sa surface une couche adsorbée protectrice. Cette couche forme un film élastique et rigide et protège ainsi les gouttelettes lors de leur rapprochement. On appelle émulsifiant un composé stabilisant qui diminue la tension interfaciale et qui ralentit la coalescence.

➤ Processus d'évolution d'une émulsion au cours du temps

Au cours du temps, une émulsion évolue fatalement vers la séparation des phases. Les mécanismes de déstabilisation d'une émulsion peuvent être répartis en deux catégories :

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- la première regroupe les phénomènes de migration de particules et met en jeu des phénomènes réversibles ;
- la seconde concerne la variation de taille des particules, consistant en des processus irréversibles.

1. Migration des particules : floculation, crémage, sédimentation

Sous l'influence de l'agitation, la migration des particules commence par une association de gouttelettes (floculation) et, selon les masses volumiques relatives des phases, aboutit le plus souvent à un crémage (ascension de la phase dispersée) ou à une sédimentation (chute de la phase dispersée) ; elle peut alors se traduire respectivement par un éclaircissement de la partie inférieure ou de la partie supérieure de l'échantillon. C'est aussi une séparation de l'émulsion par décantation en deux nouvelles émulsions : l'une plus riche en phase dispersée que l'émulsion initiale, l'autre plus pauvre.

2. Variation de taille des particules (changement du nombre de particules)

✓ Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est un processus irréversible mettant en jeu la diffusion de molécules de la phase dispersée à travers la phase continue. Il tire son origine de la solubilité non nulle de la première dans la seconde et du fait que la pression de Laplace est plus grande dans les petites gouttes, ce qui explique un potentiel chimique plus élevé et un flux de matière tendant à vider les petites gouttes au profit des plus grosses.

✓ Coalescence

La coalescence est la formation de grosses gouttes par rapprochement et fusion de gouttelettes due à l'instabilité de l'interface. L'évolution de l'état initial métastable de l'émulsion vers son état final, énergétiquement stable, peut être caractérisée par une cinétique de coalescence.

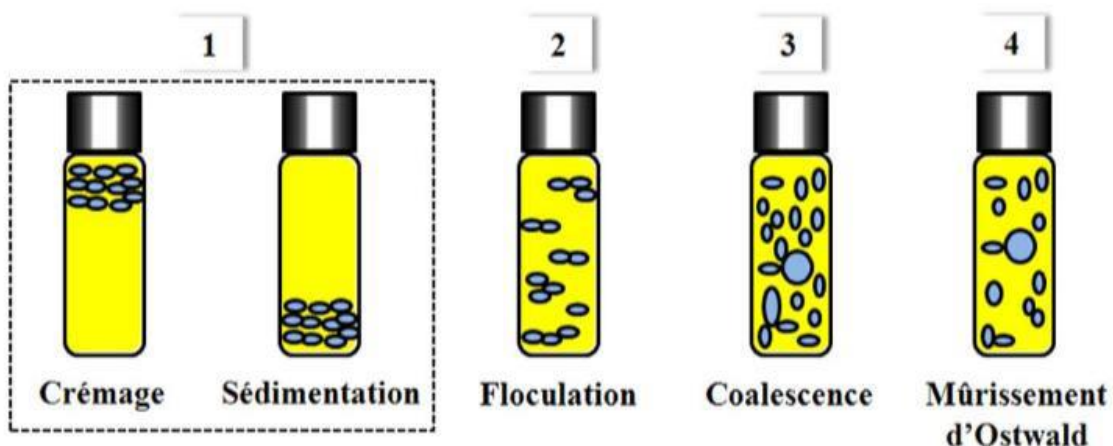


Figure III.10. Phénomènes d'instabilité des émulsions ^[25]

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

III.1.2. Pouvoir mouillant

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat, solide ou liquide. Cet étalement donne lieu à une ligne de contact entre trois phases : le liquide déposé, le substrat, et l'air environnant. Cette ligne est appelée ligne triple. L'angle θ entre les interfaces liquide-gaz et solide-liquide au niveau de la ligne triple, est appelé angle de contact.

Le mouillage résulte de la compétition entre les affinités relatives des trois phases les unes pour les autres, décrites par les tensions de surface entre solide et gaz γ_{SV} , entre solide et liquide γ_{SL} et entre liquide et gaz, γ_{LV} .

La relation entre l'angle de contact, qui permet d'apprécier la mouillabilité, et les énergies libres de surface des trois phases, est définie dans la loi de YOUNG-DUPRE (Figure III.11):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{III.8})$$

Avec :

θ : L'angle de contact (raccordement) à la frontière solide-liquide-air

γ_{SV} : Tension interfaciale Solide/ Air

γ_{SL} : Tension interfaciale Solide/ Liquide

γ_{LV} : Tension interfaciale Liquide/Air

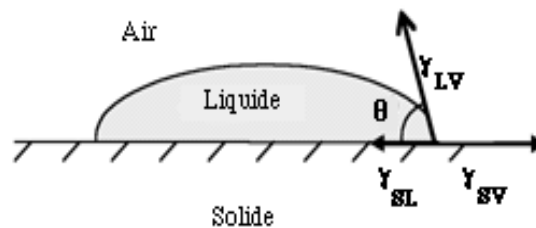


Figure III.11. Mouillabilité d'une surface solide par un liquide – équation de YOUNG-DUPRE.

Plus l'angle de contact (raccordement) à la frontière solide-liquide-air est faible, plus le liquide (solution) mouille la surface. Cet angle de contact(θ) permet de définir le type de mouillage (Figure III.12).

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

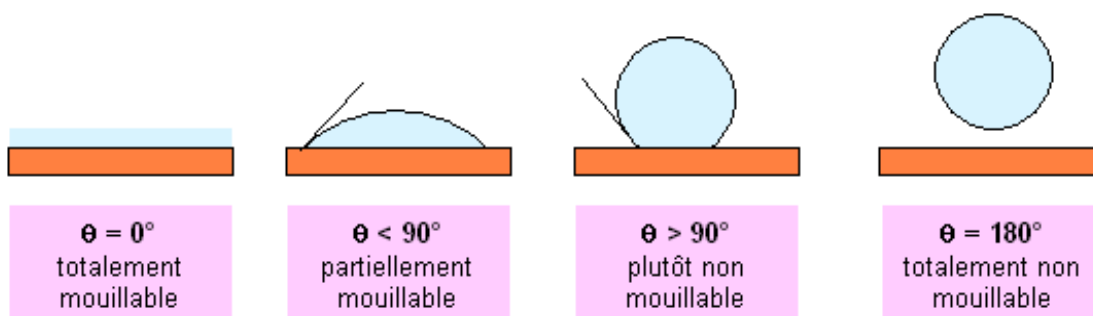


Figure III.12. Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions

Le pouvoir mouillant peut aussi être corrélé au temps de mouillage en suivant le test de Draves ^[26] (norme NF T 73-406) ou test du coton tombant. Plus le temps nécessaire à ce que le coton tombe est court et plus la solution est mouillante.

Il est difficile d'établir des relations générales entre la structure d'un composé tensioactif et ses propriétés d'agent mouillant, mais il existe un certain nombre de critères de choix des agents mouillants, comme par exemple : ^[10]

- Les tensioactifs ayant des valeurs intermédiaires de HLB ($7 \leq \text{HLB} \leq 9$) présentent, en général, les meilleures propriétés mouillantes pour des solutions aqueuses sur la plupart des surfaces solides.
- Les tensioactifs comportant un groupement polaire interne symétriquement substitué sont plus efficaces que leurs analogues linéaires,
- Dans le cas des tensioactifs anioniques, la présence d'un second groupement polaire (amide, ester, éthoxy) provoque en général une diminution du pouvoir mouillant.
- Les propriétés optimales sont généralement obtenues pour des groupements hydrophobes de 12 à 14 atomes de carbone. Lorsque le groupement hydrophile est interne, la longueur de la chaîne hydrocarbonée peut être augmentée de 1 à 2 atomes de carbone. Dans le cas de tensioactifs comportant plusieurs groupements polaires, les atomes de carbone situés entre deux fonctions polaires contribuent pour moitié au pouvoir mouillant par rapport à un atome de carbone d'une chaîne linéaire.

III.2.3. Pouvoir détergent

La détergence est un mécanisme très complexe qui fait appel à d'autres phénomènes tels que : la mouillabilité, l'adsorption aux interfaces, l'émulsification, la solubilisation et la dispersion des salissures. ^[27]

Les détergents sont des composés tensioactifs qui permettent grâce à leurs structures spécifiques et leur « pouvoir détergent » d'éliminer les salissures qui adhèrent à un support. Ils permettent la mise en suspension des salissures dans l'eau en abaissant leurs tensions superficielles. Ils peuvent ainsi être utilisés pour le nettoyage de la vaisselle, le lavage du linge ou l'entretien ménager, etc.

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Le pouvoir détergent d'un agent de surface dépend de nombreux facteurs :

- Nature du support solide et de la salissure
- Conditions de lavage : température, durée, agitation, pH, etc.
- Présence d'additifs : sels, agents complexants, etc.

Du point de vue physico-chimique, le mécanisme de la détergence, peut généralement se résumer comme suit :

- La première étape, très importante, dans laquelle le support souillé doit être bien mouillé,
- Ensuite, les molécules tensioactives vont se déposer et entourer les salissures de façon que les parties hydrophiles s'orientent vers la phase aqueuse et les parties hydrophobes s'éloignent de cette dernière dans le but de réduire le contact de la salissure avec le support,
- Enfin, Les particules de salissure se trouvent alors dispersées dans le bain d'une façon d'autant plus stable qu'elles sont généralement chargées négativement, du fait de la présence habituelle des éléments tensioactifs anioniques, et se repoussent donc mutuellement.

III.2.4. Pouvoir dispersant

Le phénomène de dispersion peut être décrit par la mise en suspension des particules solides (organiques ou minérales), séparées les uns des autres, dans un liquide (organique ou aqueux).

Les agents de surface utilisés dans la plupart des cas sont ceux qui possèdent des propriétés particulières (le pouvoir dispersant) qui permet d'éviter la déposition des particules par gravité et de les maintenir en suspension dans un liquide. En fait, ces tensioactifs, étant adsorbés à la surface grâce à leurs tensions d'adhésion, empêchent l'agglomération de celles-ci ou séparent les particules déjà agglomérées. ^[28]

Les agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes contenues dans une solution hydrophile, tels que l'eau, ce qui permet de créer une dispersion. Ces agents préviennent la floculation des particules, c'est-à-dire leurs regroupement en plus grosses particules, qui pourraient alors facilement sédimenter dans le fond de la solution.

➤ Critères de choix des tensioactifs pour la stabilisation de suspensions

Trois grandes méthodes de stabilisation, issues de la théorie de Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), peuvent être envisagées. ^[29]

- **Stabilisation électrostatique** : consiste à incorporer ou à adsorber des charges en surface des particules créant ainsi des répulsions ioniques entre particules,

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- **Stabilisation stérique** : consiste à adsorber une couche protectrice en surface des particules créant ainsi une barrière stérique à l'agrégation,
- **Stabilisation électrostatique** qui est une combinaison des deux précédentes.
 - ✓ Des tensioactifs ioniques peuvent être utilisés pour stabiliser électrostatiquement des suspensions,
 - ✓ Des tensioactifs non ioniques macromoléculaires permettent une stabilisation stérique,
 - ✓ Une stabilisation électrostatique peut être obtenue avec des systèmes mixtes ou des polymères amphiphiles ioniques,
 - ✓ Dans le cas des suspensions aqueuses, les trois méthodes de stabilisation peuvent être envisagées. Par contre, seule la stabilisation stérique est effective pour les suspensions en milieu organique,
 - ✓ Le tensioactif doit s'adsorber et donc présenter une bonne affinité pour la surface de la particule : on choisit des tensioactifs plus ou moins lipophiles en fonction de la nature apolaire ou polaire du solide,
 - ✓ Le tensioactif doit être bien solvate par la phase liquide continue : ce critère est essentiel dans le cas de la stabilisation stérique,
 - ✓ Un certain nombre de paramètres externes doivent être pris en compte : la concentration en électrolytes dans le cas des stabilisations électrostatiques (modification de la double couche électrique) et la température qui modifie la solvataion dans le cas de stabilisations stériques par des tensioactifs non ioniques.

III.2.5. Pouvoir antiredéposition

Il s'agit de la propriété que possèdent certains détergents, d'éviter que les salissures de l'article souillé, dispersé, dans le bain de lavage, salissent de façon uniforme l'objet lavé par redéposition.

III.2.6. Pouvoir séquestrant

C'est l'aptitude de certains corps à retenir (en solution) d'une manière plus ou moins labile, des cations dont les réactions sont généralement dissimulées.

III.2.7. Pouvoir moussant

Cette propriété des tensioactifs sera bien décrite dans le chapitre suivant qui portera sur l'étude des mousses, films et bulles de savon.

Chapitre IV :
Etude des mousses, bulles
et films de savon

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

IV.1. Etude des mousses

Les mousses sont des systèmes familiers, présents dans la vie quotidienne, mais de comportement remarquablement complexe, ce qui leur confère, suivant les cas, des propriétés ambiguës ou paradoxales : utile ou indésirable, éphémère ou persistante, structurée ou désordonnée, fluide ou rigide. Une mousse se définit de façon générale comme une dispersion de gaz dans une phase condensée qui est souvent une phase aqueuse, mais qui peut être une phase organique ou métallique, éventuellement solidifiée. Du fait de leur fort contenu en gaz, les mousses ont une très faible densité, ce qui ne les empêche pas d'être parfois remarquablement rigides (mousse chantilly, mousse à raser), voire complètement solides (mousses métalliques, polystyrène expansé), et, le cas échéant, compressibles et même élastiques. D'autre part, on trouve des mousses aqueuses très rigides, mais toutefois susceptibles de se déplacer facilement dans une conduite ou contre une paroi et de se comporter comme des fluides selon la contrainte appliquée.

IV.1.1. Description d'une mousse

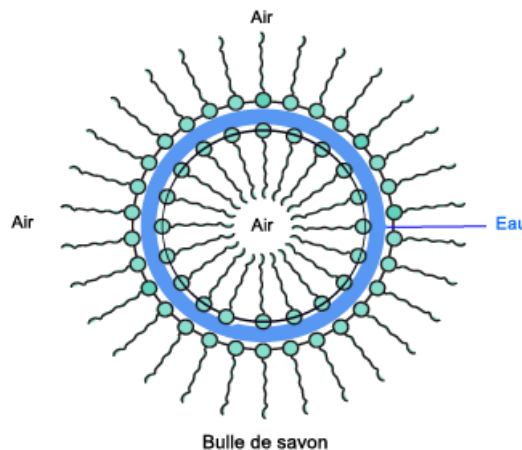


Figure IV.1. Mousse

Une mousse est un ensemble de bulles compressées les unes à côtés des autres et séparées par un réseau continu contenant du liquide.

Décrire simplement les mousses d'un point de vue géométrique n'est pas aisé, car leur structure est très variable dans le temps et dans l'espace ^[30]. Elle évolue sous l'action de la gravité, des forces capillaires et du déplacement relatif des fluides qui la composent, lesquels dépendent de variables physiques comme la proportion de gaz et de liquide, leur différence de densité, la taille des bulles, la viscosité du liquide, la température et la pression, et des variables physico-chimiques ou interfaciales comme l'adsorption de surfactifs, la tension superficielle, la rhéologie interfaciale, le comportement des films minces qui séparent les bulles, etc.

Dans le domaine des mousses, on distingue d'un côté, les mousses dites humides, qui contiennent une fraction volumique de liquide élevée (typiquement 5 % jusqu'à 30 % et

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

même plus) et que l'on peut considérer comme des dispersions de gaz dans un liquide pour lesquelles les bulles sont essentiellement sphériques, et de l'autre côté, les mousses dites sèches, qui contiennent très peu de liquide (2 % ou moins) et dont les bulles séparées par des films minces sont des polyèdres. Celles-ci se comportent plus ou moins comme des solides, suivant la taille des bulles et les propriétés des films qui les séparent.

Une mousse est composée de différentes parties : les bulles de gaz séparées par des films liquides. Les films, qui sont pratiquement des pellicules à faces parallèles dans le cas des mousses sèches, se rejoignent à 120° pour former les bords de Plateau (du nom du physicien belge Joseph Plateau qui a décrit la structure des mousses à la fin du XIXe siècle). Les bords de Plateau forment des canaux ou filets liquides de section approximativement triangulaire, qui s'unissent en des nœuds, lesquels forment des angles tétraédriques de $109,5^\circ$. Ces canaux interconnectés dessinent dans la mousse un réseau au sein duquel peut s'écouler le liquide suivant les gradients de pression auquel il est soumis, selon un processus appelé drainage.

