

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Département Génie Chimique

Projet de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème :

Caractérisation physico-chimique de différentes classes de tensioactifs

Etudié par : KENDI Badra

OUTMOUNE Fahima

Soutenu le 15 juin 2015 devant le jury composé de:

Présidente : M^{me} F. KIES, MCB (ENP)

Examineurs : M^{me} A. MEFTI, MCA (ENP)

M^r A. SELATNIA, Professeur (ENP)

Rapporteurs : M^r T. AHMED ZAID, Professeur (ENP)

M^{me} S. HADDOUM, MAA (ENP)

Ecole National Polytechnique 10, Avenue Hassen Badi 16200 Alger

Promotion : 2015

REMERCIEMENTS

Notre reconnaissance éternelle et nos vifs remerciements vont à « Allah » qui nous a ouvert les portes de savoir, nous a donné la santé, la volonté pour accomplir ce mémoire.

A l'issue de la rédaction de ce mémoire, nous sommes convaincues qu'un mémoire de fin d'études est loin d'être un travail solitaire. En effet, nous n'aurions jamais pu réaliser ce travail sans le soutien d'un grand nombre de personnes.

En premier lieu, nous exprimons notre profonde reconnaissance et remerciements à nos rapporteurs Mr **T. AHMED ZAID** et Mme **S. HADDOUM** pour leurs multiples conseils, orientations et pour toutes les heures qu'ils ont consacrées pour diriger cette recherche, et de nous avoir offert les meilleures conditions de travail au laboratoire. Enfin, nous étions extrêmement sensibles à leurs qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont également à l'ensemble des membres du jury : nos Professeur Mmes **F. Kies et A. MEFTI** » et **M. A. SELATNIA** pour avoir accepté de juger ce travail.

Nos sincères remerciements s'adressent aussi à nos enseignants du département de Génie chimique et plus particulièrement à notre chef de département, Mme F. Mohelbi, qui ont assurés notre formation et nous ont encouragées durant toutes les années de spécialité.

Ce travail n'aurait également pas pu être réalisé sans le soutien de nos familles et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondée sur la quête du savoir.

DEDICACES

*Je tiens à dédier ce mémoire de fin d'étude du fond du cœur
aux plus chères personnes dans ma vie :*

*A mes chères parents, qui m'ont mise au monde, qui ont
veillés et sacrifiés pour mon bien et ont dirigé mon parcours
scolaire. Je leur dédie ce modeste travail pour témoigner de
mon amour, mon respect, ma reconnaissance et ma
gratitude. Tous les mots ne peuvent pas traduire ce que
j'éprouve pour ces deux êtres les plus chères.*

*A mes deux frères, puisse Allah les aider pour réaliser leurs
rêves.*

*A mes grands parents, que j'aime tant et à qui je souhaite
une longue vie*

Ainsi qu'à toute ma famille.

A toutes mes amies qui ont partagé mes joies et mes peines...

KENDI Badra

DEDICACES

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

A mes chers parents, sources de tendresse, de noblesse & d'affection; qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite et nous éclairé le chemin par leurs conseils judicieux. J'espère qu'un jour, je peux leurs rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie.

A mon frère et mes sœurs, en témoignage de la fraternité, avec mes souhaits de bonheur de santé et de succès.

Et à tous les membres de ma famille.

A tous mes amis, tous mes professeurs et à tous ceux qui me sont chers.

OUTMOUNE Fahima

الملخص

يركز العمل المقدم في هذه الأطروحة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لفئات مختلفة من المؤثرات السطحية. استخدمت أربع تقنيات فيزيائية-كيميائية: التوتر السطحي، قياس التعكر، تقنية روس و مايل و قياس زاوية الاتصال لتحديد التركيزات الميسيلية الحرجة، القدرة على التبليل، تشكيل الرغوة و الاستحلاب لسبع مؤثرات سطحية من مختلف العائلات مثل: دوديسيل كبريتات صوديوم، دوديسيل بانزان سلفونات د الصوديوم "مرانيل باست أ55"، ستيل تريمثيل برومور دامونيوم، كلورور د بانزتونيوم، مونولوريات د سوربيتان بوليوكسيلي، الكيل بوليكلوكوسيد، الكيل بوليكلوكوسيد.

الكلمات المفتاحية: المؤثرات السطحية، الخصائص، التبليل، تشكيل الرغوة، الاستحلاب، تركيزات الميسيلية الحرجة، التطبيقات.

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la caractérisation physico-chimique de différentes classes de tensioactifs.

Quatre techniques physico-chimiques ont été utilisées : tensiométrie, turbidité, méthode de Ross et Miles et mesure d'angle de contact pour évaluer les concentrations micellaires critiques, les pouvoirs mouillant, moussant et émulsionnant de sept tensioactifs de différentes familles : dodécylsulfate de sodium (SDS), dodécylbenzène sulfonate de sodium (Maranil paste A 55), Cétyltriméthyl bromure d'ammonium (CTBA), Chlorure de benzéthonium, monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné (tween 20), C₁₂-C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 600 CS UP), et C₈-C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 650 EC/HH).

Mot clé : tensioactifs, propriétés physico-chimiques, pouvoirs mouillant, moussant, émulsionnant, concentrations micellaires critiques.

Abstract

This work aims to evaluate some physico-chemical properties of different surfactants and their applications.

Four physicochemical techniques were used: tensiometry, turbidity, Ross Mile method and contact angle measurements in order to evaluate the critical micelle concentrations, wetting, foaming and emulsifying powers of seven surfactants : sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzene sulfonate (Maranil Paste A 55), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTBA), benzethonium chloride, polyoxyethylene sorbitan monolaurate (tween 20), C₁₂-C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 600 CS UP), and C₈-C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 650 EC / HH).

Key words: surfactants, physico-chemical characteristics, wetting power, foaming, emulsifying, Critical micelle concentrations.

Sommaire

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs.....	3
I-1- Historique.....	4
I-2- Définition des tensioactifs.....	4
I-3- Classification des tensioactifs	5
I-3-1-Tensioactifs anioniques	5
I-3-2-Tensioactifs cationiques.....	7
I-3-3-Tensioactifs non ioniques	8
I-3-4-Tensioactifs amphotères	9
I-5- Différentes propriétés des tensioactifs	9
I-5-1- Définitions	10
I-6- Différentes propriétés physicochimiques des tensioactifs	14
I-6-1-Adsorption aux interfaces.....	14
I-6-2 Micellisation.....	15
I-6-3 Solubilité	16
I-7-Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques des agents de surface	17
I-7-1-Influence de la nature des molécules	17
I-7-2-Influence de la température	18
I-7-3-Influence des électrolytes	18
I-8-Propriétés spécifiques des tensioactifs.....	19
I-8-1-Pouvoir Moussant	19
I-8-2-Pouvoir émulsionnant.....	25

I-8-3-Pouvoir mouillant	28
I-8-4-Pouvoir détergent.....	29
I-8-5-Pouvoir dispersant	30
I-8-6-Pouvoir antiredéposition.....	32
I-8-7-Pouvoir séquestrant.....	32
I-9-Systèmes mixtes des tensioactifs	32
I-10-Phénomènes de synergie	34
Chapitre II : Applications des tensioactifs dans les différents domaines ..	35
II-1-Industrie cosmétologique.....	36
II-2- Industrie des détergents	40
II-3-Industrie des textiles	46
II-4- Industrie pharmaceutique.....	50
II-5-Industrie agroalimentaire	52
II-6-Industrie pétrolière	54
II-7-Industrie de la métallurgie	56
Partie pratique	
Chapitre III : Partie expérimentale.....	58
III-1-Produits chimiques	59
III-2-Pouvoir moussant	59
III-3-Pouvoir mouillant	63
III-4-Pouvoir émulsionnant	65
III-5-Concentration micellaire critique (CMC)	69
Conclusion générale	76
Bibliographie.....	80
Annexes.....	84

La liste des figures

Figure I. 1. Représentation schématique d'une molécule amphiphile	4
Figure I. 2. Représentation schématique des types de tensioactifs	5
Figure I. 3. Au sein du liquide la résultante des forces s'annulent, à la surface cette résultante semble dirigée vers le bas	10
Figure I. 4. Disposition de tensioactifs à la surface (eau/air).....	10
Figure I. 5. Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique ⁽⁶⁾	11
Figure I. 6. Comportement des tensioactifs à l'interface air/eau	14
Figure I. 7. Adsorption de tensioactifs cationiques a l'interface eau/air	14
Figure I. 8. L'évolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs	15
Figure I. 9. Différentes micelles: micelles directes (a) et micelles inverses (b).	16
Figure I. 10. Structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives. a)micelle sphérique, b) micelle cylindrique, c)micelle bicouche, d) micelle sphérique inverse	16
Figure I. 11. Mousse.....	19
Figure I. 12. Structure de la mousse.....	21
Figure I. 13. Trois principaux mécanismes de déstabilisation.....	24
Figure I. 14. Différents types d'émulsion	26
Figure I. 15. Mécanismes de déstabilisation des émulsions (de haut en bas: crémage, coalescence, floculation et mûrissement d'Ostwald	28
Figure I. 16. Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions.....	29
Figure II. 1. Enlèvement de salissures grasses (H) par le mécanisme « rolling- up »	45
Figure.III. 1. Test de Ross-Miles	59
Figure.III. 2. Variation de volume de la mousse en fonction de temps.....	60
Figure.III. 3. Variation de la stabilité de la mousse en fonction de temps	61
Figure.III. 4. Forces appliquées sur une goutte posée sur un support solide	63
Figure.III. 5. Méthode de mesure l'angle de contact.....	64
Mesure de turbidité pour émulsions (Huile/Eau)	66

La liste des tableaux

Tableau I. 1. Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leurs HLB	12
Tableau I. 2. Nombres HLB qui caractérisent les groupements fonctionnels des molécules Tensioactives, d'après Davies et Rideal.....	13
Tableau II. 1. Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquide	44
Tableau II. 2. Composés habituellement rencontrés parmi les agents d'unisson	49
Tableau II. 3. Principaux esters de sorbitane et leurs HLB	52
Tableau II. 4. Différents polysorbates et leurs HLB	52
Tableau III. 1. Angle de contact aux différentes surfaces	64
Tableau III. 3. Mesure de turbidité pour émulsions (Eau /Huile)	67
Tableau III. 4. $CMC_{Théo}$ et la CMC_{exp} des tensioactifs.....	74

Abréviation

SDS	Dodécylsulfate de sodium
CTBA	Cétyltriméthyl bromure d'ammonium
LAS	Linéaires alkylbenzènesulfonates
LES	Lauryl Ether Sulfate
AOS	Alpha oléfine-sulfonâtes
SAS	Alkyl sulfonâtes secondaires
SLES	Lauryl éther sulfate de sodium
SLA	Laurylsulfate d'ammonium
ALES	Ammonium lauryl éther sulfate
AES	Alcool d'éther sulfate
PAS	Alcool primaire sulfates
EA	Ethoxylate d'alcool
APG	Alkyl polyglucoside
STPP	Tripolyphosphate de sodium
NTA	sel trisodique de l'acide nitrilotriacétique
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
H	Huile
E	Eau
γ	Tension superficielle
θ	Angle de contact (raccordement)
γ_{SV}	Tension interfaciale Solide/ Air
γ_{SL}	Tension interfaciale Solide/ Liquide
γ_{LV}	Tension interfaciale Liquide/Air
CMC	Concentration micellaire critique
HLB	Hydrophilie-lipophilie-Balance
C.I.D	Comité International de la Détergence
f_e	Fractions volumiques d'eau
f_h	Fractions volumiques d'huile
R_{EH}	Rapport Eau/Huile

Introduction générale

Les tensioactifs (ou agents de surface) sont des molécules amphiphiles synthétique ou d'origine naturelle caractérisées par la coexistence de deux parties d'affinités contraires : une tête polaire hydrophile et une chaîne carbonée apolaire hydrophobe. Cette structure chimique particulière va se placer préférentiellement à la surface. Au-delà, d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC) dont la valeur dépend principalement de la nature de tensioactifs, ces molécules vont s'autoassocier pour former des agrégats appelés micelles de formes et de tailles diverses.

Les tensioactifs peuvent jouer deux rôles compatibles :

- Le premier est celui de matière active, c'est-à-dire remplir les fonctions principales recherchées tels que la modification de la tension superficielle, dissolution ou extraction des impuretés, mais aussi ils présentent des propriétés spécifiques grâce à leurs structures (détergente, mouillante, solubilisante, etc.).
- Le second rôle qui peut leur être attribué est de servir d'auxiliaires de formulation c'est-à-dire assuré les fonctions secondaires qui seraient souhaitables pour un certain produit. À 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.

Les tensioactifs sont utilisés aujourd'hui dans une large gamme d'applications industrielles, commerciales et médicales. En effet, en plus de leur présence bien connue dans les détergents et les produits d'usage personnels, la diversité de leurs applications s'étend des produits agroalimentaires à l'extraction du pétrole, en passant par l'industrie pharmaceutique, la bio /nanotechnologie, l'impression, et la solubilisation dans les émulsions diverses.

De ce fait, les tensioactifs sont des molécules indispensables à de nombreux éléments de notre vie quotidienne, Pierre Gilles de Gennes disait que sans eux nous serions désarmés face à 90% des problèmes industriels⁽¹⁾.

Néanmoins, il apparait fréquemment que les molécules présentes dans la formulation des produits se composent d'un mélange de plusieurs tensioactifs en raison des propriétés plus performantes du système mixte vis-à-vis des agents de surface purs. Par ailleurs, une synergie effective dans ces systèmes est toujours exploitée industriellement pour réduire la quantité de tensioactif et donc réduire le coût du produit tout en améliorant les performances des systèmes purs.

Introduction générale

Les tensioactifs, notamment en tant que substances chimiques, sont soumis à une législation spécifique impliquée par leur commercialisation. Lorsqu'il s'agit de développer ces molécules, ces aspects réglementaires doivent être considérés.

L'objectif de notre travail est d'étudier les caractéristiques physico-chimiques de différentes classes de tensioactifs disponibles au niveau de notre laboratoire, tels que :

- **Tensioactifs anioniques** : dodécylsulfate de sodium, dodécylbenzène sulfonate de sodium (Maranil paste A 55).
- **Tensioactifs cationiques** : Chlorure de benzéthonium, Cétyltriméthyl bromure d'ammonium (CTBA)
- **Tensioactifs non ioniques** : monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné (Tween 20), monooléate de sorbitane (span 80), C₁₂ - C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 600 CS UP), C₈ - C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 650 EC/HH).

Pour atteindre nos objectifs, nous avons divisé notre travail en trois grands chapitres afin de traiter les caractéristiques de différentes classes de tensioactifs et leurs applications :

- Dans la première partie, nous décrivons à partir de la littérature les tensioactifs en général, ainsi que les systèmes mixtes, et en particulier, nous citerons les caractéristiques de différentes classes d'agents de surface tels que le pouvoir moussant, émulsionnant, etc. mais aussi les différents paramètres pouvant influencer ces propriétés.
- La deuxième partie expose les diverses applications qui font appel aux différentes classes de tensioactifs (textiles, cosmétiques, pharmaceutiques, détergent, métallurgie, agroalimentaire, etc.)
- La troisième partie, expérimentale, présente les résultats de quelques mesures physicochimiques de différentes classes de tensioactifs. Parmi ces mesures, notons le pouvoir moussant, émulsionnant, mouillant.

Chapitre I :
Généralités
Sur
les tensioactifs

I-1- Historique

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Vers 2500 ans avant J.C. ⁽²⁾, certaines tablettes d'argile sumérienne donnaient la recette de fabrication du savon : des cendres de bois ou d'os que l'on chauffait avec de l'huile végétale ou animale. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon est resté un produit de luxe utilisé pour la toilette, comme cosmétique, et même comme médicament ⁽²⁾. Il faut attendre le Moyen-âge pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et ne deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant de XX^{ème} siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, l'« alkyl-naphtalène sulfonate » fut fabriqué en Allemagne. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes. Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents ⁽³⁾.

I-2- Définition des tensioactifs

Les tensioactifs (appelés en anglais surfactants, abréviation de surface active agents) sont des agents de surface qui peuvent être des molécules synthétiques, naturelles ou bien synthétiques d'origine naturelle. Ils se composent de deux parties de polarités distinctes :

- L'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique, linéaire ou ramifiée, ou aromatique ou encore alkylaromatique qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile (ayant une affinité avec les corps gras),
- L'autre présente un caractère hydrophile constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques (ayant une affinité avec 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 :

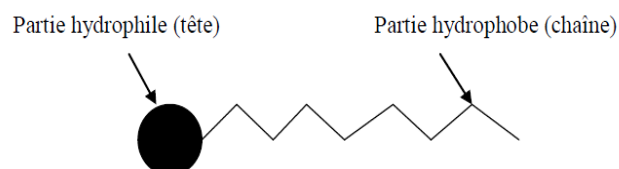


Figure I. 1. Représentation schématique d'une molécule amphiphile

Ces tensioactifs sont doués de propriétés particulières, ils s'adsorbent aux surfaces ou aux interfaces et altèrent à un certain degré les tensions superficielles ou interfaciales.

I-3- Classification des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés en fonction de :

- **La nature de leurs têtes hydrophile :** (non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères),
- **La longueur de la partie lipophile:** (agents mouillants, détergents, émulsionnants ou adoucissants, etc.),
- **Leurs origines :** naturelles ou synthétiques.

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

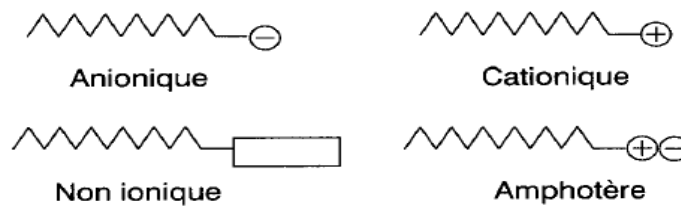


Figure I.2. Représentation schématique des types de tensioactifs

I-3-1-Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques s'ionisent en solution aqueuse en fonction du pH, auxquels ils sont sensibles. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement liée d'une façon covalente à un groupement hydrophobe sous forme d'une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou linéaire. Ces agents de surface se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium.

Les tensioactifs anioniques sont surtout détergents, mouillants et moussants, mais aussi émulsionnants très utilisés dans les applications de nettoyage car ils ont de la capacité à émulsionner les salissures huileuses dans les solutions de lavage. Ils peuvent être classés principalement selon leurs groupements polaires :

1-Carboxylates (Le Savon)

Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates et de métaux alcalins (ions sodium ou potassium). Historiquement c'est l'un des plus anciens agents tensioactifs synthétiques

fabriqués par l'homme (savons) sous diverses formes et de pureté variable. Ils sont obtenus par saponification de graisses naturelles à l'aide d'agents alcalins.

2- Composés Sulfonés

Les sulfonâtes sont une autre classe de tensioactifs anioniques qui peuvent avoir deux formules chimiques :

- **Les Alkyl-Sulfonâtes :** $R-SO_3M$
- **Les Alkyl-Aryl- Sulfonâtes :** $R-Ar-SO_3M$

Remarque

M : peut être du sodium, du potassium ou du lithium.

R : longue chaîne carbonée.

La sulfonation est la fixation du groupement SO_3M sur la chaîne hydrocarbonée d'une molécule.

a. Alkyl-Sulfonâtes ($R-SO_3M$)

La sulfonation c'est-à-dire la fixation du groupe SO_3Na sur une chaîne hydrocarbonée peut se faire par action du sulfate de sodium sur les halogénures d'alkyle, suivant la réaction de Strecker (1868), généralisée par Reed et Tartar en 1935 (4) :



Propriétés

Les alkyl-sulfonâtes moussent moyennement, le pouvoir détergent est optimum pour $R = C_{12}$ à C_{18} et position de SO_3Na au bout de la chaîne,

La relative insolubilité des sels de calcium et magnésium gêne leurs emplois en eaux dures.

Emplois : Les Alkyles sulfonâtes sont peu employés en cosmétologie, mais ils sont très utilisés dans le domaine des produits de lavage domestique.

b. Alkyl-Aryl-Sulfonâtes $R-Ar-SO_3M$

Les alkyl-aryl-sulfonâtes sont obtenus par sulfonation en continu au trioxyde de soufre gazeux des alkyl-aryl.

Avec : Ar = noyau aryl, (benzène, toluène, naphthalène).

R = chaîne alkyl, qui peut être ramifiée ou linéaire.

M = sodium (Na).

Emplois : Les Alkyles Aryles Sulfonâtes ont été proposés, il ya une vingtaine d'années dans les shampoings, les pains de toilettes synthétiques, les produits pour bain de mousse, etc.

Exemple : Le dodécylbenzène sulfonâtes de sodium est le principal agent de surface utilisé dans le domaine de la détergence où il entre dans la formulation des poudres à laver ménagères.

3-Composés sulfatés

Les Sulfates sont des tensioactifs anioniques très répandus en termes de volumes et de champ d'application surtout dans le domaine cosmétologique, car ils possèdent de nombreuses caractéristiques telles que le pouvoir moussant, mouillant et émulsionnant.

La formule générale est la suivante : $R-SO_4M$ (avec : $M=Na, NH_4, \text{amine, etc.}$)

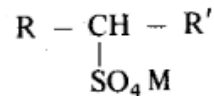
Deux types de dérivés répondent à cette formule générale :

a. Alkyl-sulfates primaires $CH_3-(CH_2)_n-CH_2-SO_4M$

Exemple : Le lauryl sulfate de sodium employé comme un agent émulsionnant surtout dans la formulation des crèmes à pH acide.

b. Alkyl-sulfates secondaires

Ces types de tensioactifs sont des isomères des Alkyl-sulfates primaires de formule générale :



Les propriétés surfactives de ces tensioactifs varient suivant la position du groupe sulfate et la longueur de la chaîne hydrocarbonée, ainsi :

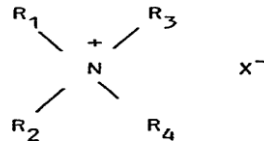
- Le pouvoir mouillant est maximum lorsque le groupe sulfate se trouve vers le milieu de la chaîne hydrocarbonée, par contre le pouvoir détergent est minimum pour cette position et maximum pour les alkylsulfates primaires⁽⁴⁾.
- Le pouvoir moussant est maximum pour C_{17} avec le groupement sulfate sur le carbone C_9 .⁽⁴⁾

I-3-2-Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques possèdent une tête polaire qui porte une charge positive, se dissocient en solution aqueuse en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines pour leurs propriétés antimicrobiennes comme conservateurs ou désinfectants et comme adoucissants textiles. De plus, se sont d'excellents agents antistatiques, hydrophobes et même inhibiteurs de corrosion.

Chapitre I : Généralités Sur Les tensioactifs

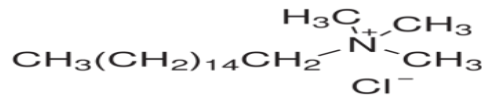
Ils sont essentiellement des dérivés d'ammonium quaternaire, ils peuvent être représentés par la formule générale :



Le cation est constitué par un atome d'azote, portant la longue chaîne grasse R_1 , en C_{12} à C_{18} , et par ailleurs trois radicaux variables R_2 , R_3 , R_4 qui sont : hydrogène, des groupes alkylés ou cycliques. Par exemple CH_3 , C_2H_5 , benzyle, pyridinium, etc. ⁽⁴⁾

L'anion est représenté par le groupe monovalent libre X, qui assure la solubilisation dans l'eau. Par exemple : Cl, Br, SO_4H , SO_4CH , etc. ⁽⁴⁾

Exemple : Cétyltriméthyl chlorure d'ammonium

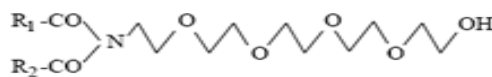


I-3-3-Tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques possèdent des groupements polaires non ionisables en solution aqueuse quelque soit le pH : leur charge est donc a priori nulle.

Ils ont la particularité de posséder une tête constituée de longues chaînes polaires capables de former de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ce qui assure la solubilité. Cette dernière croît avec le nombre d'OH ou de molécules d'oxyde d'éthylène fixées ⁽⁴⁾.

Ils sont constitués par une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée à laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle, amine ou une chaîne polymérique en particulier une chaîne polyoxyéthylénée.



Ces agents de surfaces sont plus solubles dans les solvants polaires et non polaires que les tensioactifs ioniques, ce qui permet une mise en œuvre plus simple dans plusieurs applications industrielles. ⁽⁵⁾

Ils sont compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs. Cette compatibilité doit être interprétée comme une stabilité dans les formulations, mais pas forcément comme une absence d'interaction ⁽⁵⁾.

Les non ioniques moussent moins que les anioniques. Ils peuvent même freiner la mousse de ces derniers lorsqu'ils sont mélangés avec eux. Ils constituent une gamme très large d'émulsifiants. Suivant leur prédominance lipophile ou hydrophile, ils favorisent les émulsions huile/eau ou eau/huile. ⁽⁴⁾

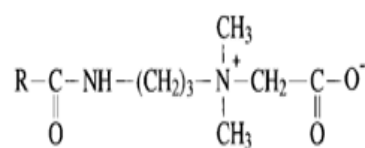
I-3-4-Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Pour des pH intermédiaires, notamment pH isoélectrique, ils peuvent présenter une structure bipolaire (portent deux charges à la fois) et se comporte alors comme un tensioactif non ionique.

Il existe d'autres tensioactifs sont dits zwitterioniques, dans ce cas, ils présentent une structure bipolaire quelle que soit la valeur du pH.

Ces tensioactifs peuvent s'adsorber sur les surfaces positives et négatives mais possèdent une faible solubilité dans les solvants organiques. Ils sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres agents de surface c'est pour cette raison qu'ils sont très répandus dans les domaines cosmétique et pharmaceutique.

Les dérivés d'acides aminés, bétaine, imidazolines et sulfobetaine sont les principaux groupements utilisés pour la tête polaire. Les bétaines sont les plus utilisées leur formule chimique est : Alkylamidopropylbétaines



Le radical, R=lauryl est le plus utilisé pour les shampooings, les bains moussants, et même les liquide-vaisselles, à cause de sa bonne détergence, son pouvoir moussant et sa compatibilité avec la peau ⁽²⁾.

I-5- Différentes propriétés des tensioactifs

Afin de définir quelques critères de choix des tensioactifs pour une utilisation donnée, il est nécessaire de rappeler quelques définitions de base concernant les propriétés des tensioactifs.

I-5-1- Définitions

a. Tension superficielle

Les forces d'attractions, appelées les forces de van der waals s'exercent entre molécules. Nous distinguons deux types :

- Les forces de Van Der Waals s'annulent lorsque les molécules se trouvent au centre d'un champ de forces attractives de symétrie sphérique crée par les molécules voisines.
- A la surface du liquide, tous se passe autrement : une molécule n'est soumise qu'aux attractions des molécules situées sous elle : la résultante des forces de Van Der Waals appliquées à une molécule n'est plus nulle et dirigée vers le bas

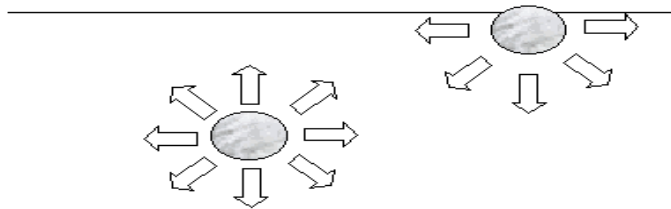


Figure I. 3. Au sein du liquide la résultante des forces s'annulent, à la surface cette résultante semble dirigée vers le bas

Nous appelons la tension superficielle, le travail dW qu'il faut fournir par unité de surface dS ou bien la force par unité de longueur.

$$\gamma = \frac{dW}{dS} = \frac{dF}{dX}$$

γ : s'exprime en $J.m^{-2}$ ou en N/m .

Dans le cas de l'eau pure, la tension de surface est égale à 72 dyne/cm à la température de 25°C.

L'ajout d'un produit tensioactif diminue considérablement la tension superficielle de l'eau par la disposition que les molécules prennent dans le liquide :

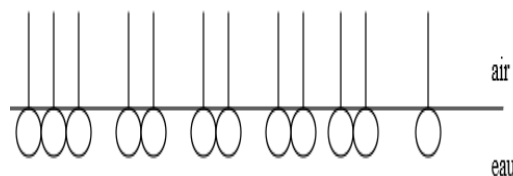


Figure I. 4. Disposition de tensioactifs à la surface (eau/air)

b. Tension interfaciale

La tension interfaciale est la tension qui est présente à l'interface de deux phases liquides non miscibles ou d'interface liquide-solide. Il est à noter que la tension superficielle est un cas particulier de la tension interfaciale. Elle est facile à mesurer pour les systèmes fluide-fluide que ce soit à l'équilibre ou de façon dynamique.

c. Micelles et concentration micellaire critique (CMC)

A faible concentration dans l'eau, les molécules tensioactives sont à l'état monomère qui tend à s'adsorber préférentiellement à l'interface (par exemple eau-air). Lorsque la concentration en tensioactifs augmente dans le milieu, ces molécules finissent par saturer l'interface. Au-delà de la concentration à laquelle l'interface est saturée, ces molécules forment des agrégats moléculaires appelés micelles. Cette concentration est définie comme la concentration micellaire critique ou CMC.