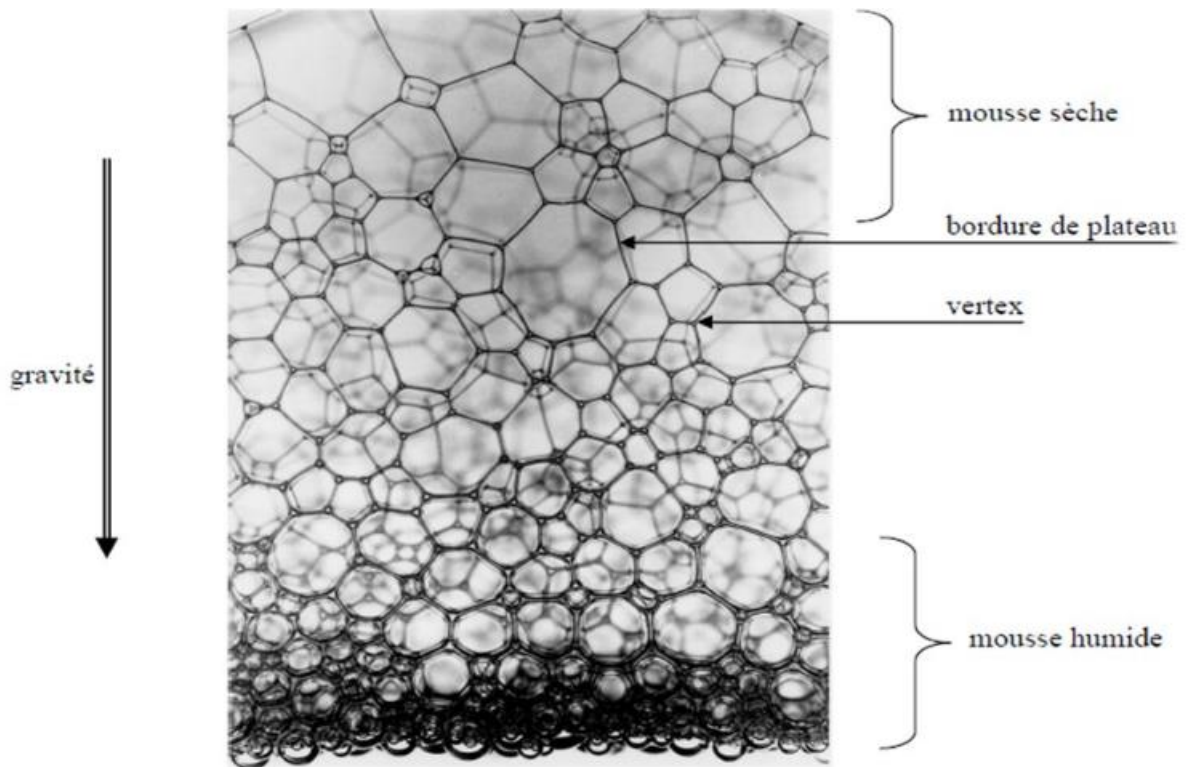


Figure IV.2. Ecoulement du liquide à travers la mousse sous l'effet de la gravité

La mousse a une durée de vie très limitée. Cette durée est très variable, elle s'étend de quelques minutes à quelques heures ou bien jusqu'à quelques jours selon le mode de formation et les différents additifs ajoutés.

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

IV.1.2. Mécanismes de formation des mousses

Pour former une mousse, il faut tout d'abord mélanger intimement un gaz et un liquide ; il faut aussi un troisième composant, car les liquides purs ne moussent pas, étant donné que les bulles formées tendent à se casser dès qu'elles arrivent au contact d'autres bulles ou à la surface libre du liquide.

La présence d'une substance susceptible de stabiliser les films durant les premiers instants de la vie de la mousse est indispensable pour permettre aux bulles de s'accumuler pour former la dispersion gaz-liquide. Ces substances sont en général des surfactifs. Ces molécules, de part leur caractère amphiphile vont se placer aux interfaces air-solution et les stabiliser (Figure IV.3).

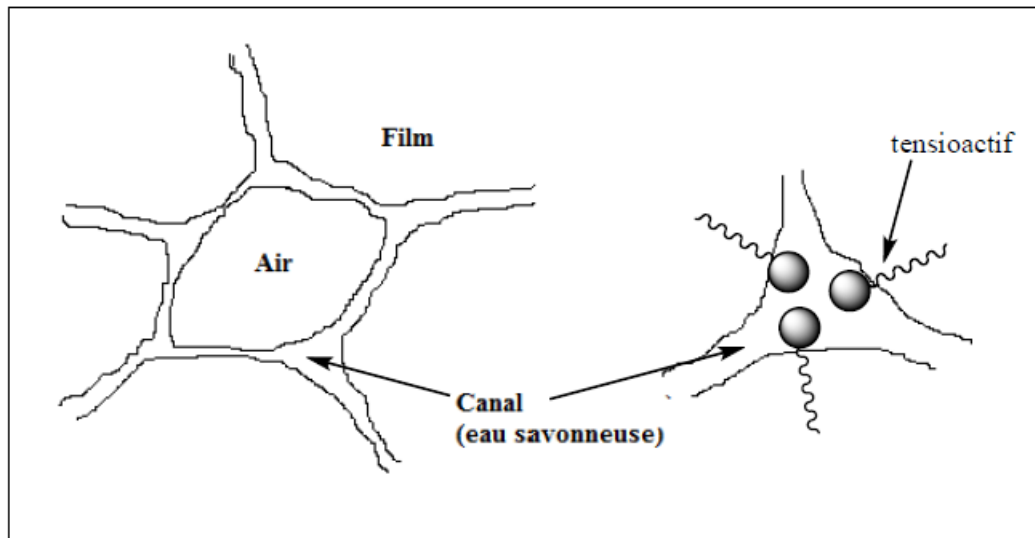


Figure IV.3. Structure d'une mousse liquide

L'adsorption de molécules de tensioactif à la surface du film permet à celui-ci de résister à une réduction excessive de son épaisseur qui conduirait à la rupture. La stabilité des mousses est régie, par l'élasticité du film considérée comme le principal paramètre.

La formation de la mousse comprend alors les étapes suivantes :

✓ Génération des bulles

Pour qu'une mousse se forme, il faut incorporer un gaz sous forme dispersée dans un liquide approprié. Le gaz est incorporé soit par bullage à travers un orifice ou une membrane, soit par barbotage, soit par fouettage ou brassage.

✓ Adsorption de tensioactifs

La formation des bulles génère une augmentation de l'aire superficielle gaz-liquide qui déclenche l'adsorption des molécules de surfactif. La vitesse d'adsorption dépend de la concentration du tensioactif dans le liquide et de son transport vers l'interface. En général,

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

elle est liée à la nature et à la concentration d'agent de surface, ainsi qu'à la viscosité de la phase liquide. ^[31]

✓ Séparation par gravité

Les bulles formées se déplacent rapidement sous l'effet de la poussée d'Archimède et s'accumulent à la surface libre du liquide. Les bulles perdent leur sphéricité et les films de liquide qui se forment entre la surface libre et les bulles, ainsi qu'entre les bulles elles-mêmes, doivent résister à l'étirement produit par les contraintes mécaniques pour que la mousse puisse survivre. On parle alors d'élasticité de ces films due à l'effet Gibbs-Marangoni.

IV.1.3. Mécanismes de vieillissement d'une mousse

Une mousse n'est pas un objet figé. Dès sa création divers mécanismes la font évoluer, mûrir avant finalement de la détruire totalement. Les bulles grossissent au cours du temps (mûrissement) ; à cause de la gravité, le liquide s'écoule du haut vers le bas de la mousse (drainage) ; puis lorsque les films sont très minces, ceux-ci se rompent, les bulles coalescent et la mousse s'effondre alors.

✓ Mûrissement

Le mûrissement dans les mousses est la conséquence de la différence de pression entre les différentes bulles. La relation de Laplace permet d'écrire la différence de pression entre deux parties de l'espace séparées par une interface en fonction des rayons de courbure (R_1 et R_2) et de la tension de surface ;

$$\Delta P = P_A - P_B = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{IV. 1})$$

Cette équation traduit la concurrence entre la tension de surface γ , qui tend à réduire la courbure, et la différence de pression qui tend au contraire à courber l'interface.

Dans le cas de liquides bulleux, où les bulles de gaz sont bien séparées par le liquide et sphériques, on a $R_1 = R_2 = R$ et la différence de pression est alors proportionnelle à $\frac{1}{R}$. Au final, les petites bulles se vident et disparaissent au profit des plus grosses qui elles-mêmes se vident vers l'extérieur. Ce régime est appelé mûrissement d'Ostwald.

✓ Drainage

Une fois la mousse formée, on observe des mouvements et des réarrangements des bulles, durant quelques secondes, dus à l'effet de la gravité. Du fait que la poussée d'Archimède est d'autant plus forte que les bulles sont grandes, on assiste à une ségrégation gravitationnelle des bulles selon leur dimension, les plus grandes tendent à aller vers le haut. Après quelques instants, les déplacements macroscopiques des bulles s'arrêtent et le phénomène dominant est alors le drainage du liquide vers le bas dans le réseau de canaux qui unissent les bords de Plateau. Ce drainage réduit la proportion de liquide dans la partie supérieure de la mousse qui devient de plus en plus sèche avec des films minces souvent résistants (Figure IV.4).

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

✓ Coalescence

Sous l'action du drainage et du mûrissement, les films séparant les bulles deviennent très minces et très grands en surface de telle sorte qu'ils finissent par se rompre.

Lorsque les films séparant deux bulles se cassent, elles se réorganisent alors pour ne former qu'une seule bulle (coalescence) et la mousse s'effondre alors.

La conséquence de ce processus est l'accroissement de la taille des bulles et la diminution de leur nombre. Ce phénomène se traduit par une diminution de la hauteur de la mousse et donc de son volume.

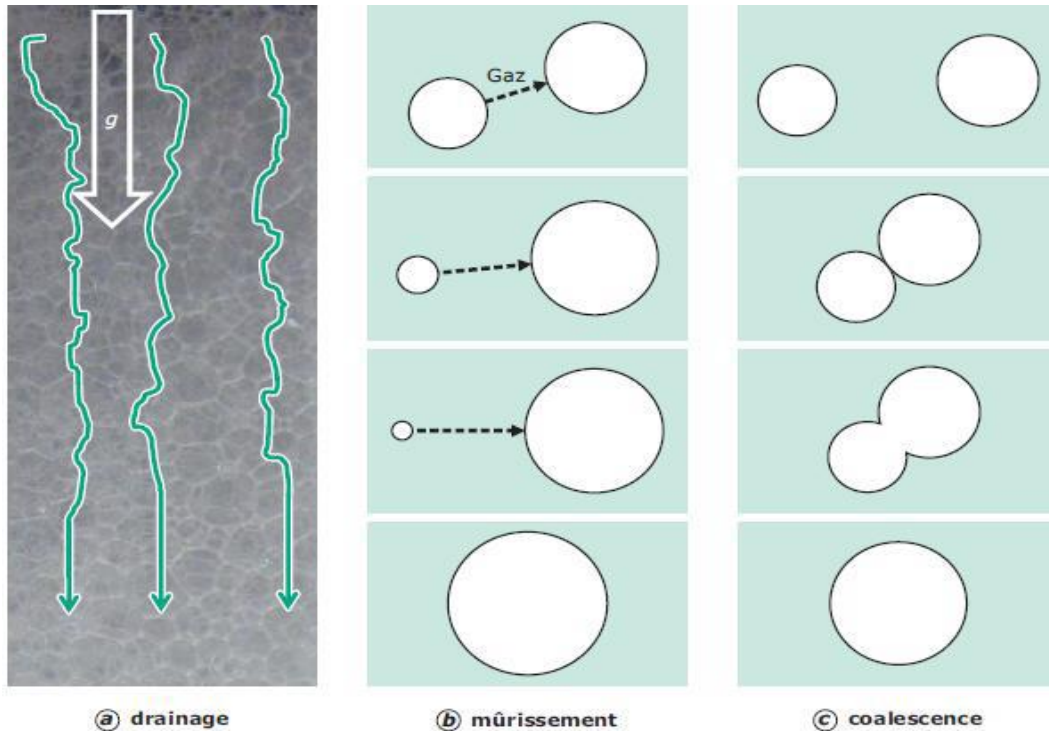


Figure IV.4. Trois principaux mécanismes de déstabilisation de la mousse ^[32]

IV.1.4. Facteurs influençant la stabilisation des mousses

La stabilité de la mousse est très importante dans plusieurs applications, c'est pourquoi il faut tenir compte des différents facteurs qui influent sur elle.

- **Tension superficielle :** l'abaissement de la tension superficielle favorise le moussage et la stabilité de la mousse,
- **Vitesse de drainage :** le drainage détermine la stabilité de la phase liquide de la mousse. Le drainage diminue l'épaisseur des lamelles jusqu'à 50-150Å. Cet état favorise la destruction de la mousse,
- **Viscosité :** elle diminue la vitesse de drainage. La stabilité de la mousse augmente avec l'augmentation de la viscosité du liquide inter lamellaire,

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- **Chaleur** : la formation et la stabilité de la mousse augmentent jusqu'à une certaine température puis elle diminue,
- **L'évaporation** : l'évaporation des films interfaciaux tend à provoquer leurs destructions.

IV.1.5. Critères de sélection du tensioactif et des concentrations ^[13]

Les critères qui suivent peuvent être retenus pour choisir le(s) tensioactif(s) et la concentration requise :

- La quantité de mousse produite varie avec la concentration en tensioactif jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC). Il est donc préférable d'opérer à une concentration proche de la CMC, en général très légèrement supérieure.
- Pour une série homologue de tensioactifs, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.
- La présence de ramification sur la partie hydrophobe du tensioactif provoque une augmentation de la quantité de mousse mais diminue sa stabilité. Il en est de même lorsque la tête hydrophile est déplacée d'une extrémité vers l'intérieur de la chaîne.
- Les tensioactifs ioniques sont en général de meilleurs agents moussants que les tensioactifs non-ioniques (volume et stabilité de la mousse plus importants).
- Dans le cas des tensioactifs ioniques (anionique ou cationique), le pouvoir moussant est fonction de la solvatation et donc du contre-ion associé (cation ou anion).
- La présence d'additifs polaires ou l'utilisation de mélanges de tensioactifs qui permettent une diminution de la concentration micellaire critique peuvent conduire à une amélioration de la stabilité de la mousse.

Il existe de nombreuses méthodes de détermination du pouvoir moussant d'un tensioactif. La plus connue est la méthode Ross-Miles qui permet d'évaluer un volume de mousse initial et sa stabilité dans le temps. Cette méthode, couramment utilisée en industrie est une mesure statique qui nécessite des volumes importants de solution de tensioactifs.

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

IV.2. Etude des films et des bulles de savons

Les premières études sur les bulles de savon datent de plus de trois siècles. Les principaux chercheurs sont Robert Hooke, Isaac Newton, et Gibbs. Une bulle est un globule de forme sphérique rempli d'un gaz qui se forme ou s'est formé dans une matière à l'état liquide. Pour allonger la durée de vie d'une bulle, il faut réduire la valeur de la tension superficielle, en introduisant des composés tensioactifs.

IV.2.1. Description d'une bulle de savon

Une bulle de savon est un globe formé d'un mince film d'eau savonneuse rempli d'air.

Lorsque l'air et l'eau savonneuse sont brassés, formant des bulles, les molécules de savon se disposent de part et d'autre des fines couches d'eau qui forment la surface de ces bulles.

On a vu précédemment que la structure des tensioactifs comporte deux parties : une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Les têtes hydrophiles sont attirées par le film d'eau, tandis que les queues hydrophobes pointent vers l'air, à l'intérieur et à l'extérieur des bulles.

Une bulle se compose donc par une fine couche d'eau maintenue entre deux couches de tensioactifs, comme le montre la figure IV.5. ^[33]

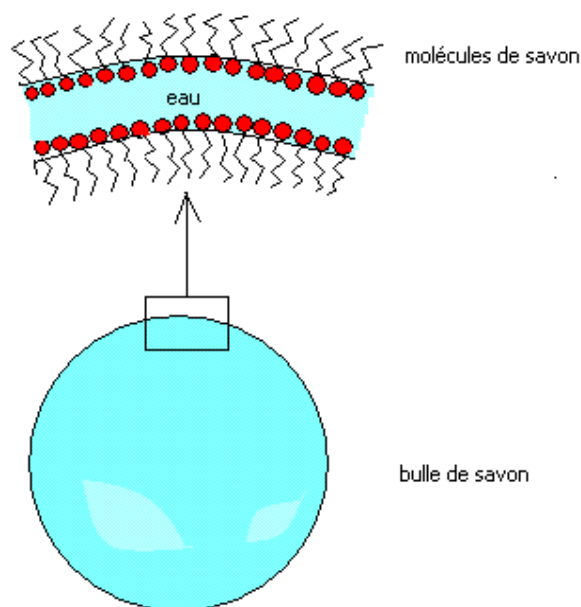


Figure IV.5. Bulle de savon ^[33]

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Ces molécules ralentissent l'écoulement de l'eau à la surface de la bulle dû à la gravitation. Les bulles gardent donc leur eau plus longtemps, et le film s'amincit plus lentement, ce qui allonge la durée des bulles de savon. Enfin, lorsque le film d'eau s'est extrêmement aminci, intervient le deuxième effet des molécules de tensioactifs : empêcher l'éclatement des bulles. Car les têtes hydrophiles chargées négativement se repoussent grâce aux forces électrostatiques, ce qui retarde l'explosion des bulles et la disparition de la mousse.

IV.2.2. Pourquoi les bulles de savon sont-elles sphériques ? ^[34]

La forme sphérique de la bulle est due à sa tension de surface. La tension superficielle d'une bulle dépend de l'espace entre les molécules de savon. Plus elles sont éloignées les unes des autres, plus la tension superficielle de la bulle est élevée. Donc plus une bulle grandit, plus sa tension superficielle augmente. C'est-à-dire que la tension augmente proportionnellement à la surface. Cela engendre une augmentation de l'énergie nécessaire pour maintenir la cohésion des molécules des membranes.

Aussi la tension superficielle est étroitement liée à la pression de l'air à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle par la formule suivante : (loi de Laplace)

$$P_2 - P_1 = \frac{4\gamma}{R} \quad (\text{IV.2})$$

Où :

P_1 est la pression atmosphérique en pascals

P_2 est la pression de l'air dans la bulle en pascals

γ est la tension superficielle du liquide en newtons par mètre.

R est le rayon de la bulle en mètres.

Étant donné que les systèmes thermodynamiques tendent spontanément vers l'état de plus basse énergie, la bulle de savon recherche absolument à avoir la tension superficielle la plus basse et va naturellement se stabiliser sous une forme possédant la plus petite surface par rapport au volume d'air contenu à l'intérieur, car plus la surface de la bulle est petite, plus sa tension superficielle est faible. La sphère est la forme ayant la plus petite aire pour un volume donné, c'est donc logiquement la forme des bulles. Le tableau IV.1 nous le montre bien.

Tableau IV.1. Comparaison de l'aire des différentes formes géométriques ayant le même volume.

forme	Nombre de faces	volume	surface
tétraèdre	4	16 cm ³	46 cm ²
cube	6	16 cm ³	39 cm ²
octaèdre	8	16 cm ³	37 cm ²
dodécaèdre	12	16 cm ³	34 cm ²
sphère	infini	16 cm ³	31 m ²

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

IV.2.3. Causes de l'éclatement des bulles ^[35]

L'une des notions associées à la bulle est sa fragilité, et constitue l'un des symboles quant au fait que toute chose est périssable, en effet, la bulle éclate au moindre choc.

Tout choc contre la bulle rompt la fine membrane (la couche eau et savon). Or les forces s'exerçant sur la bulle à l'état stable se compensent, ce qui explique que la bulle se maintient et tout choc brutal perturbe ce fragile équilibre, la pression intérieure devient trop forte, et la bulle éclate à cause de ce déséquilibre entre les forces. (Figure IV.6)

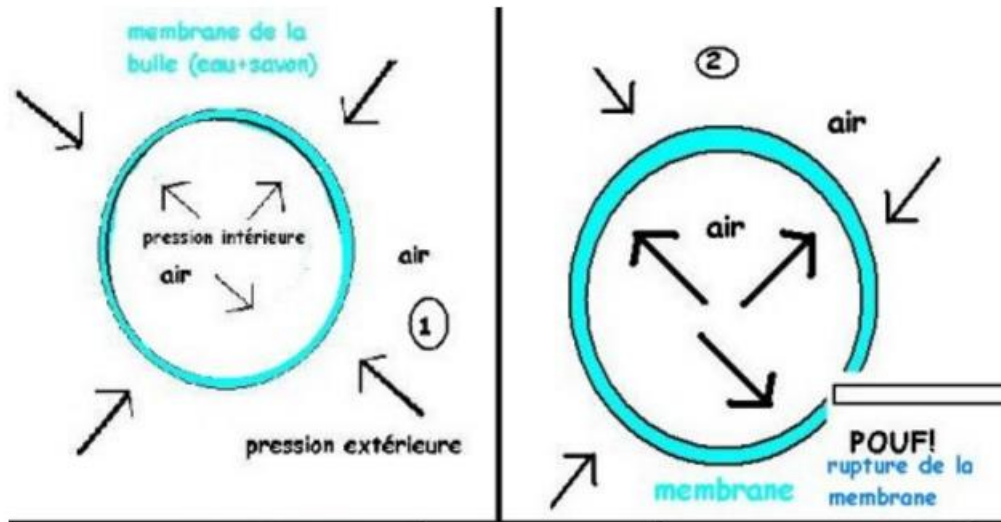


Figure IV.6. Bulle à l'état d'équilibre (1), rupture de la membrane qui causera l'éclatement de la bulle (2) ^[35]

Aussi, la rupture du film savonneux est généralement causée par l'écoulement de l'eau vers le fond de la bulle, à cause de son propre poids. La structure du film n'est donc plus assez forte à certain endroit de la bulle pour maintenir la pression intérieure, cette dernière n'est plus retenue et brise la membrane, ce qui brise la bulle. Figure (IV.7)

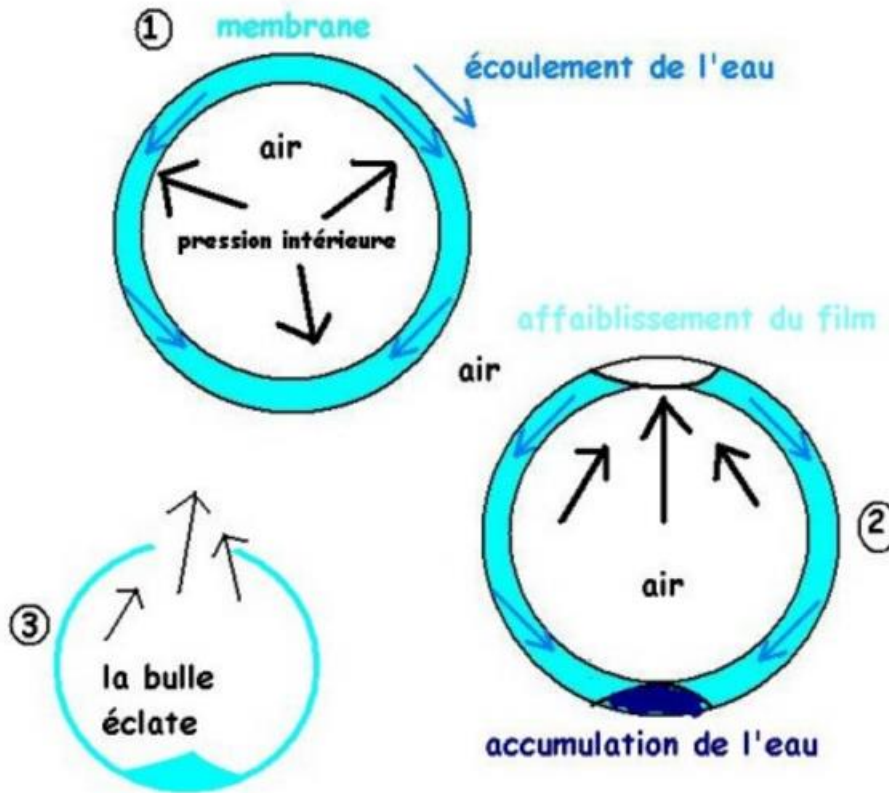


Figure IV.7. Rupture du film savonneux et éclatement de la bulle ^[35]

Dans un troisième cas de figure, le volume de l'air est tellement important que la pression extérieure n'arrive pas à compenser la force exercée par la pression intérieure, et la bulle éclate. Ce phénomène est donc fortement lié au volume d'air que renferme la bulle, en effet il est plus difficile de faire de grosses bulles qui tiennent que de petites .Figure (IV.8)

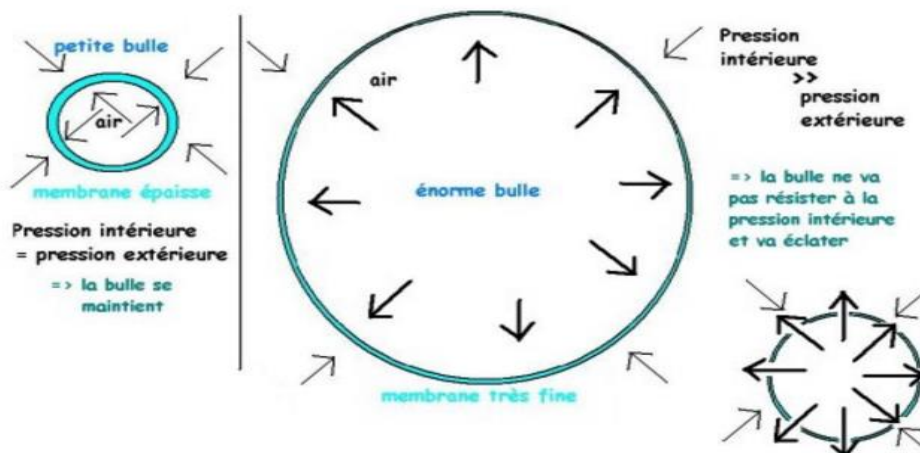


Figure IV.8. Eclatement de la bulle à cause d'un déséquilibre de pression entre l'intérieur et l'extérieur ^[35]

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

IV.2.4. Critères pour créer des bulles solides ^[36]

Nous venons de voir que les facteurs qui vont concourir à l'éclatement d'une bulle de savon sont : l'écoulement de l'eau à l'intérieur de l'enveloppe de la bulle, l'évaporation de l'eau de cette enveloppe, une augmentation trop forte de la pression, le contact de la bulle avec un objet.

Pour obtenir des bulles de savon solides, il faut donc trouver des solutions à chacun de ces problèmes :

- Ecoulement, pour ralentir l'écoulement de l'eau dans l'enveloppe de la bulle, on va jouer principalement sur deux facteurs :
 - La qualité des tensioactifs utilisés. Un bon tensioactif va retenir les molécules d'eau plus longtemps.
 - Rajouter de la glycérine au mélange eau-savon. En effet cela va avoir pour effet d'épaissir le mélange et de ralentir l'écoulement de l'eau.
- Evaporation, pour lutter contre l'évaporation de l'eau on peut :
 - Rajouter du sucre à la solution eau-savon. Le sucre a pour effet de ralentir l'évaporation de l'eau.
 - Augmenter le taux d'humidité de l'air, par exemple en utilisant un brumisateur d'air.
 - Faire ses bulles au moment où l'air est le plus humide avec une faible température extérieure pour empêcher l'évaporation. Et éviter de faire des bulles en plein soleil et dans les courants d'air.
- La pression : éviter de faire des bulles de savon dans des endroits ventés.
- Influence de la taille de la bulle :
 - Les forces de tension superficielle sont celles qui assurent le maintien de la forme de la bulle. Mais la gravité agit également et tente d'en entraîner le sommet vers le bas. Dès que la force gravitationnelle est supérieure aux forces de tension superficielle, la bulle s'effondre. Une grosse bulle sera aussi plus sensible aux courants d'air et aux variations de pression.
 - On aura donc plus de chance de garder plus longtemps une petite bulle qu'une grosse bulle.

La formule idéale pour un mélange qui va permettre de faire des bulles de savon de grande taille et qui durent longtemps va donc utiliser les ingrédients suivants :

- De l'eau.
 - La plus pure possible pour que les impuretés ne viennent pas interférer avec les molécules d'eau et de tensioactifs.
- Du tensioactif

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- Du sucre.
 - Le sucre limite l'évaporation de l'eau et épaissit le mélange.
- De la glycérine.
 - Permet d'épaissir le mélange qui sera donc plus visqueux.
 - ralentit l'écoulement de l'eau, ainsi que son évaporation.

IV.2.5.Lois de plateau ^[37]

Le problème se complique singulièrement lorsque l'on a affaire à un très grand nombre de bulles accolées. Les lois de Plateau décrivent la structure des films de savon dans les mousses. Ces conditions ont été formulées au XIX^e siècle par le physicien belge **Joseph Plateau** à partir d'observations expérimentales des bulles.

Les conditions de Plateau s'énoncent :

- Tout film de savon se compose d'éléments de surface lisse,
- La courbure moyenne de chacun de ces éléments est constante,
- Ces éléments de surface ne peuvent se rejoindre que par trois ; ils se raccordent alors selon une courbe régulière ("bord de Plateau"), en formant des angles de 120° ,
- Lorsque des bords de Plateau se rejoignent, ils le font par quatre, et forment au point de rencontre des angles de $109,47^\circ$, c'est-à-dire l'angle que forment les quatre segments qui joignent le centre d'un tétraèdre régulier à ses sommets, constituant ainsi un nœud appelé aussi vertex.

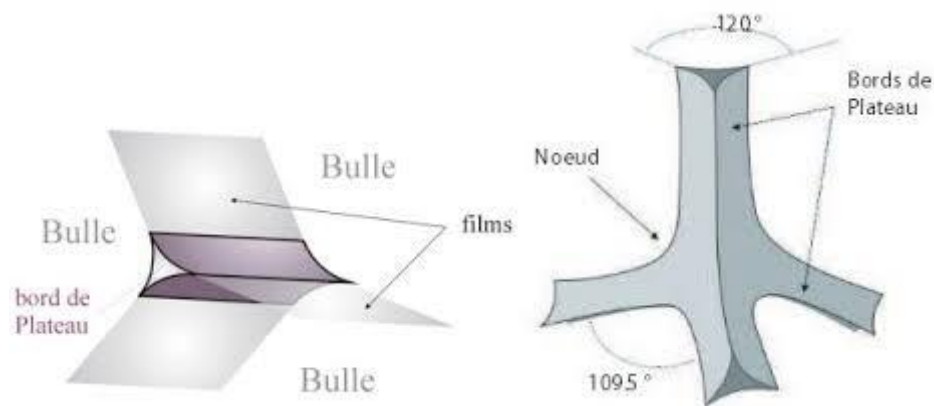






Figure IV.9. Lois de plateau

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

IV.2.6. Notion de la surface minimale dans les films de savons ^[38]

En mathématiques et en physique, une surface minimale est une surface minimisant son aire tout en réalisant une contrainte : un ensemble de points, ou le bord de la surface, est d'avance déterminé.

C'est à partir des expériences menées sur les bulles et les films de savon par Joseph Plateau au XIX^e siècle, et pour tenter de valider les lois qu'il avait formulées, que les mathématiciens ont développé l'étude des «surfaces minimales». Le physicien a réalisé un premier type d'expériences en immergeant dans de l'eau savonneuse différents objets : doubles-plaques reliées par des tiges, squelettes en fil de fer aux contours variés, en particulier squelettes de polyèdres. En retirant l'objet, il constate qu'un film savonneux se forme, et s'appuie sur les contours de l'objet. Ce film adopte, pour chaque objet, un profil bien déterminé, obéissant à certaines lois fixes. Figures (30, 31, 32, 33)

			
Figure IV.10. Film de savon dans une forme cubique.	Figure IV.11. Film de savon dans une forme pyramidale (tétraèdre).	Figure IV.12. Film de savon en forme de caténoïde, entre deux anneaux. Elle a été obtenue en rompant le film commun.	Figure IV.13. Film hélicoïdal.

L'explication de ces formes observées par Plateau, souvent surprenantes et fascinantes par leur pureté et leur beauté, tient en une loi fondamentale. Les films de savon, doués d'une grande élasticité, adoptent naturellement, à l'équilibre, la forme qui nécessite une énergie minimale. Or l'énergie d'un film est minimale quand sa surface est minimale. Les configurations savonneuses étudiées par Plateau correspondent donc à des surfaces d'aire minimale. «Les résultats établis par Plateau sur les films et bulles de savon ont marqué le

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

point de départ d'un vaste programme de recherche mathématique sur les surfaces minimales, qui mobilise, depuis plus d'un siècle, l'attention des mathématiciens.