Les micelles sont donc des petits assemblages de molécules amphiphiles qui mettent leurs chaînes hydrocarbonées à l'abri de l'eau, tout en gardant leurs groupes polaires immergés dans l'eau.

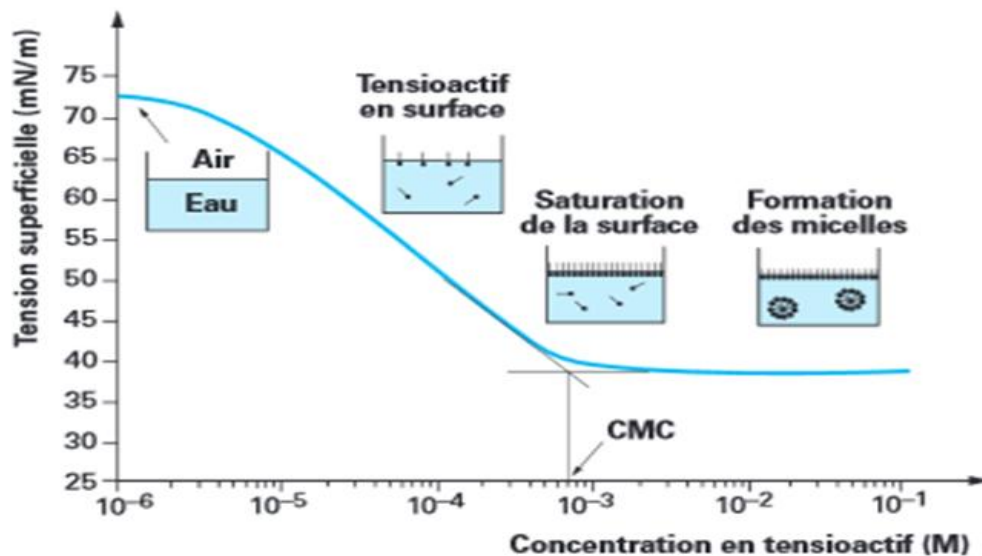


Figure I. 5. Micellisation et détermination de la concentration micellaire critique ⁽⁶⁾

d. Point de Kraft- point de trouble

La solubilité des tensioactifs anioniques augmente avec la température, nous appelons le point kraft la température à laquelle la solubilité est égale à CMC ou la température à laquelle les micelles deviennent solubles ⁽²⁾. Nous pouvons estimer le point de kraft en mesurant la température à laquelle la solution contenant des tensioactifs devient claire.

Pour les tensioactifs non ioniques, la solubilité dans l'eau diminue lorsque la température augmente. Certains, non ioniques, solubles à température ambiante, peuvent laisser apparaître une phase insoluble à une température spécifique pour chacun d'eux, et que nous l'appelons point de trouble ⁽⁵⁾. Cette température définit la limite thermique au-dessus de laquelle il est observé une chute brutale de la solubilité d'un agent de surface dans l'eau.

e. HLB (Hydrophilie-lipophilie-Balance)

La balance hydrophile - lipophile (H.L.B) est une caractéristique liée à la structure des tensioactifs. Cette notion a été proposée par GRIFFIN en 1949 pour définir le caractère lipophile ou hydrophile d'un tensioactif et donc d'en déduire des propriétés fonctionnelles. L'échelle de HLB s'étend de 0 à 20 (Tableau I.1) avec les valeurs basses associées à la lipophilie et les valeurs hautes associées à l'hydrophilie. La mesure du HLB peut se faire de deux manières.

- La méthode expérimentale pour les émulsionnants est principalement basée sur les tests d'émulsification ⁽⁷⁾ avec des huiles choisies dont le HLB est connu.
- D'autres méthodes expérimentales comme la RMN et la CPG peuvent être utilisées. ⁽⁸⁾

Tableau I. 1. Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leur HLB ⁽⁸⁾

Valeur de HLB	Propriétés fonctionnelles
1,5-3	Anti mousses
3-6	Emulsionnants eau dans huile
7-9	Agent de mouillage
8-18	Emulsionnants huile dans eau
13-15	Détergents
15-18	Solubilisants

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la HLB à partir de la formule chimique du tensioactif ⁽⁹⁾:

1- pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés (esters d'acides gras ou polyols polyéthoxylés), HLB est donnée par l'équation :

$$\text{HLB} = \frac{\text{pourcentage en masse des motifs éthyloxy} + \text{pourcentage en masse de polyol}}{5}$$

Lorsque la chaîne polyéthoxylée est la seule partie hydrophile, la formule se simplifie :

Chapitre I : Généralités Sur Les tensioactifs

$$\text{HLB} = \frac{\text{pourcentage en masse des motifs éthoxy}}{5}$$

2- pour un ester d'acide gras, HLB est donnée par l'équation :

$$\text{HLB} = \left(1 - \frac{\text{indice de saponification de l'ester}}{\text{indice de l'acide gras}}\right) \times 20$$

Ces relations ne sont pas adaptées aux autres tensioactifs, car elles ne prennent pas en compte la variété des structures, des groupes fonctionnels et le caractère potentiellement ionique des composés.

Davies et Rideal ⁽⁸⁾ en 1957, ont proposé la relation ⁽¹⁰⁾ 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 (Tableau I.2).

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

Tableau I. 2. Nombres HLB qui caractérisent les groupements fonctionnels des molécules tensioactives, d'après Davies et Rideal. ⁽¹⁰⁾

Groupements hydrophiles	HLB	Groupements hydrophobes	HLB
-SO₄Na	38,7	-CH-	-0,475
-COOK	21,1	-CH₂-	
-COONa	19,1	-CH₃-	
Sulfonate	≈11,0	-(CH₂-CH₂-CH₂-O-)	-0,15
-N (amine tertiaire)	9,4		
Ester (liaison sorbitol)	6,8		
Ester (libre)	2,4		
-COOH	2,1		
-OH (libre)	1,9		
-O-	1,3		
-OH (liaison sorbitol)	0,5		

I-6- Différentes propriétés physicochimiques des tensioactifs

Parmi les plus importantes propriétés des agents tensioactifs qui permettent d'interpréter les différents phénomènes observés, nous citons:

- L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales.
- L'autoagrégation en solution (ou micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de micro-émulsification.

I-6-1-Adsorption aux interfaces

L'une des propriétés essentielles d'un tensioactif est l'adsorption aux interfaces (gaz- liquide, liquide-liquide ou liquide solide). L'adsorption des agents tensioactifs à l'interface (eau/air) abaisse la tension superficielle de l'eau. Schématiquement, les molécules orientent leurs groupements polaires vers la phase eau à l'interface (eau/air). (Voir la Figure I.6)

- Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

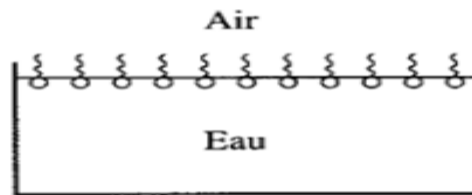


Figure I. 6. Comportement des tensioactifs à l'interface air/eau

- L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux (Figure I.7). Les ioniques se repoussent entre eux ce qui défavorise leurs proximités.

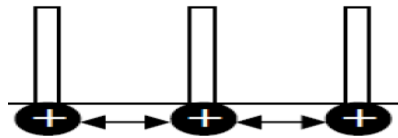


Figure I. 7. Adsorption de tensioactifs cationiques a l'interface eau/air

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants ⁽⁹⁾ :

- La dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept

s'applique aussi bien aux dispersions liquide-liquide (émulsions), aux dispersions solide-liquide (suspensions) qu'aux dispersions air-liquide (mousses),

- Le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide-liquide.

I-6-2 Micellisation

Les tensioactifs présents en solution aqueuse s'adsorbent préférentiellement à l'interface (eau/air). Mais à partir d'une certaine concentration qui s'appelle concentration micellaire critique (CMC), les agents de surface s'autoassocient sous forme de micelles au sein de la solution aqueuse. Celle-ci est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de sa nature chimique (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également des facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

Diverses méthodes sont utilisées pour déterminer la CMC expérimentalement comme la tensiométrie, la conductivimétrie ou la viscosimétrie. Chaque méthode possède une sensibilité propre par rapport au phénomène de l'agrégation (micellisation) ce qui se traduit généralement par des valeurs de CMC légèrement différentes d'une technique à une autre, mais se situant dans un domaine commun comme l'illustre la (Figure I. 8). ⁽¹¹⁾

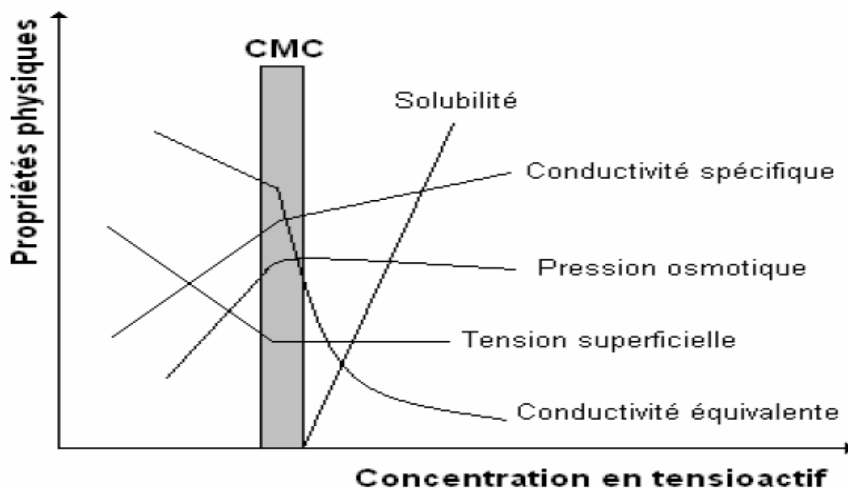


Figure I. 8. L'évolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs ⁽¹²⁾

Il existe deux types de micelles qui dépendent du milieu :

- **Micelles directes** dont les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur, au contact d'une solution aqueuse (Figure I.9.a).
- **Micelles inverses** où les têtes polaires sont dirigées vers le cœur hydrophile, avec chaînes hydrophobes au contact du corps gras (Figure I.9.b).

Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

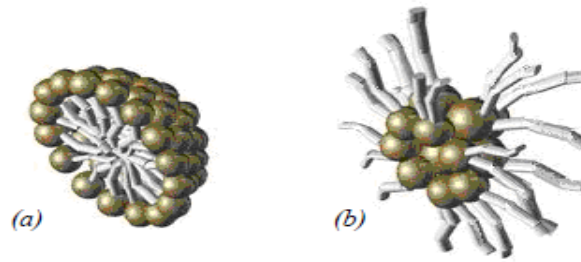


Figure I. 9. Différentes micelles: micelles directes (a) et micelles inverses (b).

La forme des micelles est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration, de la nature de solvant et également du rapport géométrique entre les parties hydrophiles et hydrophobes. Elles peuvent être : sphériques, cylindriques, bicouche, etc. (Figure I. 11)

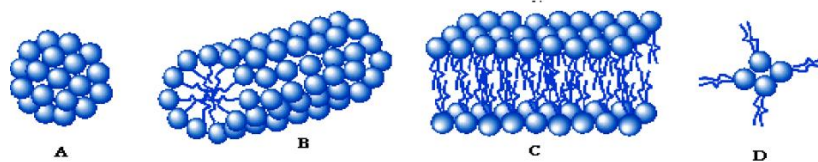


Figure I. 10. Structure des agrégats formés à partir de molécules tensioactives. a) micelle sphérique, b) micelle cylindrique, c) micelle bicouche, d) micelle sphérique inverse ⁽¹²⁾

La taille des micelles a une grande influence sur la solubilité des tensioactifs sachant que les non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles par rapport aux tensioactifs ioniques. En conséquence, ils sont largement utilisés pour la solubilisation d'huiles hydrocarbonées. ⁽⁹⁾

I-6-3 Solubilité

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation.

La solubilité du tensioactif dépend de sa structure (partie hydrophile et hydrophobe), en d'autres termes de la valeur d'HLB, de sa concentration et de la température.

En ce qui concerne la variation de la solubilité des tensioactifs dans l'eau avec la température, deux cas particuliers doivent être mentionnés ⁽⁹⁾ :

- La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croit brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Kraft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Kraft est souvent nécessaire dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Kraft est inférieur à la température d'utilisation.
- La solubilité dans l'eau des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés diminue lorsque la température augmente. La température à partir de laquelle nous aurons une démixtion est appelée le point trouble. La valeur du point de trouble croît avec le nombre de motifs éthoxy. En règle générale, les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble.

I-7-Influence des différents facteurs sur les propriétés physico-chimiques des agents de surface

I-7-1-Influence de la nature des molécules

a. Sur les tensions interfaciales ou superficielles

Pour une concentration déterminée des tensioactifs anioniques, l'augmentation de la chaîne hydrocarbonée réduit la tension superficielle. Par contre, pour les tensioactifs non-ioniques, pour une chaîne hydrophobe donnée, l'abaissement de la tension superficielle croit avec l'éthoxylation.

b. Sur l'adsorption aux différentes interfaces

En général, l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne hydrophobe. Pour les non-ioniques, elle diminue avec l'augmentation de nombre d'oxyde d'éthylène (partie hydrophile).

c. Sur la concentration micellaire critique ⁽²⁾

Tout d'abord, il faut noter que la CMC des non ioniques est beaucoup plus faible que celle des anioniques (1/100). D'autre part, le nombre de micelles des non ioniques (nombre d'agrégations) est plus important que celui des anioniques.

Pour les anioniques, la CMC :

- Diminue avec la chaîne carbonée,
- Varie peu avec la nature du groupement polaire.

Pour les non ioniques, la CMC :

- Diminue quand la longueur de la chaîne hydrophobe augmente,
- Augmente avec le nombre d'oxyde d'éthylène, mais l'effet est moins important que celui de la longueur de la chaîne hydrophobe.

I-7-2-Influence de la température

a. Sur les tensions interfaciales ou superficielles

La température n'a pas une grande influence sur les tensions interfaciales ou superficielles mais cela n'empêche pas que ce dernier diminue légèrement. Cependant, il faut noter que pour les tensioactifs non ioniques cette propriété ne varie pas beaucoup au-delà du point de trouble.

b. Sur l'adsorption

L'adsorption des non ioniques augmente avec la température. Elle devient très importante aux alentours du point de trouble.

c. Sur la CMC

La température est un facteur clé de la solubilité et de la micellisation des tensioactifs. L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'agencement des molécules d'eau entre elles et de la structuration des molécules d'eau avec les groupements chimiques avec lesquelles elles interagissent.