Les théories et les outils mathématiques élaborés pour étudier les surfaces minimales et les plus courts chemins peuvent trouver, en retour, des prolongements et des applications dans les domaines les plus divers. Evoquons un problème concret, simple en apparence : quel est le plus court chemin reliant trois points ? Contrairement à ce que l'on pourrait penser, ce chemin n'est pas, en général, celui qui décrirait le périmètre du triangle formé par les trois points. Il existe un trajet plus court, en forme de Y, construit en joignant ces trois points à un point bien défini situé à l'intérieur du triangle. Ce résultat peut être appliqué à différentes situations. Citons un autre exemple. Si l'on entasse des bulles de savon entre deux plaques de verre, elles se soudent rapidement pour former, à l'équilibre, un réseau hexagonal semblable au réseau de cire construit par les abeilles dans leur ruche pour entreposer le miel. «Pourquoi cette même configuration apparaît-elle dans deux domaines aussi éloignés ? Simplement parce qu'elle offre l'avantage de contenir un maximum de volume pour un minimum de surface, d'où une économie de matière».

IV.2.7. Problème de Steiner et le plus court chemin ^[39]

En 1837, Steiner, mathématicien suisse, chercha la meilleure manière de relier n villes de même importance par des routes rectilignes, deux villes quelconques devant être reliées et la longueur totale des routes étant minimale. Les routes se rencontrent soit en une ville, soit en un point d'embranchement, dit point de Steiner.

Les solutions du problème de Steiner, ont été vérifiées expérimentalement en considérant l'arrangement de lames savonneuses amenées à se rencontrer.

Dans le dispositif expérimental, les lames savonneuses qui représentent les routes prennent naissance entre les petits axes en acier représentant les villes de Steiner reliant deux plaques de plexiglas parallèles.

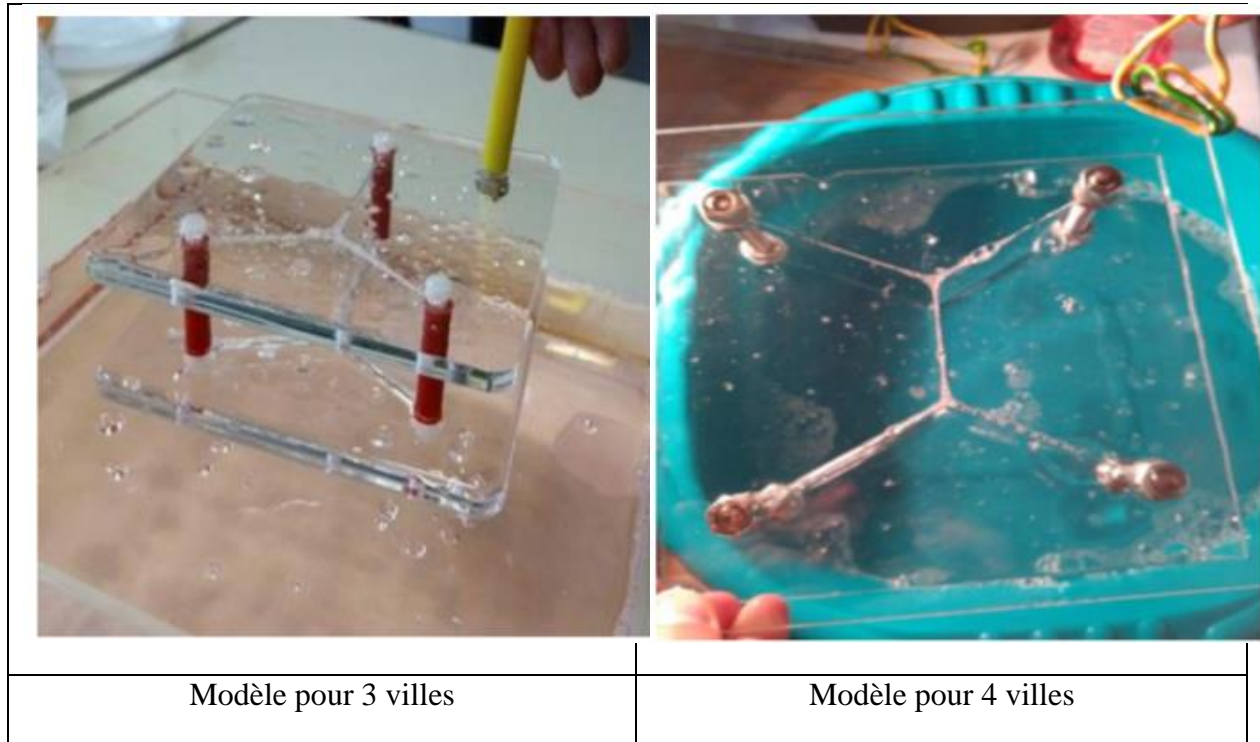


Figure IV.14. Réponse d'eau savonneuse au problème de Steiner pour 3 et 4 villes ^[39]

La réponse du savon au problème de Steiner :

- Pour $n = 2$

La solution du problème est unique et symétrique : le plus court chemin est rectiligne

- Pour $n = 3$

Le problème se résume de la manière suivante : placer trois points A, B et C non-alignés, chercher le point S, le point de Steiner, tel que $AS+BS+CS$ soit minimale.

La solution obtenue par les films de savon est unique et symétrique. La configuration en Y présente un point de Steiner, elle est plus courte que les configurations non symétriques en V ou en T. On peut observer qu'au point d'intersection les trois droites se rencontrent avec des angles égaux de 120° .

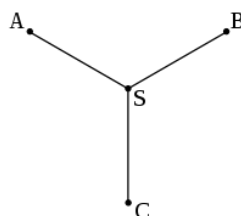


Figure.IV.15. Le plus court chemin reliant 3 point

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

- Pour $n = 4$

On peut voir qu'il se crée non pas un point, mais deux points intermédiaires pour le trajet le plus court entre les quatre axes. Ils sont équivalents et laissent apparaître des angles de 120° entre les lames, comme le montre la figure suivante.

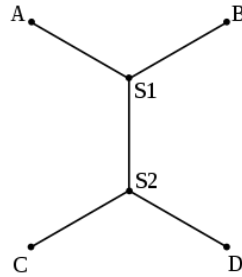


Figure IV.16. Le plus court chemin reliant 4 point

- Pour $n = 5$

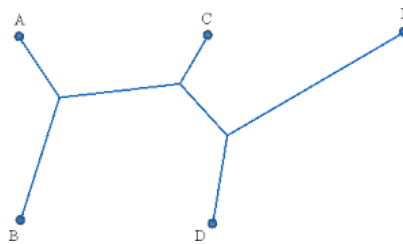


Figure IV.17. Le plus court chemin reliant 5 point

- Pour $n = 6$

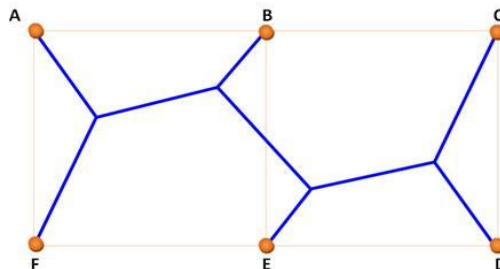


Figure IV.18. Le plus court chemin reliant 6 point

Chapitre III : Propriétés physicochimiques des tensioactifs

Nous pouvons obtenir d'autres modes d'association des films savonneux pour un nombre de villes de 5 et 6 en plus de ceux mis dans le tableau ci-dessus, cela dépend la manipulation pendant l'expérience.

Le problème de Steiner est d'une grande importance pratique. A titre d'exemple, il est utilisé dans la conception de grands réseaux (autoroutes, télécommunication, distribution électrique,...)

Partie .2 :
Expérimentation

Chapitre V :

Partie expérimentale

Chapitre V. Partie expérimentale

L'objectif de notre travail est de caractériser les tensioactifs anioniques disponibles dans notre laboratoire et donc de procéder à diverses mesures de pouvoirs moussant, émulsionnant, mouillant ainsi qu'à la détermination des valeurs de la concentration micellaire critique par différentes méthodes.

V. 1. Produits chimiques utilisés

- Tensioactifs anioniques : Dodécylsulfate de sodium (SDS), dodécylbenzènesulfonate de sodium (Maranilpaste A 55). (Voir Annexe)
- Eau de robinet (dureté : 320 ppm)
- Eau distillée
- Huile végétale (Elio-Cevital)

V.2. propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tensioactifs étudiés

V.2.1. Concentration micellaire critique (CMC)

La propriété principale des tensioactifs est de pouvoir s'auto-organiser. Cette tendance est caractérisée par la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est la concentration en tensioactif dans un milieu au-dessus de laquelle des micelles se forment spontanément. C'est une caractéristique importante d'un tensioactif pur en solution. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous citons :

- La méthode de la plaque de Wilhelmy,
- Arrachement d'un anneau immergé (anneau de du Noüy),
- Conductimétrie,
- Turbidimétrie.

Dans notre cas, nous choisissons trois méthodes pour la détermination de la CMC des tensioactifs anioniques étudiés.

Pour les différentes méthodes, nous avons préparé des solutions de tensioactifs de concentrations citées dans le tableau V.1 ;

Tableau V.1. Concentrations des solutions mères de tensioactifs anioniques pour les trois méthodes de mesure

Tensioactifs anioniques	Concentration g/L
Dodécylsulfate de sodium	3,5
Dodécylbenzènesulfonate de sodium (55%)	6

A. Mesure de la Concentration Micellaire Critique par Tensiométrie

Cette technique consiste à mesurer la tension superficielle en fonction de la concentration des tensioactifs anioniques en solution.

Pour cela, nous avons utilisé une méthode statique qui est la méthode de la lame de Wilhelmy.

✓ Description de l'appareillage

La détermination de la concentration micellaire critique par mesure des variations de la tension superficielle en fonction de la concentration est réalisée à l'aide d'un appareil tensiomètre GEBERTINI TSD, muni des accessoires suivants :

- Un cristallisoir pouvant contenir 200 ml de liquide.
- lame de verre (dimensions 24x24x0.15 mm)
- Système de suspension pour les lames de verre
- Système ajustable pour support de l'échantillon.

Précision du tensiomètre GEBERTINI TSD : ± 0.2 mN/m (dyne /cm)

✓ Méthode de mesure

Cette Méthode consiste à plonger verticalement dans une solution contenant des agents de surface, une plaque plane et fine (lame de Wilhelmy) liée à une microbalance, puis à la retirer hors du liquide et à mesurer la force exercée juste avant que le ménisque ne se détache.

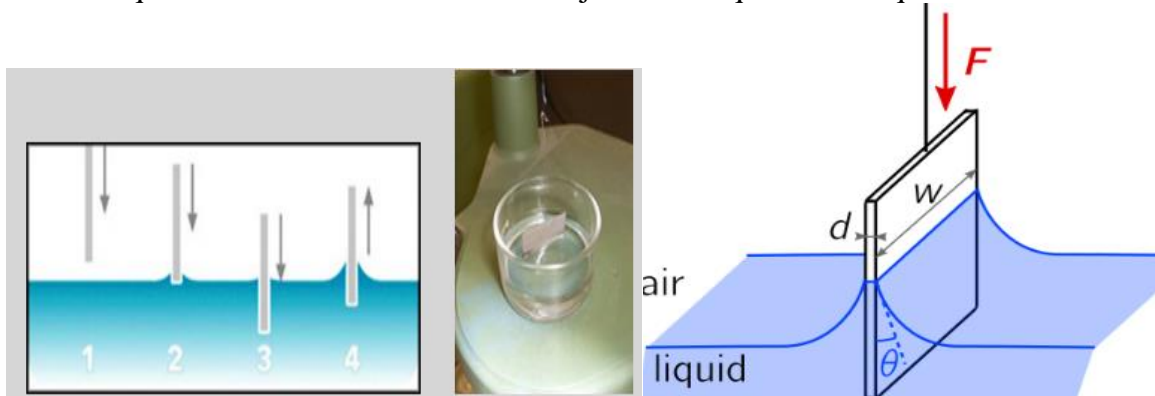


Figure V.1: Méthode de la plaque de Wilhelmy ^[7]

✓ Mode opératoire

Pour chaque produit à analyser,

- On remplit une burette par une solution mère de concentration environ égale à cinq fois la CMC estimée.
- On rince la lame et le cristallisoir de mesure avec de l'eau, on passe la lame à la flamme pour détruire toutes traces de graisses et de particules et en évitant toute contamination de sa surface.
- On ajoute un volume bien précis d'eau distillée dans le cristallisoir de mesure.

- On place le cristalliseur sur le support pour mesurer la tension superficielle de l'eau qui doit être voisine de 72 dyne.cm^{-1} .
- On enregistre la diminution de la tension superficielle en (dyne/cm) au fur et à mesure qu'on rajoute un certain volume de la solution mère préparée (concentrations croissantes de tensioactifs) jusqu'à une limite au-delà de laquelle la tension superficielle ne diminue plus.

✓ Résultats

A partir des valeurs obtenues, on trace la courbe de variation de la tension de surface en fonction de la concentration du tensioactif en solution. Cette courbe permet de déterminer graphiquement la CMC, propre à chaque agent de surface testé.

Les différentes allures présentent la variation de la tension superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration des tensioactifs anioniques analysés.

- **SDS (Dodécylsulfate de sodium)**

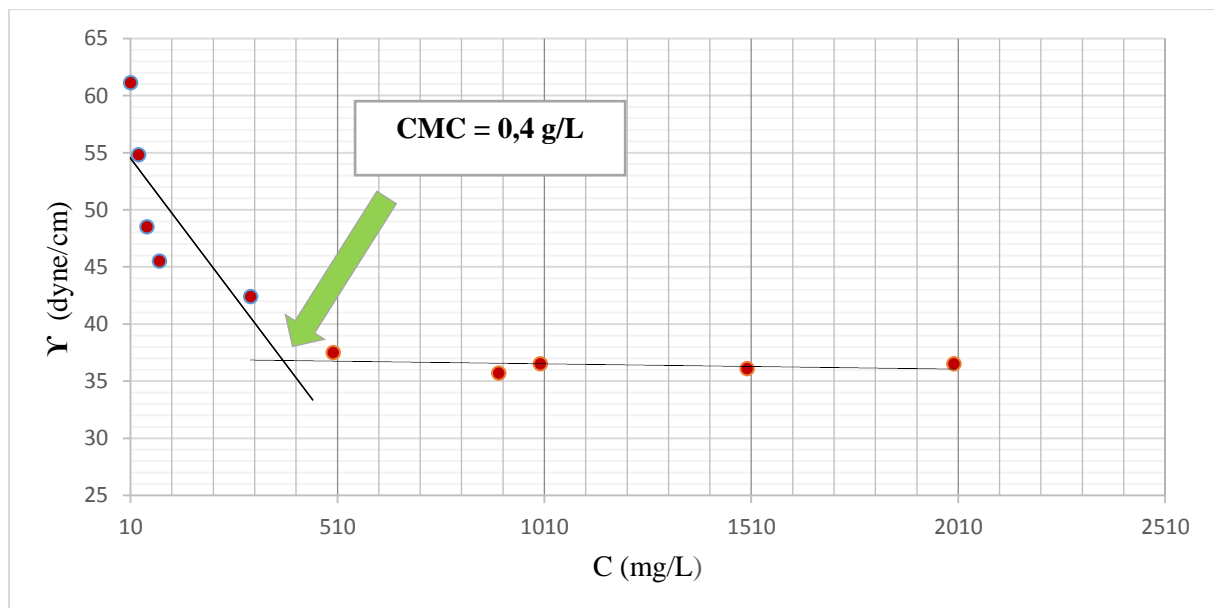


Figure V.2. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du SDS

- **DBS (Dodécylbenzenesulfonate de sodium) ou (Maranilpaste A 55)**

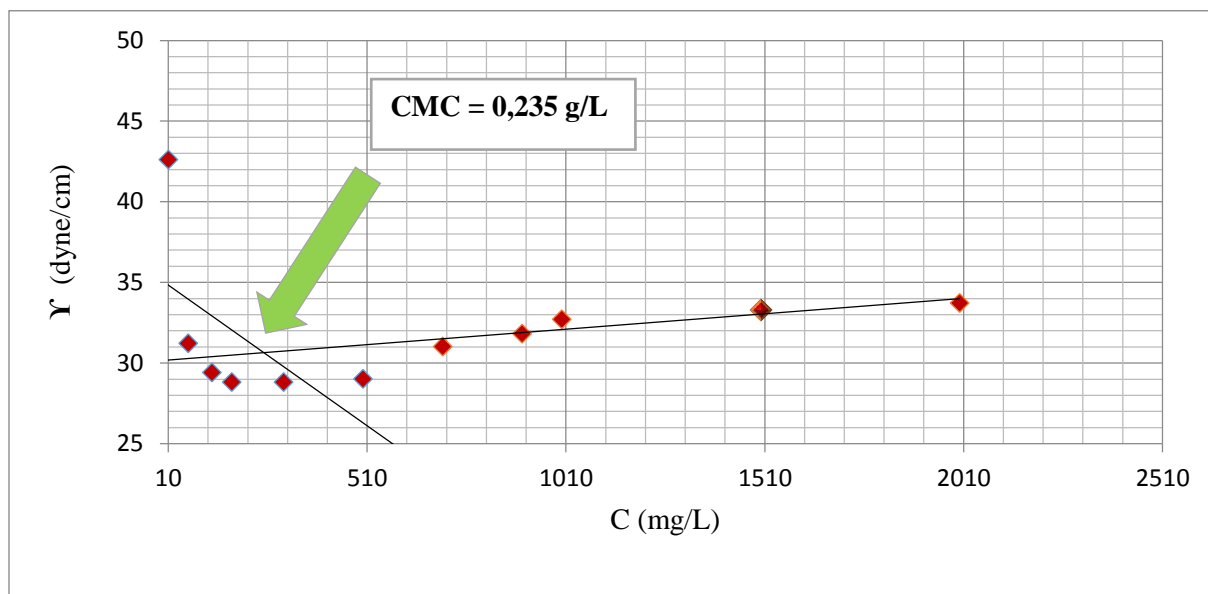


Figure V.3. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du DBS

✓ Interprétation des résultats

A partir des représentations graphiques obtenues, nous constatons qu'au fur et à mesure de l'ajout de la solution de tensioactifs anioniques étudiés, donc l'augmentation de la concentration en tensioactifs, la tension superficielle commence par diminuer légèrement, puis à partir d'une certaine concentration qui correspond à la CMC, elle change d'allure et on obtient une rupture de pente au niveau de la CMC ce qui nous permet de la repérer. On remarque ainsi qu'au-delà de la CMC, la tension superficielle augmente pour le DBS (Dodécylbenzènesulfonate de sodium) et reste constante pour le SDS (Dodécylsulfate de sodium)

✓ Discussion des résultats

A faible concentration dans l'eau (au-dessous de la CMC), les molécules tensioactives sont à l'état de monomères qui tendent à s'adsorber à l'interface eau/air de façon que la partie hydrophile (polaire) soit immergée dans l'eau et la partie hydrophobe orientée vers l'air, ce qui cause la diminution de la tension superficielle. Avec l'augmentation de la concentration en tensioactifs dans le milieu, le nombre de monomères augmente formant une couche monomoléculaire et conduit à la saturation de l'interface

A partir d'une concentration seuil en tensioactifs appelée concentration micellaire critique (CMC), l'interface est donc complètement saturée, ainsi, les tensioactifs supplémentaires sont contraints de se solubiliser en phase aqueuse. La phase aqueuse se sature également et les molécules de tensioactifs n'ont plus d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus

stable en formant des micelles. C'est pour cette raison que la tension superficielle ne varie plus avec la concentration des tensioactifs.

✓ Détermination de l'aire moléculaire

Procédure de calcul

- A partir des courbes de variation de la tension superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration des tensioactifs anioniques réalisées ci-dessus, on détermine les pentes $\frac{d\gamma}{dC}$
- On calcule les valeurs de l'excès de concentration superficielle Γ à partir de l'équation de Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (\text{V.1})$$

Avec :

C : Concentration du tensioactif dans la solution (mg/L)

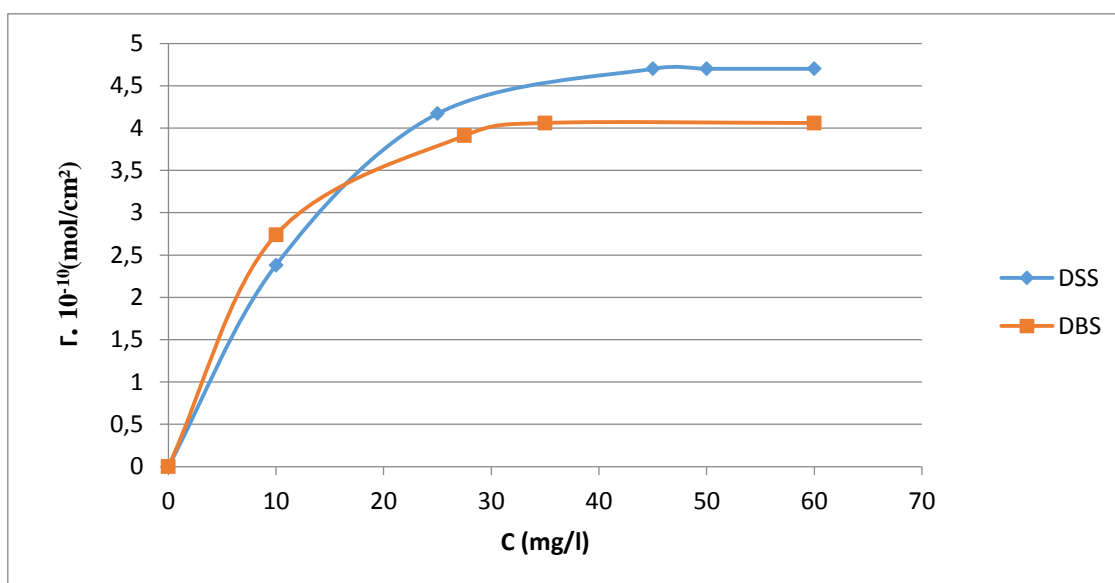
T : Température (K)

Γ : Excès de concentration superficielle par unité de surface (mol/cm^2)

R : Constante des gaz parfaits ($8,32 \cdot 10^7 \text{ dyne}\cdot\text{cm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

γ : Tension de surface (dyne/cm)

- Les courbes suivantes représentent la variation de l'excès de concentration superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration des tensioactifs anioniques.



FigureV.4. Variation de l'excès de concentration superficielle en fonction de la concentration des tensioactifs utilisés (SDS et DBS)

- On a déterminé à partir de ces graphes, les concentrations superficielles des deux tensioactifs étudiés, ce qui nous a permis de calculer les aires moléculaires en utilisant la relation suivante :

$$A = \frac{10^{16}}{Na \cdot \Gamma_{max}} \quad (V.2)$$

Avec :

A : Aire de la molécule occupée à la surface ($A^{\circ 2}$)

Na : Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

Γ : Excès superficiel par unité de surface (mol/cm^2)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau V.2 ;

Tableau V.2. Aire moléculaire des tensioactifs analysés

Tensioactif	Concentration superficielle Γ_{max} (mole/cm ²)	Aire moléculaire A ($A^{\circ 2}$)
Dodécyl sulfate de sodium SDS	$4,7 * 10^{-10}$	35,326
Dodécyl benzène sulfonâte de sodium DBS	$4,06 * 10^{-10}$	40,89

B. Mesure de la concentration micellaire critique par Conductivité

La conductivité est une méthode simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique des tensioactifs anioniques.

La conductivité électrique d'une solution est le résultat du déplacement des espèces chargées sous l'action d'un champ électrique. Dans le cas d'une solution, on parle de conduction ionique car les espèces qui se déplacent sont des ions. La conductivité d'une solution peut être exprimée en fonction de la mobilité ionique qui dépend elle-même de plusieurs facteurs. Plus la mobilité sera grande plus la conductivité le sera. La concentration en espèces chargées et la charge influencent également la valeur de la conductivité de la solution.

La conductivité peut être exprimée en ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

✓ Appareillage

Pour mesurer la conductivité, nous utilisons un conductimètre « **Cyber Scan 200** ». C'est un appareil muni d'une sonde qui mesure le passage du courant entre deux électrodes.

✓ Mode opératoire

- On Prépare deux solutions de tensioactifs anioniques (SDS et DBS), de concentrations citées précédemment,
- On procède à l'ajout de volumes bien précis de la solution concentrée à une solution aqueuse jusqu'à ce qu'on dépasse la CMC,
- On effectue la mesure de la conductivité pour chaque volume ajouté.

✓ Résultats

A partir des valeurs obtenues, nous traçons la courbe de variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif en solution. Cette représentation permet de déterminer graphiquement la CMC, propre à chaque composé étudié où la valeur se situe au voisinage du point d'inflexion de la courbe.

- **SDS (Dodécylsulfate de sodium)**

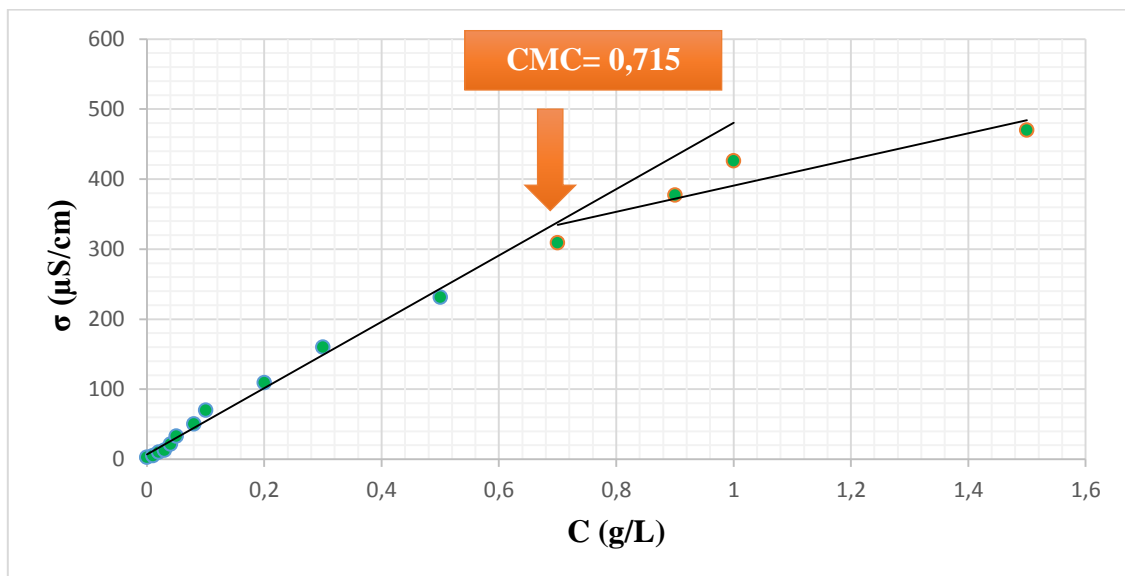


Figure V.5. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du SDS

- **DBS (Dodécylbenzènesulfonate de sodium) ou (Maranilpaste A 55)**

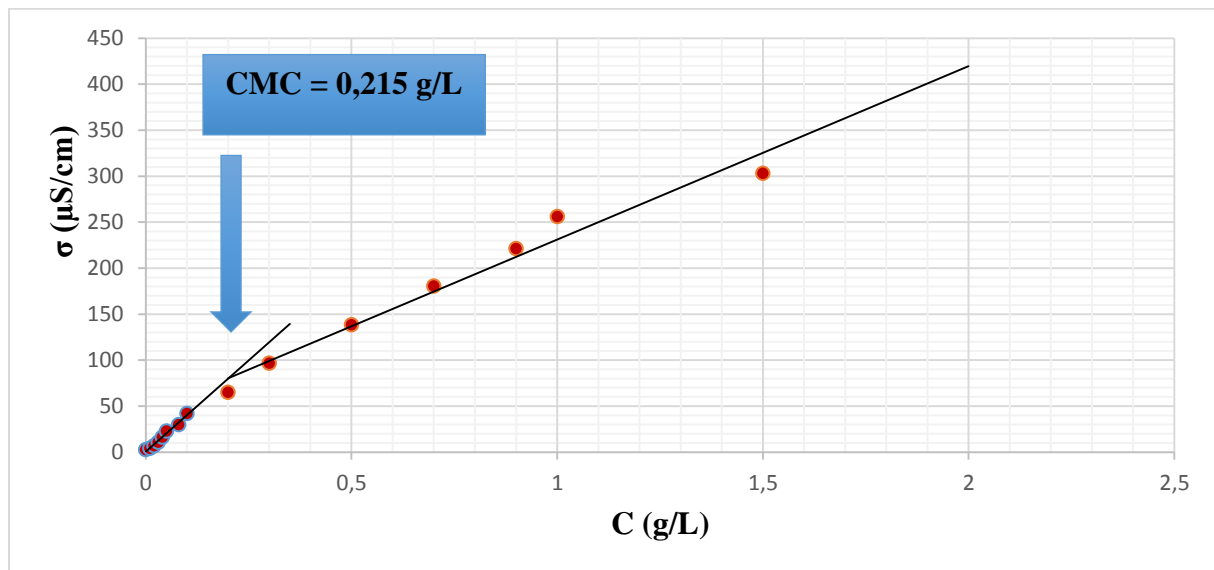


Figure V.6. Variation de la conductivité en fonction de la concentration du DBS

✓ **Interprétation**

D'après les courbes de variation de la conductivité des solutions de surfactants ioniques obtenues, on voit que la conductivité varie linéairement avec l'augmentation de la concentration en tensioactif jusqu'à une certaine concentration où la pente de la courbe change. Le point où les deux allures se coupent correspond à la Concentration Micellaire Critique (CMC).

✓ **Discussion des résultats**

La droite au-dessous de la CMC, de pente relativement importante, s'explique par le fait qu'il n'y a pas encore formation de micelles, et les charges provenant des molécules tensioactives totalement dissociées, à l'état de monomères, sont libres de se mouvoir à cause de leur grande mobilité. Le nombre de ces charges libres augmentent avec l'augmentation de la concentration du tensioactif ce qui explique la variation linéaire de la conductivité avec l'ajout la solution de surfactant.

L'autre droite au-dessus de la CMC présente une pente plus faible que celle de la précédente ; cela s'explique par la formation de micelles. En effet, ces dernières ont des charges (têtes ionisées) réparties sur la surface micellaire, neutralisés par les contre-ions qui se trouvent en solution, ce qui participe à la stabilité de la micelle et diminuent la mobilité des monomères chargés.

C. Mesure de la concentration micellaire critique par Turbidité

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matières qui le troublent, ces matières se présentent soit sous une forme dissoute, soit sous la forme de particules en suspension.

La détermination de la concentration micellaire critique (CMC) se fait par la mesure de la turbidité de la solution aqueuse au fur et à mesure de l'ajout de la solution concentrée en tensioactifs anioniques étudiés.

✓ Appareillage

Pour la mesure de la turbidité, nous utilisons un turbidimètre de marque WTW modèle Turb 555.

Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident.

La turbidité est exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Units).

✓ Mode Opérateur

- On étalonne l'appareil en suivant les étapes décrites dans le mode d'emploi,
- On remplit la cuve d'environ 20 ml d'eau distillée,
- On lui ajoute un certain volume de la solution concentrée en tensioactifs anioniques à tester,
- On bouche la cuve et on agite plusieurs fois pour assurer une meilleure homogénéisation de l'échantillon,
- On s'assure que l'extérieur de la cuve est propre, sec et exempt d'empreinte digitale,
- On insère la cuve dans le puits de cuve du turbidimètre,
- On prend les valeurs de la turbidité mesurée en NTU, pour chaque volume ajouté.

✓ Résultats

A partir des valeurs trouvées, nous représentons graphiquement la variation de la turbidité en fonction de la concentration des tensioactifs.