L'effet de la température sur la CMC des anioniques est faible et assez complexe. Certains travaux ont montré que la courbe de la CMC en fonction de la température présente un minimum⁽²⁾.

Avec les non ioniques, l'augmentation de la température diminue la CMC. Il y a lieu de noter que le nombre de micelles ainsi que leur taille augmentent avec la température, surtout aux alentours du point de trouble⁽¹³⁾.

I-7-3-Influence des électrolytes

a. Sur l'adsorption

L'addition des électrolytes diminue la solubilité des agents tensioactifs (effets de sel). Ceci à pour effet d'augmenter l'adsorption aux interfaces.

b. Sur la CMC⁽¹⁴⁾

L'addition d'électrolyte produit une plus grande concentration d'ions au voisinage de la surface des micelles et donc un effet d'écran qui réduit les répulsions entre les parties

hydrophiles. Ces deux effets favorisent la formation de micelles, et de manière générale. Nous pouvons dire que la présence d'électrolyte tend à diminuer la CMC.

Pour les anioniques, l'effet des sels monovalents tel que le chlorure de sodium est représenté par l'équation suivante :

$$\text{Log CMC} = a - b \log C_{\text{sel}}$$

Où S est la salinité, a et b sont des constantes dépendent de la nature du surfactant et de l'électrolyte.

Pour les non-ioniques ou amphotères, l'effet des électrolytes est qualitativement semblable, mais d'importance très inférieure.

I-8-Propriétés spécifiques des tensioactifs

L'emploi industriel des agents tensioactifs étant basé sur leurs propriétés pratiques, on les apprécie d'ordinaire d'après ces propriétés. En conséquence, une étude approfondie des phénomènes généraux de mouillage, de detergence, d'emulsification, etc. est d'une importance capitale en vue de l'emploi judicieux des agent tensioactifs.

I-8-1-Pouvoir Moussant

Nous rencontrons des mousses dans de nombreux produits de notre vie quotidienne, tels que la mousse à raser, les shampoings ou la mousse au chocolat, où la formation d'un grand volume de mousses stables est recherchée.

a-Définition d'une mousse

Une mousse est un système biphasique. Elle est formée d'un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide où nous avons la dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide contenant des agents tensioactifs qui s'absorbent à l'interface eau-air (Figure I.11). Sa principale caractéristique est sa stabilité.

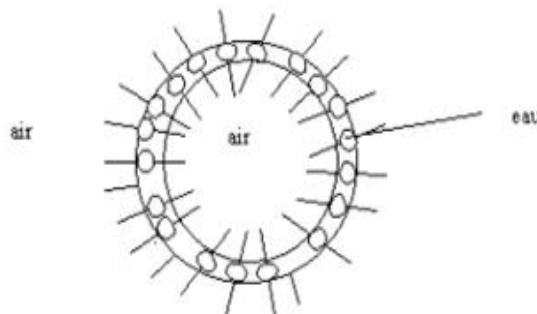


Figure I. 11. Mousse

b-Classification des mousses

Nous pouvons les classer selon :

1-La durée de vie de la mousse

La cinétique de destruction des mousses varient d'un système à l'autre. Nous distinguons :

- Des mousses instables ou éphémères ayant une durée de vie de l'ordre de quelques secondes,
- Des mousses métastables pouvant avoir une durée de vie de l'ordre de quelques heures ou de quelques jours.

2-La nature de la mousse

Dans le domaine des mousses, nous distinguons d'un côté, les **mousses dites humides**, qui contiennent une fraction volumique de liquide élevée (typiquement 5 % jusqu'à 30 % et même plus) et que nous pouvons 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⁽¹⁵⁾

c- Structure d'une mousse

Une mousse est un ensemble de bulles compressées les unes à cotés des autres et séparées par un réseau continu contenant du liquide (Figure I.12). Une mousse est en effet un système contenant :

- Une interface entre l'air et la phase liquide stabilisée par un tensioactif,
- Le film mince qui correspond à deux interfaces air/eau, en regard, il s'agit de la zone de contact entre deux facettes de bulles,
- Bords de Plateau où nous avons la jonction de trois films minces. Sa taille dépendra de la taille des bulles,
- Quatre bords de Plateau se rejoignent pour former un « nœud ».

d-Production des mousses

Les mousses peuvent se former lors de phénomènes naturels ou d'opérations industrielles, par exemple :

- la fermentation d'un milieu biologique,

- L'agitation de solutions contenant une quantité suffisante des molécules tensioactives, naturelles ou synthétiques qui vont devoir, dans une première étape, venir stabiliser les interfaces liquide/gaz et, ensuite stabiliser les films minces liquides entre les bulles.

La persistance des bulles et, par conséquent, l'existence de la mousse n'est possible que si des molécules tensioactives s'adsorbent en grande quantité à l'interface et si ce temps d'adsorption est court comparé à la méthode de production de la mousse⁽¹⁶⁾.

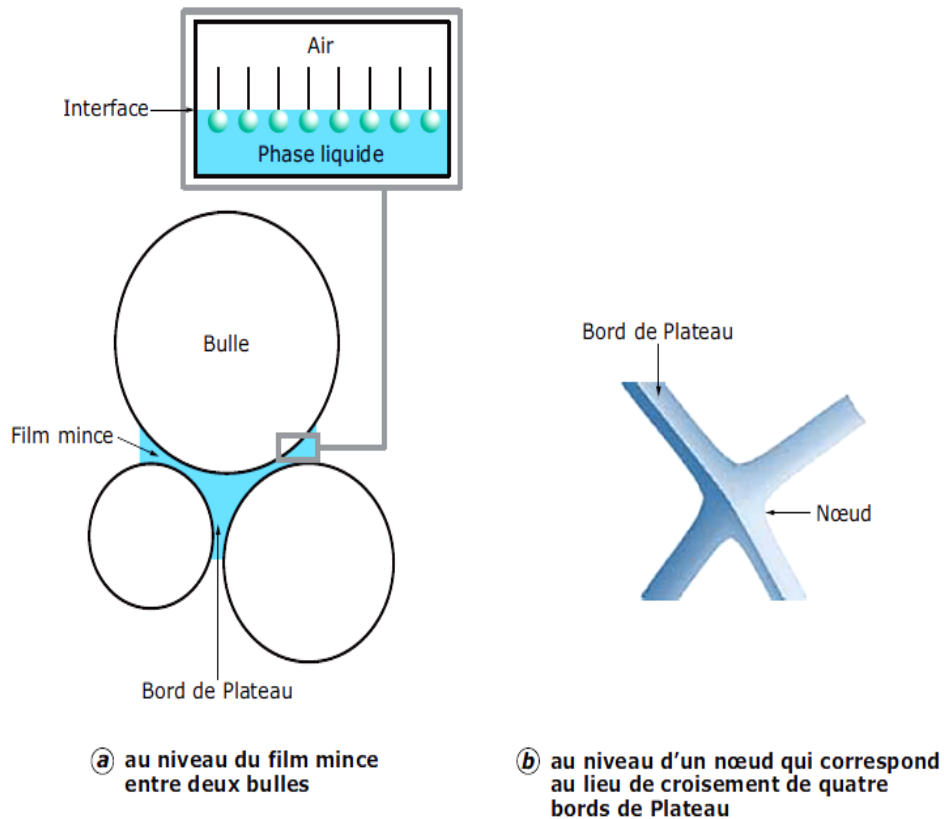


Figure I. 12. Structure de la mousse.⁽¹⁶⁾

e- Mécanismes de formation des mousses

Les phénomènes responsables de la formation d'une mousse dépend, bien sûr, des molécules tensioactives présentes dans le milieu qui assurent la stabilité des films durant les premiers instants de la vie de la mousse et permettent aux bulles de s'accumuler. Mais elle dépend aussi des conditions physiques dans lesquelles les gaz sont dispersés dans le liquide c'est-à-dire des phénomènes physicochimiques qui contribuent à faciliter cette mise en dispersion⁽¹³⁾.

La vie de la mousse comprend trois étapes :

1. Formation de la mousse

- **Génération des bulles**

Nous incorporons du gaz soit par bullage à travers un orifice ou une membrane, soit par barbotage, soit par fouettage ou brassage.

- **Adsorption de tensioactifs**

Une fois les bulles formées, des interfaces gaz/liquides sont créées et les molécules tensioactives présentes dans le liquide viennent aussitôt s'adsorber à ces interfaces. La vitesse d'adsorption dépend de la concentration du tensioactif dans le liquide et de son transport vers l'interface. En général, elle est liée à la nature et à la concentration d'agent de surface, ainsi qu'à la viscosité de la phase liquide.⁽¹⁵⁾

- **Séparation par gravité**

Dans ce cas nous observons le déplacement des bulles formées sous l'effet de la poussée d'Archimède, puis elles s'accumulent à la surface libre du liquide selon leurs dimensions, les plus grandes tendent à aller vers le haut.

2.Évolution de la mousse après sa formation

Une mousse est un matériau fondamentalement instable. Deux processus sont à l'origine de son évolution (étape intermédiaire) : le drainage et le mûrissement (Figure I.13).

- **Drainage**

Une fois que la mousse est accumulée à la surface libre du liquide, nous observons le drainage du liquide par gravitation vers le bas dans le réseau de canaux, ce qui rend la partie supérieure de la mousse de plus en plus sèche avec des films minces souvent résistants.

Le drainage gravitationnel peut donc être décrit comme l'écoulement d'un liquide dans un matériau poreux déformable et dépend des conditions de glissement aux interfaces.

- **Mûrissement**

Le mûrissement, dit d'Ostwald, des mousses est un phénomène induit par la diffusion gazeuse entre les bulles. Il s'avère que la pression dans les petites bulles étant plus élevée que dans les grosses, ce qui entraîne un gradient de pression de part et d'autre d'un film et induit une diffusion gazeuse à travers ce film.

3. Rupture du film de la mousse

- **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⁽¹⁶⁾. Lorsque les films séparant deux bulles se cassent, elles se réorganisent alors pour ne former plus qu'une seule bulle (coalescence) et la mousse s'effondre.

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.⁽¹⁶⁾

f- Les paramètres responsables de la stabilisation des mousses

La formation des mousses est une caractéristique des solutions possédant une surface organisée alors que les liquides purs ne moussent pas. La facilité avec laquelle une mousse se développe et sa stabilité sont directement dépendantes des caractéristiques mécaniques du film superficiel.

La stabilité des mousses est maximale quand les films sont dans un état mésomorphe, ni trop solide, ni trop liquide. Un film trop rigide se casse facilement lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques, un film liquide s'écoule très rapidement.

Les paramètres responsables de la stabilisation des mousses sont donc les suivants :⁽¹⁷⁾

- Une viscosité importante de la phase liquide (rôle des additifs polymères),
- Une grande viscosité de surface (rôle du tensioactif),
- L'élasticité du film,
- Les répulsions électrostatiques et stériques entre les interfaces adjacentes (rôle des tensioactifs ioniques et non-ioniques ou macromoléculaires).

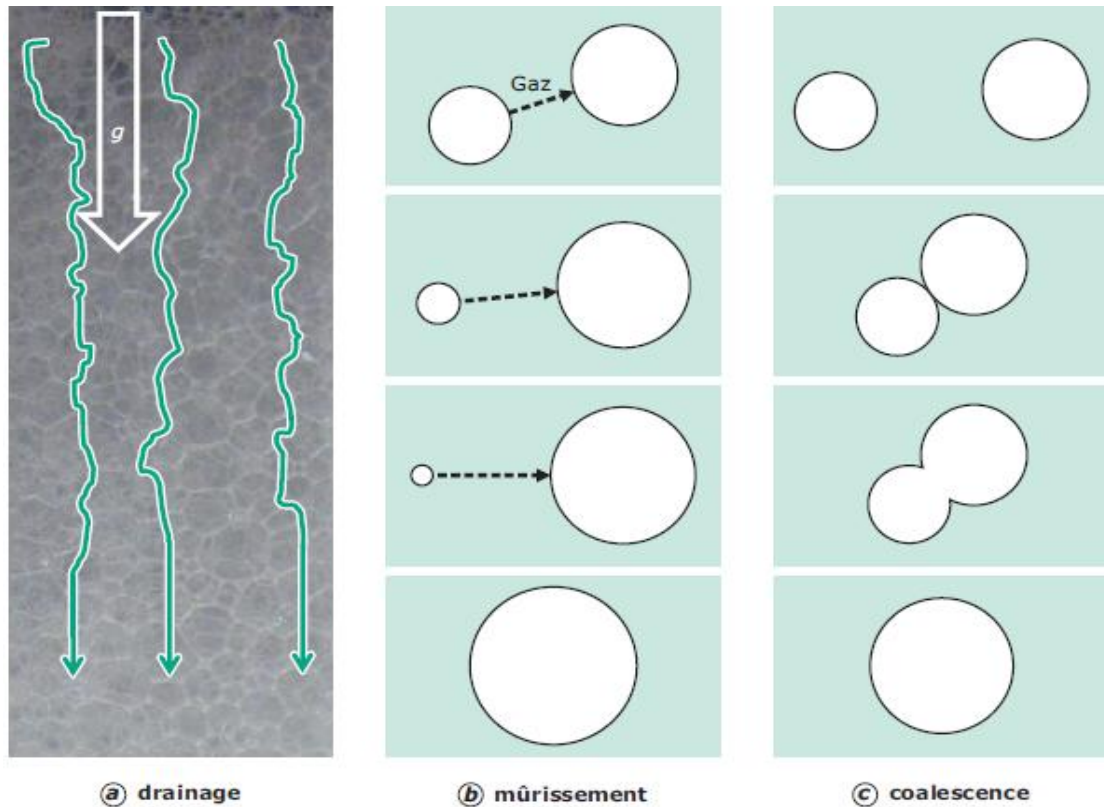


Figure I. 13. Trois principaux mécanismes de déstabilisation ⁽¹⁶⁾

g- Critères de sélection du tensioactif et des concentrations ⁽⁹⁾

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 solvataion 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.

I-8-2-Pouvoir émulsionnant

a-Définition d'une émulsion

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous forme de gouttelettes plus ou moins stables. Nous distinguons donc une phase dispersée (qui constitue les gouttelettes) et une phase continue (dans laquelle les gouttelettes diffusent).

L'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion mais celle-ci doit être stabilisée par l'action des agents tensioactifs (ou bien des agents émulsionnants ou émulsifiants).

Ces agents diminuent la tension interfaciale entre les deux liquides ce qui facilite la formation de petites gouttelettes.

Dans quelques systèmes dont la tension interfaciale est extrêmement faible, l'émulsification se produira spontanément sans agitation extérieure⁽⁹⁾.