- **SDS (Dodécylsulfate de sodium)**

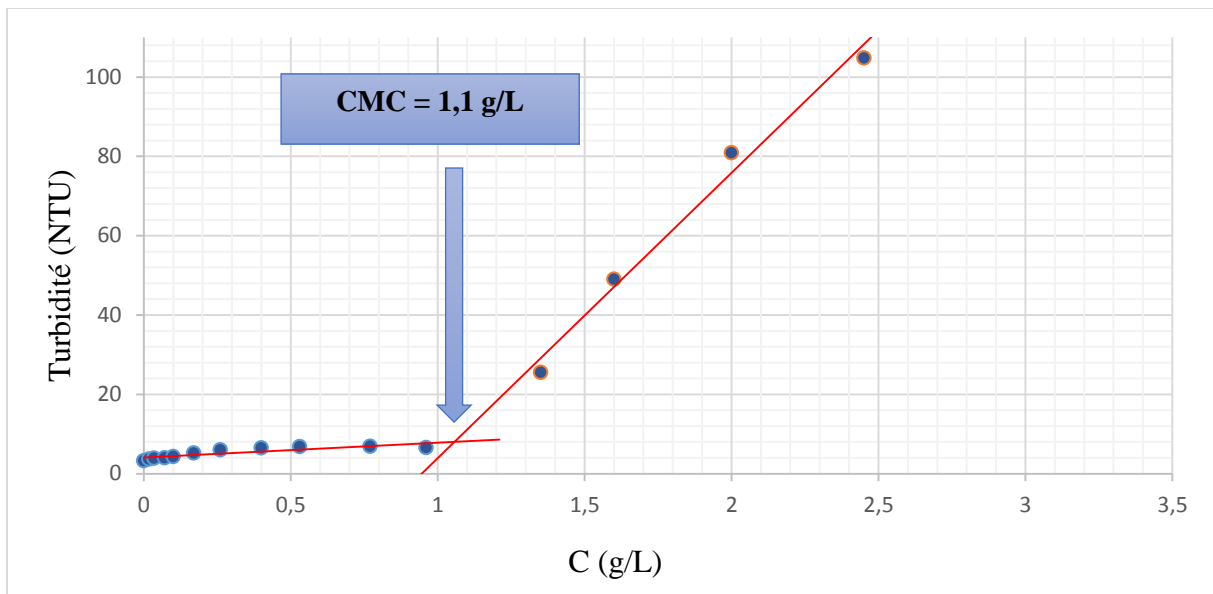


Figure V.7. Variation de la turbidité en fonction de la concentration du SDS

- **Dodécylbenzenesulfonate de sodium (Maranilpaste A 55)**

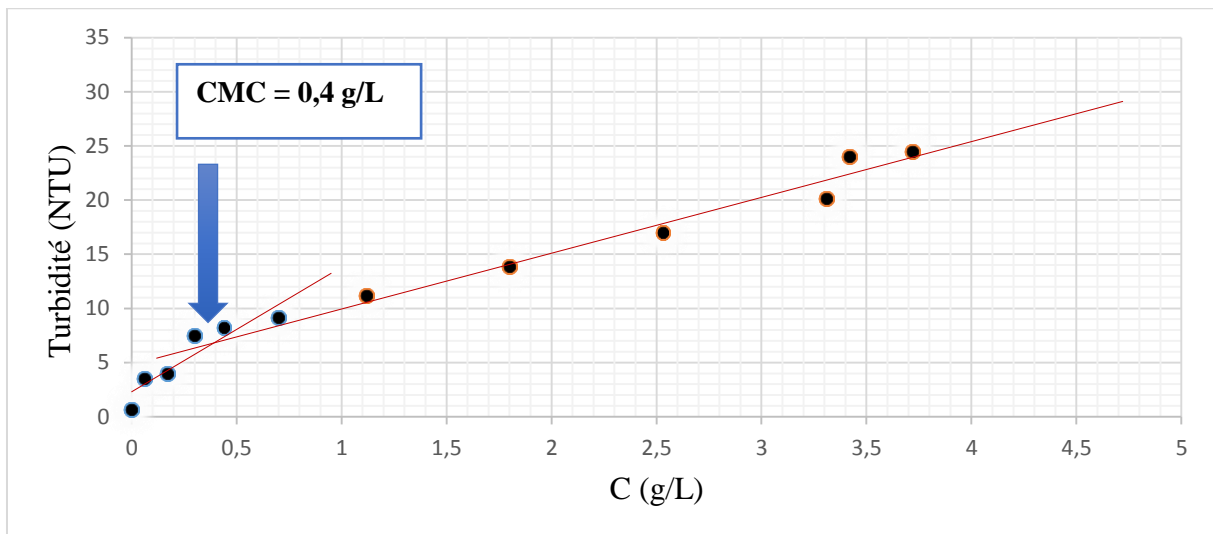


Figure V.8. Variation de la turbidité en fonction de la concentration du DBS

✓ Interprétation

A partir des allures de graphes obtenus, nous remarquons qu'aux faibles concentrations de tensioactifs ajoutées, la variation de la turbidité reste presque constante (faible variation) jusqu'à une certaine concentration représentant la CMC et au-delà de laquelle il se produit une augmentation brusque de la turbidité.

La CMC est repérée à l'intersection des deux droites réalisées à partir des valeurs expérimentales.

✓ Discussion des résultats

Au-dessous de la CMC, les tensioactifs sont en faibles concentrations dans l'eau et sont à l'état de monomères, la lumière diffusée par le turbidimètre n'est donc pas réfléchiée par les molécules tensioactives. C'est pour cette raison que nous obtenons des valeurs presque constantes de la turbidité.

Par contre, l'augmentation brusque de la turbidité est attribuée au fait qu'au-dessus de la CMC, il y a formation de micelles au sein de la solution. La forme géométrique des micelles va favoriser la diffusion de la lumière à partir du turbidimètre (la lumière est réfléchiée dans toute les directions).

✓ Discussion des valeurs expérimentales de la CMC trouvées

Tableau V.3. Valeurs expérimentales de la CMC des deux tensioactifs analysés obtenues par les différentes méthodes réalisées, et les valeurs théoriques correspondantes

Tensioactifs	SDS			DBS		
	Tensiométrie	Conductivité	Turbidité	Tensiométrie	Conductivité	Turbidité
CMC expérimentale (g/L)	0,4	0,715	1,1	0,235	0,215	0,4
CMC théorique (g/L)	2,3072 ^[12]			1,749 ^[12]		

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif, elle dépend d'un bon nombre de facteurs dont la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire). Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone). Ceci est observé dans le cas des deux tensioactifs anioniques étudiés : la CMC du DBS (dodécylbenzènesulfonate de sodium) est inférieure à celle du SDS (dodécylsulfate de sodium) du fait que leur nature chimique diffère.

En observant aussi les valeurs expérimentales de la CMC obtenues par les différentes méthodes de mesure à savoir la tensiométrie, la conductivité et la turbidité, on remarque que les valeurs se rapprochent globalement, et la petite différence peut être attribuée aux erreurs de manipulations.

A partir des différents résultats obtenus expérimentalement, on constate qu'il y a un grand écart par rapport à ceux trouvés dans la littérature, ceci est dû principalement au vieillissement et à l'ancienneté des produits testés ce qui induit la présence de micro-organismes qui peuvent modifier de manière significative leurs caractéristiques physico-chimiques.

De plus, il est à noter que le DBS est un produit industriel à 55% pouvant comporter des impuretés et sujet à des contaminations bactériennes du fait qu'il est dilué dans l'eau et sa durée de péremption est déjà écoulée.

V.2.2. Pouvoir moussant

Afin de comparer la capacité des différentes solutions de tensioactifs à former des mousses, un test du pouvoir moussant est réalisé par la méthode statique de «Ross-Miles» qui est une méthode normalisée par AFNOR T 73 404 ^[40].

✓ Principe

La méthode de «Ross-Miles» consiste à faire chuter d'une hauteur de 450 mm une quantité de 500 mL d'une solution d'un agent de surface dans un réservoir contenant la même solution afin d'évaluer la capacité du tensioactif en solution à mousser, et ceci à partir de la hauteur ou le volume de la mousse générée et sa stabilité dans le temps.

La Figure V.9, montre les différentes étapes de la méthode et le montage réalisé dans le cadre de cette étude.

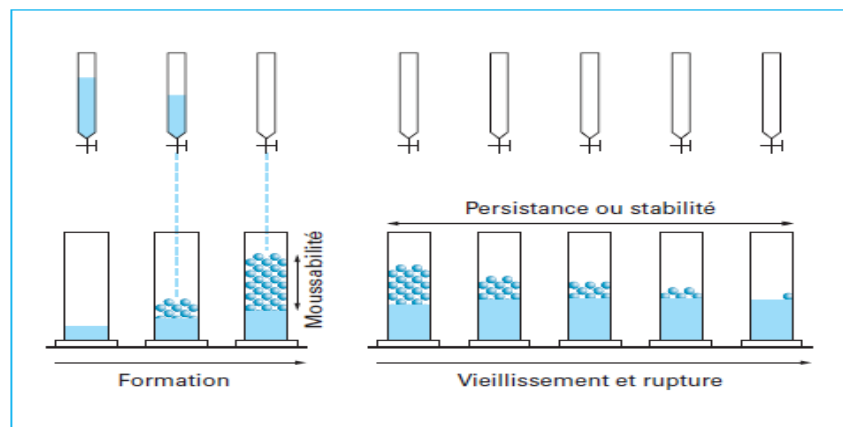


Figure.V.9.Test de Ross-Miles ^[31]

✓ Mode opératoire

- On prépare deux solutions de concentration 2g/L, 4g/L, de tensioactifs anioniques dodécylsulfate de sodium et dodécylbenzènesulfonate de sodium respectivement, ainsi qu'une autre solution contenant un mélange des deux tensioactifs avec une concentration de 1g/L de SDS et 2g/L de DBS, sachant que ce dernier (Maranilpaste A 55) ne contient que 55% de dodécylbenzènesulfonate de sodium
- On chauffe les solutions préparées jusqu'à une température d'environ 70°C.
- On remplit l'ampoule à décanter avec 500mL de la solution préparée, ainsi qu'une éprouvette avec 50 ml de la même solution.

Chapitre V. Partie expérimentale

- Nous versons la solution à partir d'une ampoule à décanter. L'embout de l'ampoule est placé à 45cm au-dessus de la surface de la même solution (50mL) contenue dans un cylindre gradué de 1L de capacité, placé en dessous de l'ampoule à décanter. Lorsque toute la solution de l'ampoule à décanter est transférée dans la burette, on procède aux mesures des hauteurs de mousse formée.
- On mesure cette hauteur de mousse à l'aide d'une règle entre le sommet et le bas de la mousse générée.
- On détermine la stabilité de la mousse en fonction du temps par mesure de la hauteur de mousse 1 minute, 3 minutes et 5 minutes après l'addition des 500 mL de solution.

A partir des résultats obtenus, on calcule la stabilité de la mousse (SM) comme suit : ^[41]

$$SM = \frac{\text{Volume de la mousse après un temps "t"}}{\text{Volume de mousse initiale}} * 100 \quad (\text{V.3})$$

✓ Résultats

Les figures (V.10 et V.11) présentent respectivement la variation du volume de la mousse et sa stabilité au cours du temps.

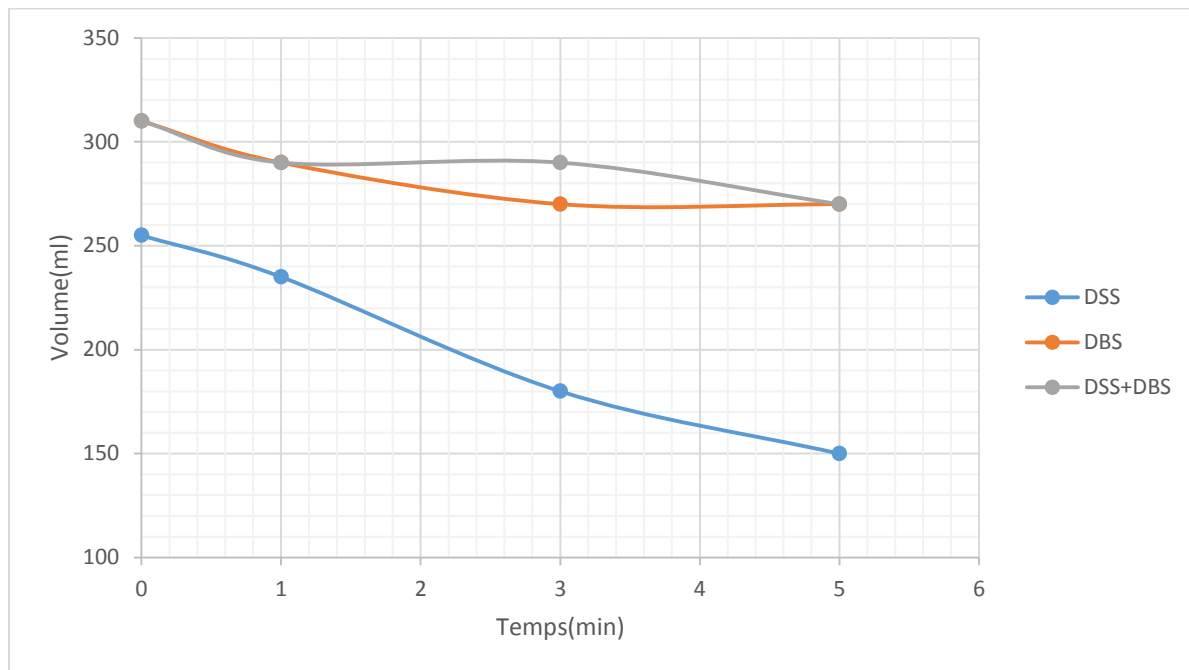


Figure V.10. Variation du volume de la mousse en fonction du temps

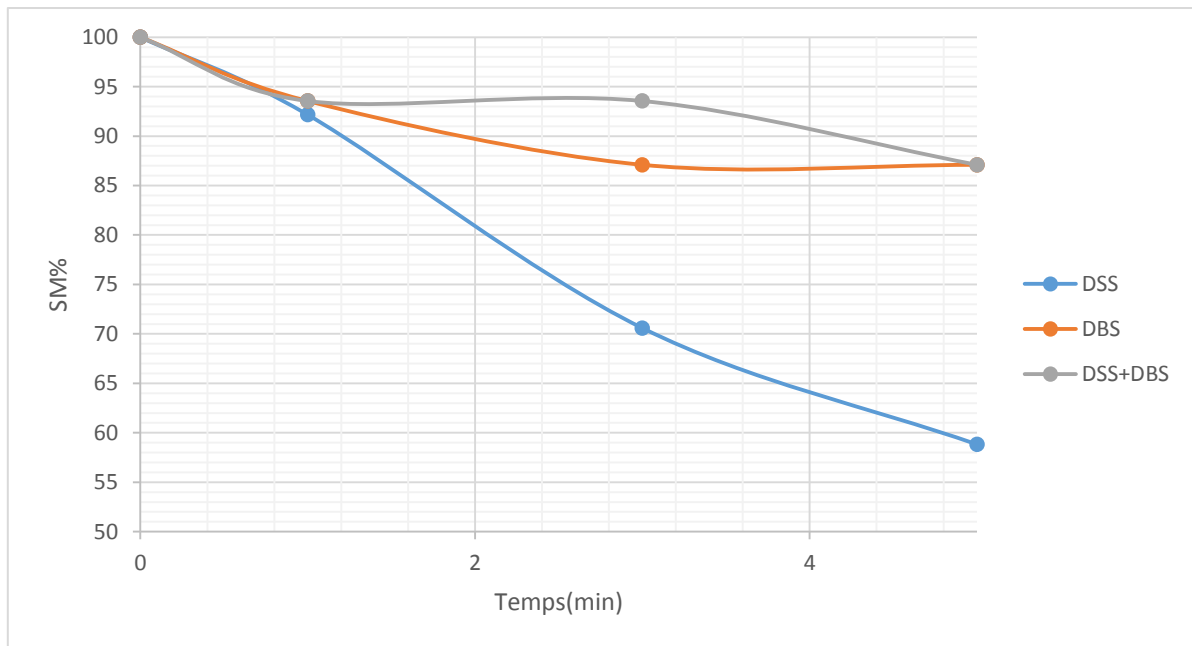


Figure V.11. Variation de la stabilité de la mousse en fonction du temps

✓ **Interprétation**

A partir des résultats obtenus, on remarque que le volume de la mousse varie en fonction du temps pour les deux tensioactifs étudiés ainsi que pour le mélange.

Cependant, en comparant les trois solutions testées, on constate que le DBS et le mélange des deux tensioactifs ont un pouvoir moussant plus important que celui du SDS car ils forment un volume de mousse plus élevé que ce dernier. On remarque aussi que le DBS présente une grande stabilité au cours du temps par rapport au SDS.

✓ **Discussion des résultats**

La moussabilité est en général directement associée à la capacité du tensioactif à réduire la tension superficielle, étant donné que c'est la tension qui garantit l'élasticité nécessaire aux premiers instants de la vie d'une mousse.

D'autre part, d'un point de vue pratique, il faut que la mousse persiste un minimum de temps, et donc qu'elle possède une certaine stabilité. Cela est lié aux phénomènes mis en jeu lors du mûrissement de la mousse, qui dépendent essentiellement de la présence de surfactif adsorbé et en particulier d'une forte cohésion intermoléculaire dans la couche interfaciale pour garantir une répulsion effective, un drainage lent et une barrière à la diffusion entre les bulles.

Les surfactifs ioniques sont donc de bons agents moussants car ils sont susceptibles de favoriser la répulsion électrostatique qui joue un rôle important pour stabiliser les films minces.

Quand le film s'amincit sous l'effet du drainage, les interfaces se rapprochent et les couches adsorbées peuvent interagir de façon répulsive. Cette répulsion tend à retarder le

rapprochement des interfaces et donc le drainage du film. C'est pour cela qu'ils sont particulièrement efficaces pour produire des mousses stables.

V.2.3. Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant exprime la capacité d'une solution contenant un tensioactif à s'étaler facilement sur une surface solide. (Posart et al, 1983).

Cette propriété peut être déterminée par mesure de l'angle de contact d'une goutte du liquide contenant le tensioactif, déposée sur la surface du solide.