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

b-Aspect géométrique

La taille des gouttelettes formant la phase dispersée d'une émulsion est typiquement micrométrique. Il existe cependant une catégorie d'émulsions dont les gouttes sont ultrafines telles que :

- **Nanoémulsions** dont le diamètre des particules est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.
- **Emulsions macroscopiques** dont le diamètre des particules est de l'ordre de quelques millimètres.
- **Microémulsions** sont des systèmes monophasiques dans lesquels un tensioactif performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile.

c- Différents types d'émulsions

Les émulsions peuvent se classer en plusieurs types (Figure I.14)⁽¹⁸⁾:

- **Emulsions simples** : eau-dans-huile (E/H) quand des gouttelettes d'eau sont dispersées dans la phase huileuse, huile-dans-eau (H/E) pour l'inverse.
- **Emulsions multiples** h/E/H ou e/H/E, h (respectivement e) indique la phase la plus interne et H (respectivement E) indique la plus externe. Les phases h et H ou e et E peuvent être identiques ou différentes
- **Biémulsions** sont des émulsions contenant deux différentes phases internes de gouttelettes, soit de même nature (mais de taille différente), soit de nature différente (quelque soit la taille).

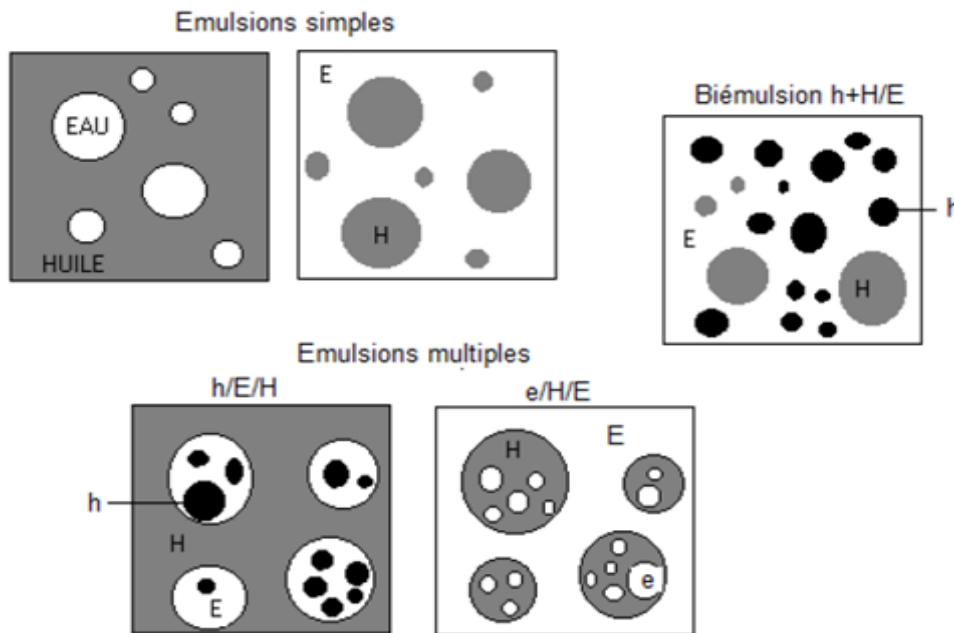


Figure I. 14. Différents types d'émulsion⁽¹⁸⁾

d-Facteurs déterminant de type d'émulsion

Le type d'émulsion dépend de divers facteurs :

- **Formulation physico-chimique**

La phase externe (ou la phase continue) d'une émulsion est celle dans laquelle l'agent de surface est plus soluble.

- **Rapport Eau/Huile (R_{EH})**⁽¹⁹⁾

Le rapport eau/huile indique les quantités relatives des phases dans le système :

$$R_{EH} = \frac{f_e}{f_h} = \frac{f_e}{1-f_e}$$

Où f_e et f_h sont les fractions volumiques d'eau et d'huile respectivement. Dans le cas où l'émulsion contiendrait une forte proportion d'un des fluides, typiquement plus de 70%, c'est celui-ci qui deviendrait la phase dispersante, selon ce qui est parfois appelé la règle d'Ostwald.

e- Détermination expérimentale du type d'une émulsion

La mesure de la conductivité électrique est la plus employée⁽²⁰⁾. Les émulsions possédant une conductivité élevée ont une phase externe aqueuse, et sont donc du type H/E (ou E/H/E), celles qui ont une faible conductivité sont des émulsions E/H (ou H/E/H).

f- Stabilité d'une émulsion

Elle est assurée par l'utilisation des tensioactifs performants dont le rôle est de ralentir les mécanismes physiques qui conduisent à la démixtion des phases non miscibles (Figure I. 15). Cette dernière se fait soit par :

- **Crémage/sédimentation** : à cause de la différence des densités des phases non miscibles, la phase dispersée tend à se déplacer sous l'influence de la pesanteur vers le haut ou vers le bas du récipient contenant l'émulsion.
- **Coalescence** : dans ce cas nous avons une fusion de deux ou plusieurs gouttes pour former une goutte plus grosse. Ce processus en se répétant, la phase dispersée démixte, et l'on revient au système diphasique de départ.
- **Floculation** : désigne une agrégation des gouttelettes de l'émulsion qui peut ensuite favoriser un crémage ou une sédimentation.
- **Mûrissement d'Ostwald** : ce mécanisme provoque la disparition des plus petites gouttes et l'augmentation de volume des plus grosses. Cette évolution est provoquée par la différence de pression (pression de Laplace). Ce phénomène de rééquilibrage est d'autant plus rapide que la phase continue est plus perméable aux molécules de la phase dispersée.

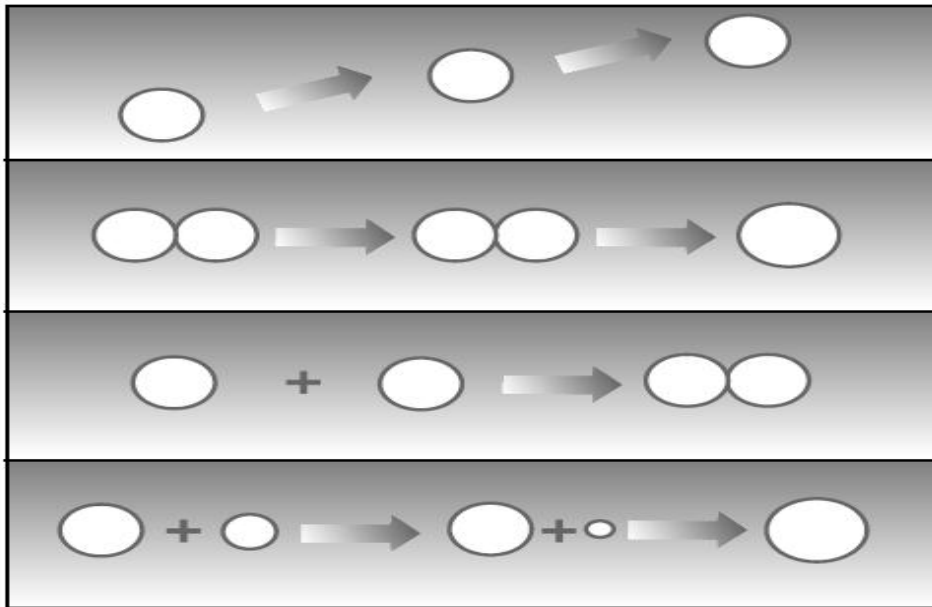


Figure I. 15. Mécanismes de déstabilisation des émulsions (de haut en bas: crémage, coalescence, floculation et mûrissement d'Ostwald⁽²¹⁾)

I-8-3-Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est la capacité d'un liquide à s'étaler sur un solide ou la capacité d'un solide à absorber un liquide. Cet étalement est assuré par la présence des agents mouillants qui sont dans la plupart des cas des tensioactifs. Leur rôle principal est de diminuer la tension superficielle du liquide, permettant ainsi un étalement du liquide plus important.

Le mouillage est lié au module d'Young-Dupré. Dans cette équation, l'angle de contact θ est exprimé en fonction des tensions de surface aux interfaces qui se dessinent entre l'air (V), le solide (S) et le liquide (L).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

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

Le mouillage dépend de l'angle de contact (raccordement) à la frontière solide-liquide-air. Plus il est faible, plus le liquide (solution) mouille la surface. Cet angle de contact(θ) permet de définir le type de mouillage (Figure I.16).

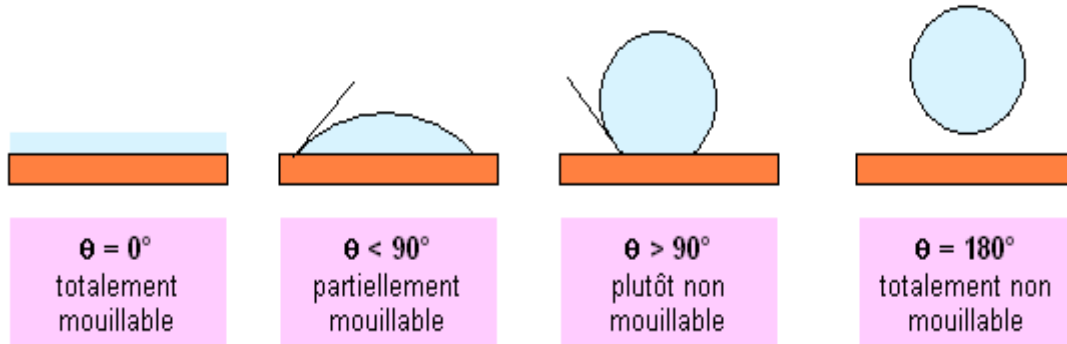


Figure I. 16. Schéma du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions

Le pouvoir mouillant peut aussi être corrélé au temps de mouillage en suivant le test de Draves ⁽²²⁾ (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. Ce pouvoir n'est pas seulement lié à la tension d'adhésion, mais également à ⁽²³⁾ :

- La tension superficielle,
- La viscosité de la solution,
- La vitesse de formation des couches d'adsorption,
- La mobilité des molécules en solution.

I-8-4-Pouvoir détergent

La détergence, est un processus complexe qui implique plusieurs mécanismes basés sur des phénomènes de mouillabilité, d'adsorption aux interfaces liquide/solide, d'émulsification, de solubilisation et de dispersion dans le liquide lessiviel. ⁽⁶⁾

Les détergents sont des composés tensioactifs qui permettent grâce à leurs structures spécifiques et leurs « 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 ménages, etc.

Le pouvoir détergent d'un agent de surface ne peut être défini en valeur absolue car il 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 :

- En 1^{er} lieu les supports et les salissures sont mouillés. Ce phénomène étant particulièrement très important au cours du nettoyage,
- Les agents de surface se déposent en s'orientant de sorte que les parties hydrophobes s'éloignent de la phase eau et les parties hydrophobes s'éloignent de cette dernière,
- Les particules de salissure entourées par les molécules tensioactives s'arrondissent dans le but de réduire, d'une façon considérable, leur surface de contact avec le support,
- Les particules de salissure se trouvent alors dispersées dans le bain du façon d'autant plus stable qu'elles sont généralement chargées négativement, du fait de la présence habituelle d'éléments tensioactifs anioniques, et se repoussent donc mutuellement.

I-8-5-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).

Nous utilisons dans la plupart des cas des agents de surface 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.⁽²³⁾

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.

Les industries qui utilisent de très nombreuses dispersions sont : boues de forage, colorants pour teinture, poudre et produit phytosanitaires, ciment.

Les lignosulfonates possèdent des propriétés dispersantes importantes.

a-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⁽⁹⁾:

- **Stabilisation électrostatique** : consiste à incorporer ou à adsorber des charges en surface des particules créant ainsi des répulsions ioniques entre particules,
- **Stabilisation stérique** : consiste à adsorber une couche protectrice en surface des particules créant ainsi une barrière stérique à l'agrégation,
- **Stabilisation électrostérique** qui est une combinaison des deux précédentes.

Le choix de la méthode de stabilisation et de la nature du (des) tensioactif(s) dépend à la fois de la nature de la particule (surface polaire, apolaire, chargée) et de la phase liquide continue (organique ou aqueuse) :⁽⁹⁾

- 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 solvatoé 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 solvatoé dans le cas de stabilisations stériques par des tensioactifs non ioniques.

A côté de ces différentes propriétés, la Comité International de la Détergence C.I.D à défini d'autres pouvoirs qui sont :

I-8-6-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.

I-8-7-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.

I-9-Systèmes mixtes des tensioactifs

L'utilisation de mélanges d'agents tensioactifs peut se révéler avantageuses par rapport à l'utilisation d'un seul composé, en particulier pour les mélanges pour lesquels l'effet de synergie est substantiel. Plusieurs domaines d'applications font intervenir les systèmes mixtes, par exemple, la cosmétologie, l'industrie du textile, etc.

Nous classons généralement ces systèmes mixtes binaires en fonction de la nature des composants :

a- Non ionique/Ionique

Les non ioniques sont compatibles avec les anioniques et les cationiques, séparément.

Lorsque les tensioactifs ioniques et non ioniques sont mélangés, les propriétés des deux agents tensioactifs sont maintenues :

- Dans le mélange de tensioactifs cationiques et non ioniques, nous n'observons pas en général l'effet synergique.
- Cependant, dans les mélanges de tensioactifs anioniques avec d'autres non ioniques tels que les alcools éthoxylés, un effet synergique est observé.

Les non ioniques moussent moins que les anioniques. Ils peuvent même freiner la mousse de ces derniers lorsqu'ils sont mélangés avec eux ⁽⁴⁾. Plusieurs détergents industriels sont constitués principalement d'un mélange de tensioactifs non ioniques et ioniques. En effet, ce type de systèmes mixtes permet d'obtenir souvent une baisse de la CMC, ainsi que d'autres propriétés favorables telles que le contrôle du pH, de la viscosité.

b- Anionique/Cationique

Le mélange équimolaire de tensioactifs cationiques et anioniques se neutralisent mutuellement en solution aqueuse, avec précipitation et perte de leurs propriétés respectives. Cependant nous pouvons éviter cette incompatibilité, en utilisant des proportions non équimoléculaires en présence d'un non ionique comme solvant ternaire.

Ces systèmes, appelés également systèmes catanioniques, sont très étudiés à cause probablement des fortes interactions attractives existant entre les molécules tensioactifs de charges opposées ⁽²⁴⁾. Les propriétés de surface de mélange dépendent en particulier de la longueur de chaîne des deux agents de surface : lorsque les groupements hydrophobes des deux composants du système mixte sont identiques, la synergie est optimale.

Exemple des systèmes mixtes

- Les liquides vaisselles traditionnels ont des formules basées sur des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS) généralement associés à des alcools de sulfates éthoxylés (LES : Lauryl Ether Sulfate moins sensible à la dureté de l'eau).
- Les systèmes α -oléfine-sulfonate / lauryléthersulfate (AOS/LES) sont efficaces mais plus coûteux. Associés à l'oxyde d'amine, ils permettent l'obtention de produits très doux pour la peau. Parmi les AOS, les chaînes en C₁₄ sont les plus performantes (de plus peu sensibles à la dureté de l'eau) ⁽²⁵⁾.
- Les mélanges d'alkylaryl sulfonates secondaires (SAS, par exemple Hostapur®, C₁₄ - C₁₇) et LES ont de très bons pouvoirs moussants en eau dure comme en eau douce. Ils présentent en outre une bonne compatibilité avec la peau, autorisant une utilisation fréquente. ⁽²⁶⁾
- Les mélanges alcool-sulfates PAS/LES sont très performants mais plus chers que les combinaisons classiques LAS/LES : on les associe généralement à des alcanolamides et au toluènesulfonate. ⁽²³⁾

I-10-Phénomènes de synergie

Le synergisme est très important dans l'étude d'un mélange de deux agents tensioactifs ou même plus. Il signifie que l'effet total du mélange (le travail du mélange) dépasse la somme des effets des composés individuels. Nous rencontrons couramment des exemples de synergisme dans le mouillage et l'émulsification aussi bien que dans la détergence.

Dans la plupart des mélanges de tensioactifs, il existe des interactions attractives donnant lieu au synergisme qui induit au renforcement de certaines propriétés des systèmes purs telles que la CMC, la tension de surface minimum, etc.

Plusieurs études ont été réalisées pour quantifier cette notion, en apportant une classification de la synergie. Nous distinguons :

- **Une synergie de type (I)**

Dans ce type, les micelles mixtes sont formées plus facilement que celles des composants purs, c'est-à-dire que la CMC du mélange est plus faible que celles des agents tensioactifs purs.

- **Une synergie de type (II)**

Ce type de synergie concerne la réduction de la concentration nécessaire pour abaisser la tension superficielle jusqu'à une valeur donnée. Ainsi, un mélange binaire possède cette propriété quand la concentration totale de tensioactif dans le mélange est inférieure à celle des deux composants purs.

- **Une synergie de type (III)** ⁽¹²⁾

Cette forme de synergie existe dans un système binaire tensioactif lorsque la valeur minimale de la tension superficielle à la CMC dans le mélange est inférieure à celle de chacun des deux surfactants purs.

Chapitre II :
Applications des
tensioactifs dans
les différents
domaines

II-1-Industrie cosmétologique

Notre peau, nos cheveux et nos muqueuses sont le siège de sécrétions grasses qui fixent les salissures, les germes ambiants et les résidus protéiques de la desquamation. Ce sont précisément ces sécrétions de matières grasses, le sébum accompagné des débris de kératine, que l'on cherche à éliminer pour améliorer notre apparence et notre hygiène⁽²⁷⁾.

Les tensioactifs sont donc des composés indispensables dans le domaine cosmétologique (shampooing, crème à raser, etc.) du fait de leurs propriétés physico-chimiques.

• Impératifs de qualité exigés par la cosmétologie

Pour être utilisables en cosmétologie, les tensioactifs industriels doivent répondre à certains impératifs :

- a) Lors de la formulation, les tensioactifs sont souvent associés à d'autres composés pour que le produit fini ait un pH proche de celui de la peau, et soit non irritant ou toxique,
- b) Les tensioactifs ne doivent pas présenter d'odeur désagréable ou impossible à masquer convenablement,
- c) Leurs teintes doivent être peu marquée,
- d) Le goût du tensioactif peut parfois être pris en considération, tel est le cas pour l'utilisation dans un dentifrice, un rouge à lèvres.

II-1- 1-Agents de surface en cosmétologie

Sur le marché, il existe plusieurs catégories de tensioactifs destinés au domaine cosmétologique, citons :

a-Tensioactifs anioniques

1-Savons

Pour les emplois cosmétologiques du savon, les matières premières doivent être particulièrement épurées. Ces matières confèrent au savon ordinaire ses qualités pratiques et assurent le minimum d'action irritante sur la peau. Par exemple le lauréate de sodium, seul, possède un bon pouvoir moussant, mais il est insuffisamment plastique, trop dur, trop soluble dans l'eau et il se montre irritant pour l'épiderme ; tandis que le stéarate de sodium, seul, n'est pas irritant avec un faible pouvoir moussant dans l'eau froide alors que l'oléate présente un meilleur caractère plastifiant, mais ne peut convenir seul. En résumé, le savon ordinaire est

une association judicieuse de lauréate de sodium (C_{12}), myristate (C_{14}), palmitate (C_{16}), stéarate (C_{18}), oléate (C_{18} non saturé) pour ne citer que ses constituants majeurs⁽⁴⁾.

Le savon de toilette continue d'être le détergent corporel le plus populaire et le plus répandu à cause de son prix, jusqu'ici, moins élevé que celui des autres tensioactifs. Il est issu de la transformation de savon brut par une série d'opérations mécaniques au cours desquelles il est desséché, homogénéisé, additionné de parfum, éventuellement de colorants ou autre adjuvants (glycérine, lanoline, etc.), puis moulé⁽⁴⁾.

En dehors de son large emploi dans les pains de toilette, le savon sodique est encore utilisé dans certains :

- Shampoings en poudre,
- Dentifrices (auxquels il communique de la plasticité, mais une saveur peu agréable),
- Rouge à lèvres indélébiles, brevetés,
- Crèmes-barrière.

Les savons à ion sodium sont plutôt durs (nous les trouvons dans les savonnettes). Ceux à ion potassium sont plus mous (employés dans les mousses à raser ou comme émulsionnant dans les crèmes)⁽²⁸⁾.

2-Laurylsulfates

Les laurylsulfates sont les agents de surface les plus utilisés en cosmétiques surtout dans les shampoings. Commercialement, ils se présentent sous trois formes :

- **Solutions aqueuses** : ce sont des liquides jaunes, épais, transparents à la température ordinaire, mais qui se troublent au froid et peuvent même se prendre en masse. Leur odeur est habituellement faible et caractéristique des dérivés du coprah. Elles sont employées dans les shampoings liquides. Pour cette raison, elles sont fréquemment « épaissies », c'est-à-dire rendues plus visqueuses, par addition de petites quantités d'électrolytes ou surtout d'alkyléthanolamides. Diluées à 20-25 % dans l'eau, elles donnent, par agitation, une mousse épaisse, douce, onctueuse.⁽⁴⁾
- **Pâteuses** : ces formes sont souvent employées dans la formulation shampoings crèmes. Elles sont en général à 25-40%. L'eau représente 30-35% en moyenne⁽⁴⁾.
- **Poudre** : leur concentration peut atteindre et même dépasser 90% de matière active. Cette forme est caractérisée par une faible odeur due à l'opération de séchage par atomisation. Ce fait est particulièrement utile pour leur emploi dans les dentifrices,

où le laurylsulfate de sodium tend largement à remplacer le savon, comme détergent moussant .

3-Alkyl-polypéptides

Ce sont des liquides épais, jaunâtres, solubles dans l'eau, en donnant des solutions limpides. En dehors de leurs qualités surfactives (stabilité aux eaux dures, aux variations de pH, moussage, etc.). Ces produits offrent la particularité d'être des détergents et émulsionnants, doués d'un remarquable pouvoir protecteur colloïdal, (grâce à la chaîne polypéptidique), ménageant la peau et le cheveu ⁽⁴⁾. Ils sont employés dans les shampooings, les crèmes et laits démaquillants, les pains de toilette, les produits à raser, etc.

b-Tensioactifs cationiques

Ils sont parmi les plus irritants, présents dans les produits de coiffage pour leurs propriétés antistatiques. Par exemple : Les sels d'ammonium quaternaire allergisants et irritants pour les yeux et la peau ; ils sont peu employés en cosmétologie, ou bien ils sont associés à d'autres composés pour atténuer ces effets. Ils ont cependant des propriétés antibactéricides intéressantes.

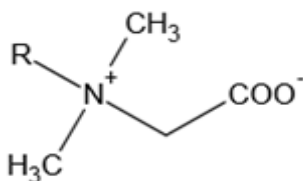
Exemples d'applications cosmétologiques des cationiques

- **Soins de la peau** : les cationiques permettent d'obtenir des spécialités aseptisantes,
- **Crèmes et liquides désodorisants** : les cationiques possèdent la propriété de stopper les fermentations putrides et d'éviter ainsi les mauvaises odeurs,
- **Après shampooings à base de tensioactifs anioniques**, ils neutralisent les traces d'anionique adsorbé sur le cheveu, facilitent le démêlage et communiquent à la chevelure un toucher soyeux.

c-Tensioactifs Amphotères ⁽²⁸⁾

Ce sont d'excellents détergents. Non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampooings doux, produits pour peau sensible, démaquillants pour les yeux, lotions et gels dermatologique.

Par exemple : Les dérivés de bétaines



Les acides aminés et leurs dérivés sont très utilisés comme co-tensioactifs pour stabiliser les microémulsions en cosmétologie.

d-Tensioactifs non ioniques

Ces tensioactifs sont biologiquement sans risques mais très coûteux, utilisés comme auxiliaire de formulation. Nous les retrouvons dans la formulation de nombreux produits tel que :

- **Crème à raser** : les non ioniques y sont souvent associés, comme additifs, aux savons formés in situ constituant le corps de base.
- **Shampooings** : les non ioniques, dans leur ensemble sont peu moussants. On les emploie beaucoup comme additifs, synergistes, associés aux alkylsulfates et éthersulfates
- **Hydrosolubilisation des parfums (microémulsion)** : est réalisée en mélangeant le parfum avec des non ioniques, en proportion telle que le mélange soit miscible avec l'eau, sans trouble, en toutes proportions. L'HLB des non ioniques doit se situer, de préférence entre 12 et 18, suivant la nature chimique prédominante du parfum⁽⁴⁾.

II-1- 2- Exemples industriels de formulations de soins personnels et le rôle des agents de surface

Les cosmétiques rincés sont un domaine qui regroupe les produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches et dentifrices, etc.

a. Shampooings

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les tensioactifs sont des molécules d'un grand intérêt en coiffure. Ils participent au nettoyage des cheveux.

Les shampooings sont des produits cosmétiques très consommés assurant la propreté et la beauté de la chevelure. Ils résultent du mélange de plusieurs tensioactifs, parfum, colorant et un ensemble d'autres substances assurant différentes fonctions.

Le choix des tensioactifs est gouverné par la nécessité d'avoir des substances non toxique, non irritantes, capables d'enlever les saletés sans être agressif et produire une mousse stable et légère. Souvent s'ajoutent à ces propriétés des propriétés germicides et bactériostatiques qui sont intéressantes car il est nécessaire qu'un shampooing soit peu favorable au développement de bactéries⁽²⁹⁾.

Plusieurs agents tensioactifs sont utilisés dans des formulations de shampooing, par exemple :

- **Tensioactifs anioniques** fournissent beaucoup de mousse et de détergence. Les plus couramment utilisés sont le lauryl éther sulfate de sodium (SLES), le laurylsulfate d'ammonium (SLA), et ammonium lauryl éther sulfate (ALES), et le laurylsulfate de sodium⁽³⁰⁾

- **Tensioactifs amphotères** sont généralement associés à d'autres tensioactifs (anioniques et non ioniques) pour formuler des shampoings doux (pour bébé), par exemple : Acide aminé substitué, dérivé de bétaine ou d'imidazoline.
- **Tensioactifs non ioniques** : ils sont pour la plupart inclus comme tensioactifs secondaires, puisque beaucoup d'entre eux sont très doux et agissent comme des stabilisateurs de mousse et des épaississants, et peut être plus nécessaire dans des formulations pour les cheveux gras ⁽²²⁾. Les plus couramment utilisés sont le monoéthanolamide, les alcools gras éthoxylés, les esters de polyols, etc.
- **Tensioactifs cationiques** : Ils ont un effet adoucissant sur les cheveux après lavage. Exemples : le stéaryl diméthyl benzyl chlorure d'ammonium, le chlorure de cétyltriméthylammonium, le distéaryl diméthyl ammonium ou le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl- amine.

Aux tensioactifs sont ajoutés des agents de conditionnement tels que la lanoline qui donne aux cheveux un toucher agréable, des modificateurs de viscosité tels que les alginates, des opacifiants comme les acides cétylique et stéarique, des éclaircissants comme l'alcool éthylique et des complexants tels que l'EDTA qui constituent des pièges pour les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} et qui évitent les phénomènes de redéposition des sels insolubles de ces métaux. ⁽²⁹⁾

II-2- Industrie des détergents

La détergence est le processus correspondant à la séparation des salissures de leur substrat par mise en solution ou en dispersion. La détergence a pour effet le nettoyage des surfaces. Elle fait intervenir plusieurs phénomènes physico-chimiques ⁽²⁾.

Suite aux nouvelles techniques domestiques et aux nouveaux tissus et matériaux, des nouveaux produits de nettoyages sont apparus pour assurer une meilleure détergence, mais aussi une parfaite sécurité pour l'utilisateur et un respect de l'environnement.

1-Savon

Les savons sont des mélanges d'ions carboxylates et de cations métalliques (ions sodium ou potassium). L'ion carboxylate est un agent tensio-actif qui abaisse la tension superficielle de l'eau. Il assure le lavage grâce à quatre propriétés :

a-Pouvoir mouillant

L'eau savonneuse mouille la surface de contact (les fibres du linge, l'assiette, la table, la peau, etc.) plus efficacement que l'eau.

b-Pouvoir émulsifiant

Le pouvoir émulsifiant de l'eau savonneuse permet d'isoler la saleté accumulée sur la surface par formation des micelles

c- Pouvoir dispersant

De par les propriétés des ions carboxylates et la structure des micelles, celles-ci se repoussent les unes des autres et se retrouvent donc dispersées dans l'eau savonneuse.

d-Pouvoir moussant

Il se forme un film d'ions carboxylate à la surface de l'eau de faible tension superficielle. Par agitation de l'eau savonneuse, des bulles d'air peuvent alors être emprisonnées. La mousse n'intervient pas en tant que telle dans le lavage mais, c'est un indicateur de la tension superficielle du liquide et donc de son pouvoir détergent.

Il faut noter que le savon est un agent tensio-actif anionique mais que pour des raisons historiques il est généralement traité à part.