✓ Mode opératoire

- On prépare trois solutions de concentrations 2g/L, 4g/L de tensioactifs anioniques dodécylsulfate de sodium (SDS) et dodécylbenzène sulfonate de sodium (DBS) respectivement, et un mélange des deux contenant 1g/L de SDS et 2g/L de DBS.
- A l'aide d'un compte-goutte, on dépose une goutte de chaque solution préparée sur les différentes surfaces : Acier, Aluminium, plastique, verre, Cuivre, Téflon...qui devront être bien nettoyées des salissures, ainsi que sur des pastilles solides réalisées avec de l'oxyde de zinc (ZnO) et du carbonate de calcium (CaCO₃).
- On prend des photographies des gouttes déposées sur ces supports à l'aide d'un appareil photo numérique en vue de faire des mesures de l'angle de mouillage.
- A l'aide d'un logiciel « ISCapture», on détermine l'angle entre la goutte et la surface. (Figure V.12)

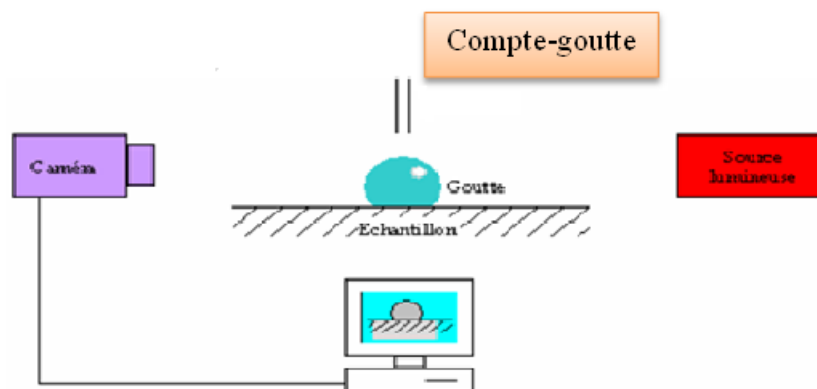


Figure V.12 - Méthode de mesure l'angle de contact ^[42]

Chapitre V. Partie expérimentale

✓ Résultats

Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés dans le tableau V.3 suivant ;

Tableau V.4. Angles de contact des gouttes de solution de tensioactifs anioniques déposées sur les différentes surfaces

Surfaces	Eau Distillée	DSS	DBS	DSS+DBS
Aluminium	56,05°	43,55°	45,44°	43,39°
Verre	54,85°	43,58°	38,05°	36,84°
Cuivre	55,04°	50,9°	49,76°	0°
Zinc	67,99°	60°	58,41°	37,88°
Plastique	62,82°	45,62°	35,8°	25,83°
Acier	44,81°	31,41°	42,41	41,14°
Bois	78,45°	0°	0°	0°
Téflon	59,16°	43,33°	35,84°	32,79°
Pastille de ZnO	67,6°	0°	0°	0°
Pastille de CaCO₃	0°	0°	0°	0°

✓ Interprétation

A partir de ces résultats, on constate que :

- L'eau s'étale plus facilement sur l'acier et le verre que sur les autres types de surfaces (métal, plastique, téflon).
- Les solutions de tensioactifs nous donnent des angles de contact inférieurs à ceux obtenus avec l'eau pour les différentes surfaces utilisées, ce qui indique que les tensioactifs anioniques étudiés sont de bons agents mouillants.
- Pour la surface en bois, l'eau nous donne en première vue une goutte sphérique qui tend à s'étaler juste après quelques secondes. Par contre, les solutions de tensioactifs anioniques s'étalent complètement et directement après le dépôt de la goutte. Il faut noter que le bois est poreux et facilite l'absorption de liquide par capillarité.

- L'utilisation des pastilles solides (du ZnO et du CaCO₃) provoque aussi un étalement rapide et total des gouttes des solutions testées, puisque ce sont des poudres et absorbent également le liquide.

✓ Discussion des résultats

La mouillabilité représente l'importance de l'étalement d'une goutte d'eau ou d'un autre liquide sur une surface donnée : la goutte d'eau va conserver une forme globalement sphérique sur une surface hydrophobe (la surface de contact entre l'eau et le matériau est faible) et va s'étaler et s'aplatir sur une surface hydrophile (la surface de contact entre l'eau et le matériau est élevée).

- Pour un angle de contact $\geq 90^\circ$: la surface est dite hydrophobe ou super-hydrophobe quand l'angle dépasse 150° et le liquide ne mouille pas le solide.
- Pour un angle de contact $\leq 90^\circ$: la surface est dite moyennement hydrophobe et hydrophile et le liquide mouille imparfaitement (partiellement) le solide.
- Pour un angle de contact $\leq 10^\circ$: la surface est dite hydrophile et le liquide mouille parfaitement le solide.

Une surface "hydrophobe" est une surface qui craint l'eau, les molécules d'eau vont être repoussées par la surface. Lorsqu'on pose une goutte d'eau dessus, elle ne s'étale pas, mais au contraire, reste bien ramassée sur elle-même. Moins la goutte s'étale, plus la surface est hydrophobe. C'est le cas du plastique, du métal et du téflon utilisés dans nos expériences.

Par contre, une surface "hydrophile" est une surface qui aime l'eau, les molécules d'eau sont attirées par la surface. La goutte d'eau posée dessus va s'étaler, et plus la goutte s'étale, plus la surface est hydrophile. C'est le cas du verre.

L'introduction des tensioactifs anioniques permet un meilleur étalement du liquide sur le solide et cela en réduisant la tension superficielle solide-liquide, conduit ainsi à la diminution de l'angle de contact entre les deux phases.

V.2.4. Pouvoir émulsionnant

Le pouvoir émulsionnant est la capacité d'un agent de surface (émulsifiant) à stabiliser une émulsion de deux liquides non miscibles, en diminuant la tension superficielle entre les deux liquides et en facilitant la dispersion de l'un des liquides dans l'autre sous forme de petites gouttelettes.

✓ Appareillage

Afin de déterminer le pouvoir émulsionnant des tensioactifs anioniques étudiés, on utilise un turbidimètre (Turb 555 WTW). Une turbidité élevée indique la présence de petites gouttelettes bien dispersées dans la phase continue et donc un bon pouvoir émulsionnant.

✓ Mode opératoire

- On prépare trois solutions de concentrations 2g/L, 4g/L de tensioactifs anioniques dodécylsulfate de sodium (SDS) et dodécylbenzènesulfonate de sodium (DBS) respectivement, et un mélange des deux contenant 1g/L de SDS et 2g/L de DBS.
- On étalonne l'appareil (Turb 555 WTW) en respectant les étapes contenues dans le mode d'emploi,
- On remplit la cuve d'environ 20 ml de l'échantillon de la solution préparée en ajoutant 10 gouttes d'huile végétale (0,2g environ d'huile végétale),^[43]
- On bouche la cuve et on agite manuellement de manière reproductible en décrivant un angle de 180° pendant 30 secondes,^[43]
- On s'assure que l'extérieur de la cuve est propre, sec et exempt d'empreinte digitale et on insère la cuve dans le puits de cuve du turbidimètre,
- On note la valeur mesurée de la turbidité en NTU après 1, 3, 5 min.

✓ Résultats

La figure V.13. Présente la variation de la turbidité en fonction du temps

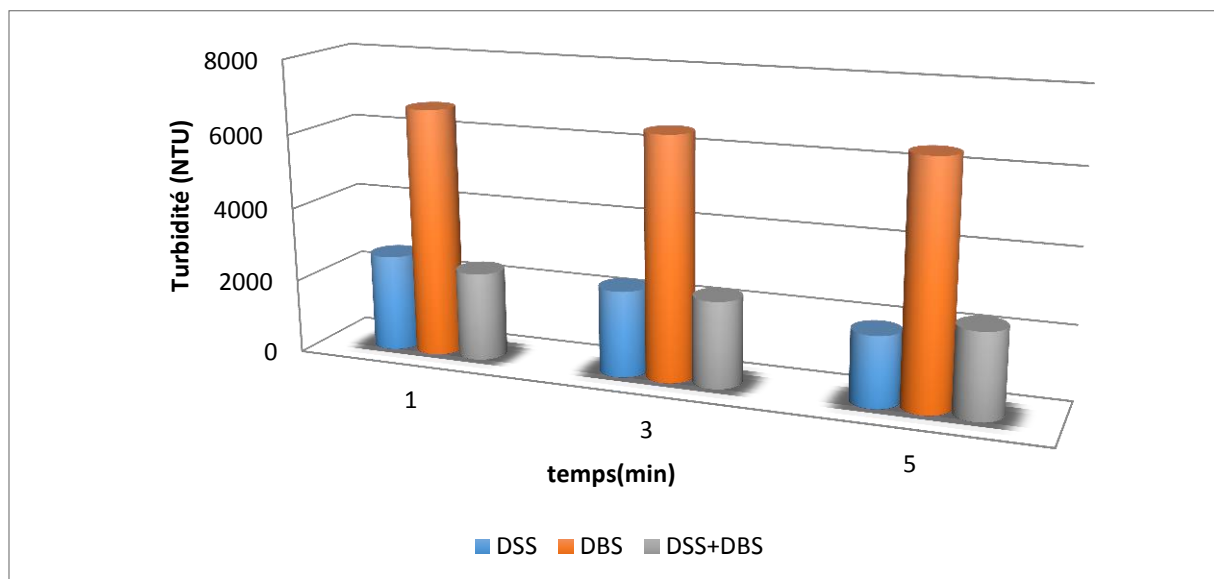


Figure.V.13.Mesure de turbidité pour émulsions (Huile/Eau)

✓ **Interprétation**

A partir des résultats trouvés, on remarque que le DBS présente le meilleur agent émulsifiant ayant un bon pouvoir émulsionnant et une bonne stabilité dans le temps puisque les valeurs de la turbidité obtenues sont élevées et restent presque constante au cours du temps.

Pour le SDS et le mélange des deux tensioactifs, on a enregistré des valeurs assez grandes de turbidité mais inférieures à celles enregistrées dans le cas du DBS.

La turbidité du mélange des deux agents de surface est stable dans le temps, mais celle du SDS diminue légèrement au bout de 5min.

✓ **Discussion des résultats**

La stabilité de l'émulsion huile/eau est assurée par la présence des tensioactifs. Ces derniers ont la capacité à se placer préférentiellement entre l'huile et l'eau (interface eau-huile), en formant des micelles de manière à ce que la partie hydrophile soit orientée vers l'eau et la partie hydrophobe dirigée vers la goutte d'huile.

En réalité, ce phénomène permet aux émulsifiants (agents de surface) de générer des interactions répulsives entre les gouttes d'huile dispersées dans l'eau, ce qui empêche leurs recombinaisons et donc un retour à l'état bi-phasique. En effet, puisque les tensioactifs utilisés sont anioniques et comportent une tête hydrophile chargée électriquement, la stabilisation des gouttes se fera donc par répulsion électrostatique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les tensioactifs sont des molécules d'intérêt dont le squelette amphiphile laisse apparaître des propriétés de surface spécifiques. Cette particularité structurale autorise leur usage pour la formulation de produits de consommation courante tels que les détergents et les cosmétiques, mais également dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, la métallurgie, ou encore les peintures.

Les tensioactifs anioniques restent en volume une des classes de tensioactifs la plus répandues dans le marché mondiale, avec de nombreuses applications industrielles et institutionnelles. L'étude de leurs propriétés physico-chimiques, principalement la concentration micellaire critique (CMC), le pouvoir mouillant et le pouvoir moussant, a été l'objet de cette étude qui a abouti à un certain nombre de résultats et de constatations.

La première partie de notre travail a été consacré à l'étude bibliographique de différentes classes de tensioactifs (anioniques, cationiques, amphotère, et non-ioniques) en générale. Cette étude est basée sur la structure moléculaire de chaque classe, les méthodes d'obtention des agents de surface, ainsi que les différents domaines d'applications pour les quatre classes de tensioactifs.

La deuxième partie a traité des généralités sur les tensioactifs anioniques, qui sont la classe visée par notre étude, en passant en revue ces différentes classes et en précisant domaines d'application.

Dans le troisième chapitre, nous avons exposé deux grandes parties :

- Les différentes propriétés physico-chimiques des tensioactifs tels que l'adsorption de ces derniers et leurs comportements aux interfaces (gaz-liquide), la micellisation des tensioactifs dans les solutions aqueuses ainsi que leur tension superficielle et concentration micellaire critique.
- Les différentes propriétés fonctionnelles des tensioactifs comme le pouvoir moussant, détergent, émulsionnant, mouillant, etc.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des mousses qui représentent l'une des propriétés saillantes des tensioactifs, et donc à l'étude des bulles et des films les constituants. Dans cette partie, nous avons vérifié quelques lois de Plateau régissant les films de savon et tenté une incursion dans la résolution, de manière analogique, du problème de Steiner qui consiste à trouver le plus court chemin reliant différents points.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur l'évaluation des pouvoirs moussant, mouillant, émulsionnant, la concentration micellaire critique des tensioactifs anioniques disponibles dans notre laboratoire qui sont le dodécylsulfate de sodium et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (Maranilpaste A 55).

Conclusion générale

- Le pouvoir mouillant :

La mouillabilité représente l'importance de l'étalement d'une goutte d'eau ou d'un autre liquide sur une surface donnée, elle dépend de la nature et la composition du liquide ainsi que la surface solide mouillée qu'elle soit hydrophobe ou hydrophile.

L'introduction des tensioactifs anioniques permet un meilleur étalement du liquide sur le solide et cela en réduisant la tension superficielle solide-liquide, et ~~conduit ainsi à la diminution de~~ l'angle de contact entre les deux phases.

- Pouvoir moussant :

Les résultats expérimentaux montrent que les tensioactifs anioniques ont un bon pouvoir moussant avec une stabilité de la mousse remarquable au cours de temps. Le DBS a un meilleur pouvoir moussant que le dodécylbenzène sulfate de sodium.

- Pouvoir émulsionnant :

Les tensioactifs anioniques en se plaçant dans les interfaces huile-eau jouent un rôle important dans la stabilité des émulsions au cours du temps.

Les résultats de nos mesures montrent que le DBS a un meilleur pouvoir émulsionnant que le SDS et également une meilleure stabilité de l'émulsion formée.

- Concentration micellaire critique :

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi trois méthodes simples et rapides pour la détermination de la CMC des tensioactifs étudiés, et qui font appel à des mesures de turbidité, de conductivité et de tension superficielle.

Les valeurs trouvées par les différentes méthodes se rapprochent globalement, mais restent loin des valeurs théoriques de la CMC des deux tensioactifs.

Les écarts observés sont dus :

- Aux erreurs commises lors des manipulations.
- A la qualité des produits testés qui sont anciens et ont pu subir des réactions d'oxydation ou des contaminations bactériennes qui peuvent dégrader les composants et modifier de manière significative leurs caractéristiques physico-chimiques.
- L'un des tensioactifs anioniques testés est un produit commercial livré sous forme semi solide (50% de matière active), le reste étant de l'eau qui peut favoriser les contaminations par les micro-organismes.

Conclusion générale

- La présence d'impuretés sur les surfaces mouillées (même en très petites quantités) affecte de manière significative les valeurs d'angles de contact des tensioactifs testés.
- La dureté de l'eau (présence des ions Ca^{+2} et Mg^{+2}) influe aussi sur les caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs testés et plus particulièrement dans cas de pouvoir moussant.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] **M. Rosen.** « *Surfactants and Interfacial Phenomena* », 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [2] Dossier Tensio-actifs, Information Chimie, 1993, 347, 67
- [3] **L.M. Hjelmeland, A. Chrambach.** *Methods Enzymol*, 1984, 104, 305-318.
- [4] **Jakobi, G.; Lohr, A.; Schwuger, M.J.; Jung, D.; Fischer, W.K.; Gerike, P.; Kunstler, K.**(1985) Detergents. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, completely Revised edition)*, p.315-448. W. Gerhartz, Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [5] **Mikael Agach.** Synthèse et étude des propriétés structurales, physicochimiques et fonctionnelles d'oligoesters tensioactifs branchés à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol. Thèse pour obtenir le grade docteur de l'université de Lille 1, 2012.
- [6] **Virginie NETO.** Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire. Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges, 2007.
- [7] **Frédéric Hébert.** Département de physique UNS Nice. [En ligne] <http://physique.unice.fr>.
- [8] **ADME.** Tensioactifs et oléagineux, Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen. 2011.
- [9] **A.M. Schwartz – J.M. Perry.** Chimie et technologie des agents tensioactifs. Dunod, Paris 1955.
- [10] **Jean-Louis. SALAGER.** TENSIOACTIFS types et usages. Universidad de los andres, laboratoire de formulation, interfaces rhéologie et procédés. Mérida-Venezuela: FIRP, 2002.
- [11] **Richard J. Farn.** Chemistry and Technology of Surfactants. Blackwell Publishing Ltd, 2006.
- [12] **Tharwat F.Tadros.** Applied Surfactants: Principles and Applications. Weinheim (United Kingdom): WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [13] **Uri. Zoller.** HandBook of detergents, Part E. New York. BASEL: Marcel DEKKER, 1999.
- [14] **M.Vidal, F.Rivoal.** Les cosmétiques ou produits d'hygiène corporelle. [En ligne] http://bordeaux.udppc.asso.fr/telechargement/olympiades-chimie/les_cosmetiques.pdf.
- [15] **Ahmed Hadj Mohammed.** Etude des propriétés thermodynamiques d'un surfactant, Master en chimie, option chimie Macromoléculaire. Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen, 2013.