2- Les détergents de synthèses

a-Multiples fonctions des détergents de synthèses

- Mouiller le substrat à nettoyer et les salissures,
- Emulsionner les huiles et graisses et l'ensemble des salissures émulsionnables,
- Maintenir les salissures en suspension,
- Adoucir l'eau, éviter la précipitation de sels de cations de métaux alcalinoterreux ou dissoudre de tels dépôts,
- Maintenir un pH optimal de l'ordre de 9 à 10,
- Oxyder les salissures colorées,
- Détruire les substances protéiques,
- Donner au linge lavé des propriétés agréables de toucher, d'odorat et de couleur,
- Eviter la corrosion des machines à laver.

b-Principaux ingrédients présents dans les détergents

Il est possible de classer les constituants d'un détergent en quatre catégories :

b-1-Tensioactifs

Les plus utilisés pour la détergence sont les tensioactifs anioniques et non ioniques avec des valeurs de HLB comprises usuellement entre 10 et 16.

Les tensio-actifs anioniques possèdent, grâce à leur " tête " hydrophile, de bonnes propriétés dispersantes et "antiredéposantes". En revanche, ces charges négatives peuvent réagir avec

les ions Ca^{+2} et Mg^{+2} et réduire ainsi le pourcentage de tensioactifs participant effectivement au lavage.

Les tensioactifs non ioniques ne réagissent pas avec Ca^{+2} et Mg^{+2} . Ils sont particulièrement bien adaptés au nettoyage de salissures telles que les huiles et les graisses. Ils moussent peu et mouillent bien les textiles synthétiques.

Les principaux tensioactifs utilisés, ainsi que leurs propriétés les plus importantes sont résumés dans le (Tableau II.1).⁽²³⁾

b-2-Adjuvants actifs ou builders

Il est nécessaire d'introduire dans les formulations des agents anticalcaires qui vont adoucir l'eau, d'ajuster l'alcalinité de l'eau de lavage ce qui entraîne une transformation des salissures grasses d'origine animale ou végétale en savons par saponification et aussi de contribuer aux caractéristiques physiques des détergents en poudre.

Les produits utilisés peuvent être classés en agents séquestrant comme le tripolyphosphate de sodium (STPP) ou le sel trisodique de l'acide nitrilotriacétique (NTA) et en agents précipitant comme le carbonate de sodium, les silicates, le pyrophosphate de sodium qui forme des sels insolubles avec Ca^{+2} et Mg^{+2} .⁽²⁹⁾

b-3- Agents de blanchiment et les additifs divers

Les additifs représentent environ de 5 à 40% des formules usuelles. Il s'agit essentiellement des agents de blanchiment (jusqu'à 30%) et de différents produits destinés à apporter certaines propriétés au produit formulé.⁽²⁹⁾

- **Agent de blanchiment**

Les agents de blanchiment sont capables de décolorer les tâches et d'éliminer les salissures irréversiblement par une réaction chimique, le plus souvent une oxydation. Il s'agit du percarbonate et du perborate de sodium.

- **Additifs divers**

Alcools : l'éthanol et l'isopropanol sont largement utilisés dans les détergents liquides où ils agissent comme solvants. Les alcools dissolvent les huiles et les graisses et abaissent la température de congélation de la formulation liquide. Enfin, ils peuvent aussi empêcher le développement de micro-organismes.

Agents antiredéposition : la carboxyméthylcellulose empêche la redéposition des salissures sur les fibres contenant du coton. Dans le cas des textiles synthétiques, des dérivés cellulosiques et divers tensioactifs tels que des alkylamines se sont révélés être efficaces.

Azurants optiques : ils sont utilisés dans les formules liquides ou en poudres afin d'éviter le jaunissement des textiles. Ces composés sont des substances fluorescentes, incolores, possédant la propriété d'absorber la lumière située dans le proche UV émise par le soleil ou par certaines sources lumineuses artificielles⁽⁶⁾.

Agents complexants : le rôle des agents complexants est de chélater les traces de cations de métaux lourds pouvant provenir de l'eau de lavage ou des détergents utilisés : fer, cuivre, nickel, chrome, etc. à l'aide des anions complexants classiques : EDTA, NTA, acide citrique, etc.

Enzymes : certaines tâches d'origine biologique ne peuvent être éliminées ni par l'action des tensioactifs ni par l'action des agents de blanchiment. Pour les enlever on fait appel à des enzymes qui peuvent être :

- Des protéases qui fragmentent les chaînes moléculaires de protéines d'œufs, de lait, de sang, etc.
- Les amylases dégradant les amidons,
- Les lipases décomposant les graisses,
- Les cellulases attaquant les fibrilles du coton sont d'une utilisation plus récente.

Promoteurs et régulateurs de mousse : pour des raisons psychologiques, les détergents doivent mousser et d'ailleurs des produits comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium sont fortement moussants. Par contre, l'importance de cette mousse doit être contrôlée par l'addition d'antimousses qui paradoxalement peut être du savon si la formule ne contient pas d'agents complexants trop fortement les ions Ca^{+2} .⁽²⁹⁾

Colorants, parfums : Des colorants, généralement bleus, verts ou roses, et des parfums sont ajoutés pour des raisons évidentes d'agrément.

b-4-Charges

Les charges sont essentiellement constituées par l'eau et le sulfates de sodium. Il est en effet nécessaire de conserver une teneur en eau sensiblement égale à celle correspondant au taux d'humidité moyen de l'atmosphère si l'on veut éviter des phénomènes d'hydratation ou de déshydratation au stockage entraînant des problèmes de prise en masse.⁽²⁹⁾

Tableau II. 1. Propriétés des différents tensioactifs utilisés dans les formules de liquide ⁽²³⁾

Anioniques	Propriétés
LAS (alkylbenzène sulfonâtes linéaire)	Prix bas Mousse abondante sauf en eau dure Bonne détergence en général
AES (alcool d'éther sulfate) LES (lauryl éther sulfate)	Synergie avec LAS (mousse) Bonne tolérance à la dureté de l'eau Bonne solubilité dans l'eau Bonne compatibilité avec la peau
AOS (alpha oléfine sulfate)	Bonne détergence Très bonne compatibilité avec la peau Propriétés moussante faible
PAS (alcool primaire sulfates)	Bon pouvoir moussant Solubilité et détergence acceptables Moins sensible à la dureté de l'eau
SAS (alkyl secondaire sulfonâtes)	Bonne détergence Bonne solubilité bonne compatibilité avec la peau
Non ioniques	Propriétés
EA (éthoxylate d'alcool)	Performants sur les salissures grasses Insensibles à la dureté de l'eau Peu de mousse
APG (alkyl polyglucoside)	Bonne performance Bon comportement vis-à-vis la peau Meilleur biodégradabilité

3- Enlèvement des salissures grasses

Nous traiterons les mécanismes de la détergence sur les articles textiles ménagers où nous trouvons principalement des salissures grasses (graisse ou huile).

3-1 Mécanisme d'enlèvement des salissures grasses «Théorie rolling-up »

L'enlèvement des salissures grasses fixées sur le tissu fait intervenir plusieurs mécanismes dont le plus important est le rolling-up décrite par Stevenson en 1953 ⁽⁶⁾.

Le rolling-up peut être défini comme le détachement d'une salissure (gouttelette d'huile par exemple) d'un substrat sous l'effet conjoint d'une augmentation de l'angle de contact θ et d'une force mécanique (poussée d'Archimède ou agitation) ⁽⁶⁾.

Les tensioactifs s'adsorbent sur la fibre et la salissure dans le but de diminuer les tensions interfaciales entre l'eau et la fibre textile d'une part, et entre l'eau et la salissure grasse

(gouttelette d'huile) d'autre part. Par conséquent, sous l'influence de ces forces, l'angle de contact θ augmente pour atteindre une nouvelle valeur (θ').

- Dans le cas où $\theta' < 90^\circ$ (Figure II. 1.a), sous l'influence des forces hydrodynamiques (agitation, poussée d'Archimède), la salissure grasse a tendance à s'étirer d'autant plus facilement que γ_{HE} est faible. Mais dans ce cas là nous avons un détachement partiel de la salissure grasse.
- Dans le cas où $\theta' > 90^\circ$ (Figure II. 1.b), sous l'action des forces hydrodynamiques nous avons un allongement de la salissure grasse qui peu à peu réduit la surface de contact jusqu'au détachement de la totalité de la gouttelette d'huile.

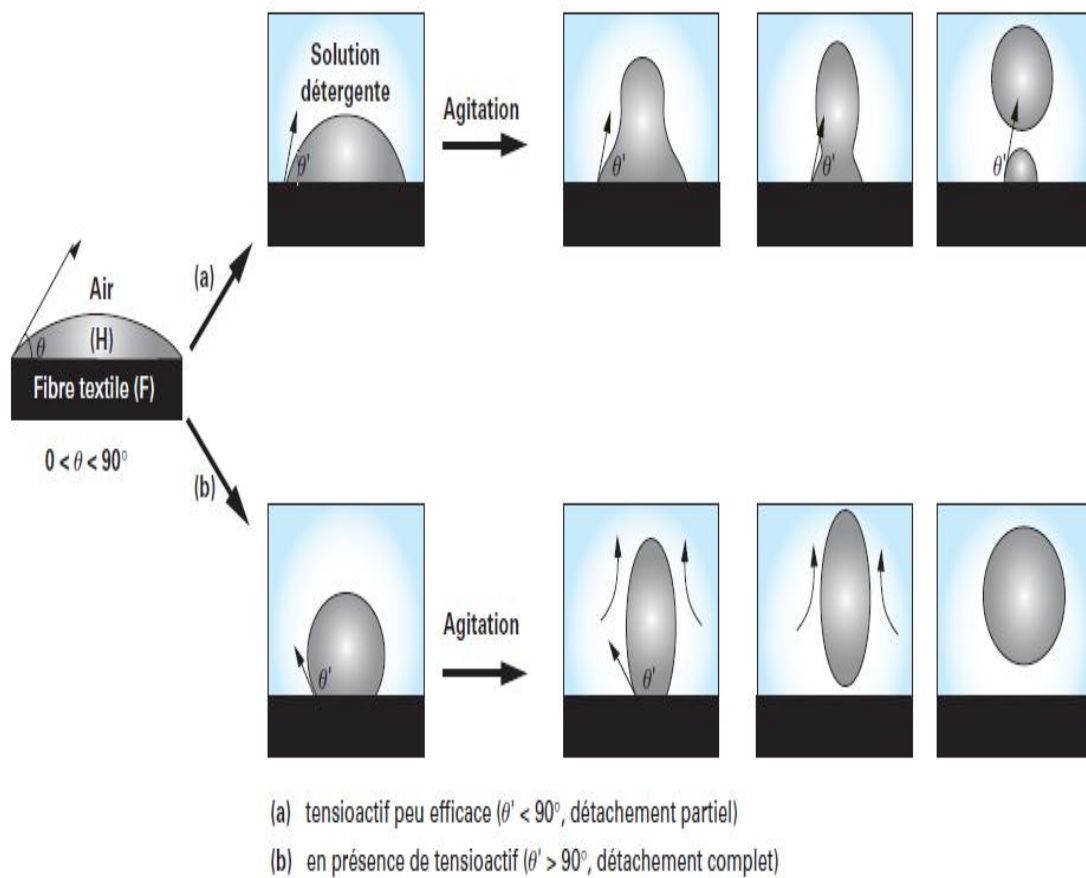


Figure II. 1. Enlèvement de salissures grasses (H) par le mécanisme « rolling-up » ⁽⁶⁾

II-3-Industrie des textiles

L'industrie des textiles est un domaine très vaste qui regroupe plusieurs applications comme la teinture des textiles.

Cette application fait appel aux produits chimiques qui présentent des propriétés physico-chimiques spécifiques, les plus importants sont les tensioactifs.

II-3-1-Les tensioactifs⁽³¹⁾

Les tensioactifs utilisés dans l'industrie textile sont classés en quatre catégories principales : agents de lavage, adjuvants dans le bain de teinture, agents d'adoucissage et produits antistatiques. Selon leur structure chimique, ils sont classés en :

a-Tensioactifs non ioniques

L'industrie textile utilise en grande partie des tensioactifs non ioniques dans des domaines variés (par exemple en tant qu'agents de lavage/dispersants, agents d'unisson, etc.). Ci-après quelques exemples des non ioniques :

- Ethoxylats d'alcool gras,
- Ethoxylats d'amines grasses,
- Ethoxylats d'acides gras,
- Ethoxylats de triglycéride,
- Ethoxylats d'alkylphénol,
- Additifs d'oxyde d'éthylène/d'oxyde de propylène,

b-Tensioactifs anioniques

Ci-après les tensio-actifs anioniques couramment utilisés dans les procédés textiles :

- Les sulfates (par exemple les éthoxysulfates d'alcool, les alkanolamide sulfates, les huiles végétales sulfatées),
- Les sulfonâtes (par exemple les alkylbenzène sulfonâtes, les huiles végétales sulfonées, les naphthalènes de sulfonates, les lignines sulfonates),
- Les alkyléthers phosphatés,
- Les carboxylates (produits de condensation d'acides gras, sels alcalins d'acides gras).

Les tensio-actifs anioniques présentent plusieurs avantages : ils constituent des agents émulsifiants de l'huile et des dispersants de colorants de bonne qualité, d'excellents agents mouillants et leur prix est peu élevé. En revanche, ils génèrent une grande quantité de mousse, et les tensio-actifs à base de sulfate risquent d'être sensibles au calcium et au magnésium.

c- Tensioactifs cationiques

Les tensio-actifs cationiques sont rarement utilisés dans l'industrie textile. Les composés quaternaires d'ammonium (sels) s'utilisent, par exemple, en tant que retardateurs de colorants cationiques, difficilement dégradables et solubles dans l'eau.

d-Tensioactifs amphotères

Les tensioactifs amphotères ne sont pas couramment utilisés dans l'industrie textile. Leur principal avantage est de pouvoir les utiliser dans un milieu alcalin ou acide, et en combinaison avec des tensioactifs cationiques ou anioniques.

Les dérivés de composés d'ammonium quaternaires sont très rarement utilisés, tandis que l'emploi d'autres types à toxicité moindre est en augmentation :

- Dérivés de bétaine,
- Imidazolines,
- Ethylates d'amine grasse modifiés (ils ont une excellente capacité d'émulsification et de dissolution pour éliminer les oligomères lors du lavage en milieu réducteur des fibres polyester).

II-3-2-Teinture des textiles

1-Principes généraux de la teinture

La teinture est une technique pour colorer une matière textile dans laquelle un colorant est appliqué au support de manière uniforme, afin d'obtenir une nuance homogène, avec un rendement et des solidités appropriées à son usage final.