Références bibliographiques

- [16] **Mohammed. NAOUS.** Effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés physico-chimiques d'un système tensioactif mixte cationique /non ionique, thèse de Magister. Université d'Oran, 2010.
- [17] **Jesus, N.D.Lindemberg de.** Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxylés en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques, Thèse de doctorat. Toulouse : I.N.P, 2005.
- [18] **W. C. Griffin.** Society of cosmetic chemists, 1(5):311-326, 1949.
- [19] Le système HLB d'Atlas - guide pour la sélection rapide des émulsifiants. Atlas Chemical Industrie, Inc., 1996.
- [20] **M. Bergström.** « Synergistic effects in mixtures of an anionic and a cationic surfactant », *Langmuir*, vol.17, n° 4, p. 993-998, 2001.
- [21] **M. Bergström, P. Jonsson, M. Persson, et J. C. Eriksson.** « A model –independent valuation of experimental data, and comparison with theory, of synergistic effects in mixtures of an ionic and anionic surfactant », *Langmuir*, vol. 19, no 26, p. 10719-10725, 2003.
- [22] **S. Yamaguchi.** « Solubilization by different-sized surfactant mixtures », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 286, n° 1, p. 355-359, 2005.
- [23] **P. D. T. Huibers et D. O. Shah.** « Evidence for Synergism in Nonionic Surfactant Mixtures: Enhancement of Solubilization in Water-in-Oil Microemulsions », *Langmuir*, vol. 13, n° 21, p. 5762-5765, 1997.
- [24] **W. C. Griffin.** « Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants », *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 5, n° 4, p. 249-256, 1954.
- [25] **Louis Ho tan Tai.** Détergents et produits de soin corporels. Paris : DUNOD, 1999.
- [26] **V.BERGERON.** Antimousse et agents démoussants: Mécanisme d'action. j2205. Technique de l'ingénieur, 2003.
- [27] **V. Nardello-Rataj, L.HO TAN TAI.** Formulation des détergents - produits d'entretien des articles textiles. j2280. Technique de l'ingénieur, 10/03/2006.
- [28] **Isma. BOZETINE Née Belkhodja.** Optimisation de la formulation d'une lessive liquide à base d'alkylpolyglucosides, Thèse de Magister. Alger: ENP, 2005.
- [29] **Chantal. LARPENT.** Tensioactifs. K342. Technique de l'ingénieur, 10 juin 1995.
- [30] **WEAIRE (D.) et HUTZLER (S.).** The Physics of Foams. Clarendon Press, Oxford (1999).
- [31] **L.CHOPLIN, J.L.SALAGER.** Mousse : Formation, formulation et propriétés. Technique de l'ingénieur, 10 mars 2008.

Références bibliographiques

- [32] **A.L.FAMEAU, A.SAINT-JALMES, F.COUSIN et J.P.DOULIEZ.** Acides gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales. En 156. Technique de l'ingénieur, 2012.
- [33] **QUEFFELEC Ewen, BARBIN Alexandre, POUSSIER Quentin,** Professeur encadrant ; **M. MICHEL.** Les couleurs éclatantes, Olympiades de Physique-France / XXème édition, pdf, Année 2011/2012.
- [34] Travaux Personnels Encadrés: bulles de savon. 2013/2014 [En ligne] “<https://lesbullesdesavons.jimdo.com/les-bulles-de-savons/>”
- [35] Travaux Personnels Encadrés sur les bulles de savon, publié le 20 mars 2010 par tobilemoine, [En ligne] “<http://tpelabulleparfaite.over-blog.fr>”
- [36] TPE: bulles de savon, Lycée Saint Exupéry de Lyon, 2015. [En ligne] « <http://lesbullesdesavon2015.pagesperso-orange.fr/BullesSavon.html>”
- [37] Conditions de Plateau. [En ligne] “https://fr.wikipedia.org/wiki/Conditions_de_Plateau”
- [38] **Mireille Tabare.** Bulles savantes. [en ligne] « <http://www.enchantedlearning.com/math/geometry/solids/> »
- [39] **Fabrice Planchon,** Professeur, Laboratoire J. A. Dieudonné, Université de Nice Sophia-Antipolis. Images des Mathématiques. [En ligne] « <http://images.math.cnrs.fr/Mathematiques-savonneuses.html> »
- [40] Norme AFNOR NF T 73 404 (Agents de surface - Mesure du pouvoir moussant). Association Française de Normalisation (Paris) 1966.
- [41] **Caroline RONDEL.** Synthèse et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives, Thèse de doctorat. Science des agroressources. Université de Toulouse, 2009.
- [42] **Kendi Badra, Outmoun Fahima.** Caractérisation physico-chimique de différentes classes de tensioactifs, Projet de fin d'études. Alger: ENP, 2015.
- [43] **Simion. Al.** Liquid detergent composition containing alkylbenzenesulfonate, alkyl ethanolether sulfate, alkanolamide foam booster and magnesium and triethanolammonium ions. Golgate-Palmolive company. USPatent N° 4923635, 08 Mai 1990.

Annexes

Annexes

Annexe 01 : Formule proposée par Henkel Cognis (Maranil Paste A 55)

MARANIL® PASTE A 55

Product name

MARANIL® PASTE A 55

Function/substance class

Anionic surfactant

Chemical name

Linear sodium dodecylbenzene sulphonate

INCI name

Sodium dodecylbenzene-sulphonate

International standard: [further information](#)

Quality control data

Anionic surfactant (%)	54 - 56	DIN ISO 2271 mod. / Henkel method Q-C-3602.0
pH value (3 %)	9 - 10	DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-1041.0
Sodium sulphate (%)	max. 1.0	DGF H - III 8 a

Additional product descriptive data

Unsulphated matter (%)	max. 2.0	Henkel method Q-C-1114.2
Sodium chloride (%)	max. 0.3	DGF H - III 9

Form of delivery

Pasty

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36/38

Uses

Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents

Properties/Characteristics/Comments

MARANIL® PASTE A 55 excels by having a good detergent, emulsifying, dispersing, wetting and foaming power. MARANIL® PASTE A 55 is very stable in hard water as well as in slightly acidic and alkaline media. It can be well combined with other nonionic and anionic detergent bases such as the DEHYDOL®, EUMULGIN®, as well as SULFOPON® and TEXAPON® types.

Annexes

Annexe 02 : Dodécylsulfate de sodium

FABRIQUANT	MERCK
Tensioactif anionique	Dodécylsulfate de sodium ou laurylsulfate de sodium
Nom abrégé	SDS ou LSS
Pureté	>>99%
Formule chimique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{ONa}$
Masse molaire (g.mol-1)	288.4
Apparence	Solide (blanc)
CMC (mol dm-3)	$8 * 10^{-3}$
Température de fusion (°C)	205.5
Solubilité dans l'eau (mg/l)	150000 à 20°C

Annexes

Annexe 03 : Mesure du pouvoir moussant

Mesure du pouvoir moussant Norme ISO 696-1968

Norme afnor t73-404

I. Titre

Mesure du pouvoir moussant

II. Objet et domaine d'application

La norme définit une méthode de mesure du pouvoir moussant d'un agent de surface, cette méthode est applicable à tous les agents de surface ; toute fois dans le cas des produits facilement hydrolysable, la mesure du pouvoir moussant de leur solution ne peut pas conduire à des résultats valables ; les produits hydrolysés se rassemblent dans les lames liquide et modifient la stabilité de la mousse

III. Définition

- ✓ Pouvoir moussant : degré d'aptitude à former de la mousse
- ✓ Mousse : ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide et formées par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide

IV. Principe

Mesure du volume de la mousse obtenue après la chute d'une hauteur 450 mm de 500 ml d'une solution d'un agent de surface sur une surface liquide de même solution

V. Appareillage

1- Appareil d'essai

a- Constitution de l'appareil

- Une ampoule à décanter d'un litre de capacité
- Une éprouvette graduée (par une tige d'un litre de capacités cette éprouvette est placée dans un bain d'eau d'un thermostat)
- Un support constitué par une tige verticale suffisamment longue pour permettre la fixation de l'ampoule à décanter et de l'éprouvette graduée
- Un tube de mesure en acier inoxydable et un tube de montage en acier

b- Nettoyage de l'appareil

- La parfaite propreté de l'appareil est essentielle à la bonne réussite de l'essai
- Laisser avant les essais et si possible pendant une nuit toute la verrerie au contact du mélange sulfo-chromique préparé en agitant doucement de l'acide sulfurique (P20=1,83g/mL) dans un volume égale d'une solution saturée de bichromate de potassium. Rincer la verrerie d'abord à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acide, puis avec une petite quantité de solution soumise à l'essai.

Annexes

- Maintenir l'ensemble du tube de montage et du tube de mesure pendant 30 minutes dans les vapeurs du mélange azéotropique éthanol-trichloré-éthylène, puis le rincer avec une petite quantité de la solution soumise à l'essai.
- Entre chaque mesure, pour un même produit, rincer simplement l'appareil avec la solution à étudier. ; si l'on doit enlever la mousse restant dans l'éprouvette de mesure, quel que soit le moyen utilisé pour faire cette opération, le faire suivre d'un rinçage avec la solution soumise à l'essai.

2- Matériel courant de laboratoire

- Eprouvette graduée de 500ml
- Eprouvette graduée ou pipette de 50ml
- Fiole jaugé de 100ml
- Becher

VI. Préparation d'une solution

Préparer une solution à la concentration d'utilisation du produit. L'eau utilisée pour la dilution peut être soit de l'eau distillée, soit de l'eau dure dont la concentration en carbonate de calcium est de 300 parties par million. Préparer la solution par empattage et dissolution dans l'eau, portée préalablement à 50C, le mélange doit être fait très doucement pour éviter la formation de la mousse. Conserver la solution à 50C +2 C, sans agitation, jusqu'au moment d'essai L'âge de la solution, au moment de l'essai, doit être supérieur à 30 minutes mais inférieures à 2 heures

VII. Mode opératoire

1- Montage de l'appareil

L'appareil doit être monté dans ce local de l'abri des courants **I-a-** Régler le thermomètre du bain pour amener la température du bain à 50°C +2°C. **I-b-** Introduire 50mL de la solution préparée comme indiqué ci- dessus dans l'éprouvette en faisant glisser le liquide le long des parois afin qu'aucune mousse ne se forme à la surface. **I-C-** Placer l'éprouvette dans le bain d'eau et le fixer à l'aide de son support à coquille **I-d-** Fixer l'ampoule à décanter munie de son tube de mesure. Régler son support afin que les axes de l'éprouvette et du tube de mesure coïncident et que l'extrémité inférieure du tube de mesure soit à 450 mL au-dessus du niveau des 50 mL de la solution versée dans l'éprouvette graduée.

2- Remplissage de l'appareil

2-a- En vue de la première mesure, introduire une partie de la solution d'essai dans l'ampoule à décanter jusqu'au trait de 150mL. Dans ce but, plonger la partie inférieure du tube de mesure dans une partie de la solution d'essai maintenue à 50C +2 C, et contenue dans un petit bêcher, et aspirer le liquide à l'aide d'un système approprié adapté à la partie supérieure de l'ampoule à décanter. Le petit bêcher est maintenu sous l'ampoule jusqu'au moment de la mesure. Pour compléter le remplissage, verser dans l'ampoule à décanter, doucement, afin d'éviter la formation de la mousse, 500mL de la solution à d'essai maintenue à 50°C +2°C. (à

Annexes

l'aide de l'éprouvette graduée de 500 mL). Le remplissage peut être réalisé en utilisant un entonnoir spécial appuyé sur la paroi intérieur de l'ampoule à décanter.

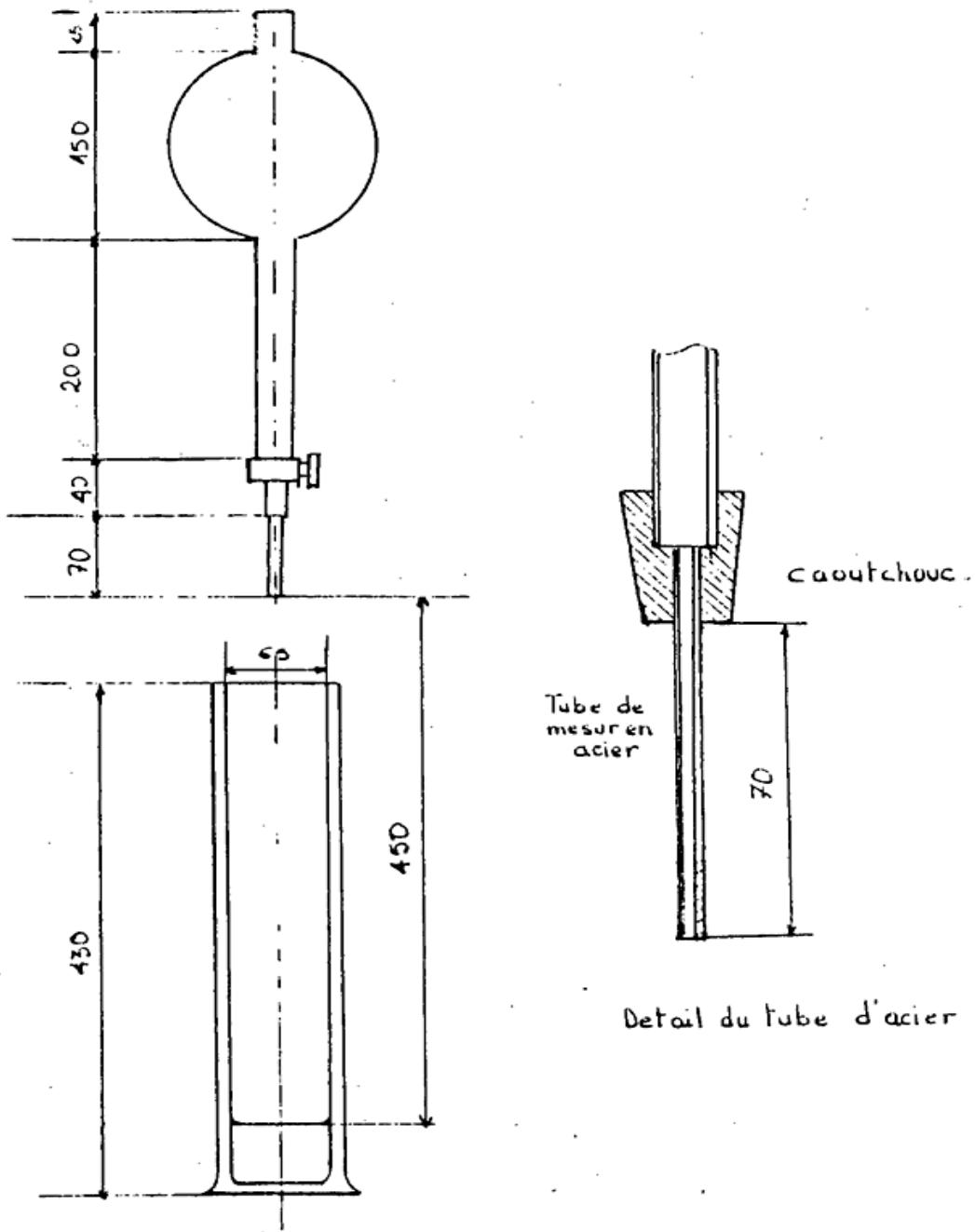
2-b- pour les mesure suivantes, vider l'ampoule à décanter jusqu'à une hauteur de 1 à 2 cm au-dessus du robinet. Placer le petit bêche rempli de solution d'essai maintenu à $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sous l'ampoule comme précédemment.

2-c- laissé couler la solution en une seule fois jusqu'à ce que le niveau arrive au trait 150 mm. Noter le temps d'écoulement (tout mesure dont le temps d'écoulement s'écarte de plus de 5% de la moyenne arithmétique des temps d'écoulement relevés doit être annulée)

Mesurer exactement le volume de mousse et uniquement de mousse, 30 seconde, 3min, 5, après arrêt de l'écoulement. Si le niveau supérieur de la mousse présente une dépression au centre, prendre la moyenne arithmétique entre le centre et les bords. Répéter la mesure dix fois en préparant chaque fois une nouvelle solution, prendre la moyenne arithmétique

Annexes

Montage expérimentale Ross-miles



Montage expérimentale Ross-miles

Annexes