La teinture des textiles implique l'usage d'un certain nombre de produits chimiques et de différents produits auxiliaires pour favoriser le procédé de teinture. Ils sont généralement des préparations qui contiennent plusieurs constituants tels que les tensioactifs, les polymères, les oligomères solubles dans l'eau et les dispersions de polymères. Ces produits jouent les rôles suivants :

- **Agents mouillants, pénétrants et désaérants**

Les agents mouillants et désaérants assurent souvent la même fonction : celle d'expulser l'air du support textile contenu dans le bain de teinture. L'utilisation d'agents pénétrants est invariablement associée à la teinture de fils à haut coefficient de torsion pour lesquels ils améliorent le transfert du colorant dans l'assemblage de fils. Tous les produits de cette classe sont des tensioactifs puissants. Les produits commerciaux couramment utilisés sont

principalement des composés facilement biodégradables, tels que les éthers et les esters polyglycoliques d'alcool (également sous forme de mélanges avec le sulfone d'alcane), mais nous pouvons aussi rencontrer des produits faiblement dégradables, tels que les amines éthoxylées.⁽³¹⁾

- **Dispersants**

Les substances couramment utilisées en tant que dispersants sont des produits de condensation de l'acide naphthalène sulfonique avec le formaldéhyde et les lignosulfonates. Nous appliquons également des tensioactifs anioniques et non ioniques (par exemple les alcools éthoxylés, les alcools phosphatés et les sulfonates de naphthalène).⁽³¹⁾

- **Agents d'unisson**

Pour les procédés de teinture en discontinu, nous utilisons les agents d'unisson pour améliorer la distribution uniforme du colorant à l'intérieur de la fibre. Ils sont utilisés pour les différents types de fibres, il est possible d'employer des substances diverses. Les substances les plus couramment utilisées sont regroupées dans le (Tableau II.1).

- **Agents anti-mousses**

Nous utilisons des produits formulés destinés à supprimer la formation de mousse qui n'ont aucun effet négatif sur le résultat de la teinture. La plupart sont à base de dérivés siliconés.⁽³¹⁾

2-Mécanisme de la teinture du textile

Le mécanisme de la teinture de fibre textile comporte quatre phases différentes :

- En premier lieu, le colorant dissout ou dispersé au préalable dans le bain de teinture diffuse à partir du bain vers le support,
- La deuxième phase consiste en l'adsorption du colorant sur la surface de la matière textile. Ce procédé est contrôlé par l'affinité (substantivité) du colorant pour la fibre,
- Le colorant diffuse/migre à l'intérieur de la fibre jusqu'à ce qu'elle soit teinte de façon uniforme.

Tableau II. 2. Composés habituellement rencontrés parmi les agents d'unisson. ⁽³¹⁾

Fibre	Colorant	Constituants possibles
Fibres cellulosiques	Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> • Ethoxylates d'alcool gras • Ethoxylates d'amines grasses • Amines du polyamide • Polyvinylpyrrolidone
	Colorants directs	<ul style="list-style-type: none"> • Tensio-actifs non ioniques, tels que les alcools gras éthoxylés, les amines grasses, les acides gras d'alkyl phénol ou les polymères d'oxyde de propylène. • Tensio-actifs anioniques, tels que les sulfates d'alcool gras et les sulfates d'alkyl aryl. • Polyvinylpyrrolidone
Laine	Colorants acides, métallifères et réactifs	<ul style="list-style-type: none"> • Amines grasses éthoxylées • Composés d'ammonium quaternaire • Anion bisulfate (HSO_4^-) • D'autres tensio-actifs non ioniques, tels que les alcools gras éthoxylés, les acides gras, l'alkylphénol et les mercaptans gras peuvent également être retrouvés dans des produits spécifiques
Polyamide	Colorants acides et métallifères	<ul style="list-style-type: none"> • Tensio-actifs anioniques, cationiques et non ioniques utilisés pour la laine. • Produits de condensation d'acides sulfoniques aromatiques, de sulfates d'alkyl (aussi appelés "Agents de réserve/agents bloquants polyamide").
	Colorants dispersés	Tensio-actifs non ioniques
Polyester	Colorants dispersés (dans des conditions HT)	<ul style="list-style-type: none"> • Huile de castor éthoxylée, acide stérique, alkylphénols. • Mélanges d'alcools, d'esters ou de cétones à longueur de chaîne moyenne et avec des systèmes d'émulsification. • Par le passé, des véhiculeurs dangereux étaient utilisés en tant qu'agents d'unisson. De nos jours, on ne les utilise plus au cours de procédés de teinture à haute température.
Polyacrylonitrile	Colorants basiques	<ul style="list-style-type: none"> • Sels d'ammonium quaternaire avec des chaînes latérales d'alkyl gras C_{12}-C_{14} (également connus comme retardateurs). • Sels d'ammonium quaternaire avec des systèmes à anneaux aromatiques

II-4- Industrie pharmaceutique

L'industrie pharmaceutique est un utilisateur important de tensioactifs pour plusieurs raisons. Ils sont importants :

- En tant qu'auxiliaires de formulation pour la délivrance de principes actifs sous forme de solutions, d'émulsions, de dispersions, de gélules ou de comprimés,
- Pour le rôle qu'ils jouent dans l'amélioration de la perméabilité du médicament à travers les membranes et les barrières du corps,
- Dans la préparation de médicaments à libération lente du principe actif.

Remarque

Un médicament injecté dans la circulation sanguine est considéré comme totalement biodisponible, par conséquent, la quantité des agents tensioactifs et d'autres excipients inactifs dans des formes posologiques intraveineuses est généralement très limitée.⁽³⁰⁾

Les tensioactifs utilisés dans l'industrie pharmaceutique doivent répondre à des impératifs réglementaires très stricts de toxicité, pour limiter les effets secondaires, etc.

II-4-1- Les tensioactifs utilisés dans l'industrie pharmaceutique

a. Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont utilisés comme agents émulsifiants dans la fabrication de crèmes, pommades, lotions et autres produits à usage externe.⁽³²⁾ En outre, ils sont également utilisés pour promouvoir l'action des médicaments antimicrobiens à l'intérieur de corps.

- Le dodécylsulfate de sodium est utilisé en pharmacie comme un nettoyant préopératoire pour la peau ayant une action bactériostatique contre les bactéries. Il est également utilisé dans les shampooings médicamenteux et la pâte dentifrice.⁽³³⁾
- Les éthersulfates (sulfates d'alcools polyoxyéthylés) $R-(OCH_2-CH_2)_n-SO_4^- M^+$ ($n < 6$). Ils possèdent une meilleure solubilité dans l'eau que les alkyles sulfates, une meilleure résistance aux électrolytes et une plus faible irritation de l'œil et la peau.⁽³³⁾
- Les huiles sulfatées : par exemple, l'huile de ricin sulfatée (triglycéride de l'acide gras 12 hydroxyoléique) qui est utilisée comme un agent émulsifiant dans des crèmes huile-dans-eau et des pommades (non irritantes).⁽³³⁾

b. Tensioactifs cationiques

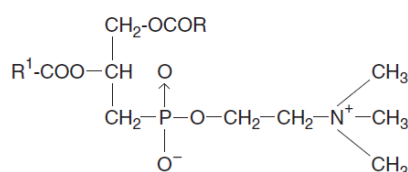
- Le Cetrimide B.P. : Il s'agit d'un mélange constitué de tétradécyle (68%), dodécyle (22%) et hexadécyle (7%) du bromure de triméthylammonium. Les solutions contenant 0,1 à 1% de Cétrimide sont utilisées pour nettoyer la peau, plaies et

brûlures, dans les shampoings pour enlever les écailles de la séborrhée, et aussi dans la crème Cetavlon.⁽³³⁾

- Le chlorure de benzalkonium. Il s'agit d'un mélange de chlorures d'alkyl benzyl ammonium. Dans les solutions diluées (0,1 à 0,2%), il est utilisé comme préopérateur pour la désinfection des muqueuses et de la peau, et comme agent de conservation pour les collyres.⁽³³⁾

c. Tensioactifs zwitterioniques

Le tensioactif zwitterionique le plus couramment utilisé en pharmacie est la lécithine (phosphatidylcholine) qui est utilisée en tant qu'émulsifiant huile-dans-eau.⁽³³⁾



Lécithine

d. Tensioactifs non-ioniques

- Esters de sorbitane

Les produits du commerce sont des mélanges d'esters partiels de sorbitol et ses mono et di-anhydrides. Plusieurs esters de sorbitane peuvent être identifiés (Tableau II.3). Ces esters sont insolubles dans l'eau (faible HLB) et solubles dans l'huile, et sont utilisés comme émulsifiants (eau/huile).⁽³³⁾

- Polysorbates

Ce sont les dérivés éthoxylés d'esters de sorbitane. Les produits commerciaux sont des mélanges complexes d'esters partiels de sorbitol et ses mono et di-anhydrides condensés avec un nombre approximatif de moles d'oxyde d'éthylène. Ils ont une HLB élevée, sont solubles dans l'eau et sont utilisés en tant qu'émulsifiants dans les émulsions huile-dans-eau⁽³³⁾. Une liste des polysorbates est donnée dans le Tableau II.4

Tableau II. 3. Principaux esters de sorbitane et leurs HLB ⁽³³⁾

Nom chimique	Nom commerciale	HLB
Sorbitan monolaurate	Span 20	8,6
Sorbitan monopalmitate	Span 40	6,7
Sorbitan monostearate	Span 60	4,7
Sorbitan tristearate	Span 65	2,1
Sorbitan monooleate	Span 80	4,3
Sorbitan trioleate	Span 85	1,8

Tableau II. 4. Différents polysorbates et leurs HLB ⁽³³⁾

Nom chimique	Nom commerciale	HLB
Polyoxyéthylène sorbitane monolaurate	Tween 20	16,7
Polyoxyéthylène sorbitane monopalmitate	Tween 40	15,6
Polyoxyéthylène sorbitane monostéarate	Tween 60	14,9
Polyoxyéthylène sorbitane tristéarate	Tween 65	10,5
Polyoxyéthylène sorbitane monooléate	Tween 80	15

II-5-Industrie agroalimentaire

Les tensioactifs ont été utilisés dans l'industrie alimentaire pendant de nombreux siècles. Ceux-ci interviennent à différents niveaux du processus de production.

II-5-1- Manipulation des aliments et de l'emballage

Les processus de conditionnement alimentaire modernes s'appuient sur les opérations à grande vitesse, à haut débit qui exigent des performances élevées pour les machines de traitement. Un emballage de polymère, par exemple, doit être en mesure de passer à travers différentes étapes de fabrication et de préparation avant d'atteindre la phase de remplissage, dont beaucoup exigent l'incorporation ou l'utilisation de formulations tensioactives. ⁽¹⁰⁾

Les bouteilles, récipients ainsi que les réservoirs, la tuyauterie, les pompes, etc., doivent être nettoyés en utilisant des détergents. Cependant, ils doivent présenter des caractéristiques souhaitables comme un pouvoir moussant le plus faible possible⁽¹⁰⁾.

La limitation de la présence de mousse est indispensable, car elle limite l'accès des agents de nettoyage et de désinfection dans les zones difficiles ce qui entraîne une réduction de l'efficacité du nettoyage et conduit à la formation de zones de prolifération de bactéries dangereuses.

Alkylpolyglucosides sont utilisées dans le nettoyage des fruits et légumes ainsi que la viande et de la volaille carcasses.

II-5-2-Amélioration de la qualité et les caractéristiques des produits alimentaires

Dans les produits alimentaires tels que les vinaigrettes, les margarines, les chocolats, les garnitures fouettées, les mousses, les gâteaux, etc., la présence d'agents tensio-actifs peut être critique pour l'obtention des caractéristiques souhaitées de chacun d'eux.

A quelques exceptions notables, les agents tensioactifs utilisés dans des préparations alimentaires sont identiques ou étroitement liés aux tensioactifs naturellement présents dans les organismes vivants, animaux ou végétaux⁽¹⁰⁾. Les principaux tensioactifs sont :

- **Zwitterioniques** : polysaccharides, dérivés aminés de peptides et les lipides, lécithine.
- **Non ioniques** : mono et diglycérides, esters d'acide gras, esters de sorbitane, esters de propylène glycol, esters lactylate, les tweens, les glycolipides et leurs dérivés (lipides saccharose, lipides fructose).
- **Anioniques** : sulfosuccinates,
- **Cationiques** : sels d'ammonium quaternaire.

II-5-3- Applications des tensioactifs dans les produits alimentaires

Les tensioactifs jouent le rôle d'agents émulsifiants, dispersants, mouillants et solubilisants dans les préparations alimentaires qui contiennent des graisses et des huiles telles que les produits de boulangerie, les produits laitiers, les vinaigrettes et la margarine.

• Margarine

Au début du développement de la margarine, le jaune d'œuf a été utilisé comme agent émulsifiant, car il contient de la lécithine et d'autres phospholipides. Plus tard, des

émulsifiants lipophiles tels que des mono-diglycérides à longue chaîne d'acides gras (C_{16} à C_{18}) ont été utilisés en combinaison avec la lécithine de soja.⁽³³⁾

- **Mayonnaise**

La mayonnaise est une sauce froide à base d'huile émulsionnée dans un mélange de jaune d'œuf et de vinaigre ou jus de citron, l'émulsion étant fabriquée à partir d'un minimum d'huile végétale comestible (65%).⁽³³⁾

- **Arômes et colorants alimentaires**

Les arômes ainsi que certains colorants alimentaires sont des composés généralement solubles dans l'huile. Il a été démontré expérimentalement que les microémulsions formées en présence de tween 20 sont capables de solubiliser de grandes quantités de saveurs. Jusqu'à 3 moles d'arôme peuvent être solubilisées par une mole de Tween 20.⁽³²⁾

- **Préparation des gâteaux**

Les tensioactifs jouent un rôle majeur dans la préparation des gâteaux contenant des matières grasses. Les plus couramment utilisés sont les monoglycérides, les esters de polyglycérol, les esters de propylène glycol d'acides gras et les polysorbates. Ils agissent comme émulsifiants en réduisant la tension interfaciale, ce qui aide à la dispersion de la phase grasse.⁽³³⁾

Des tensioactifs tels que les monoglycérides peuvent également interagir avec la fraction d'amidon de la pâte pour former un complexe d'amylose insoluble. Cela réduit la gélatinisation et permet d'obtenir une meilleure structure du gâteau.⁽³³⁾

Par ailleurs, l'utilisation des tensioactifs en tant que biocides dans l'industrie agroalimentaire est indispensable pour préserver la santé des consommateurs et maîtriser la contamination par des microorganismes tels que les champignons, les bactéries, les virus qui peuvent être présents dans les aliments frais tels que les fruits, les légumes, le poisson et la volaille. Les sels d'ammonium quaternaire et les copolymères de l'oxyde d'éthylène / oxyde de propylène sont utilisés comme agents antimicrobiens⁽³⁴⁾

II-6-Industrie pétrolière

Les procédés de forage et raffinage de pétrole brut utilisent le plus grand volume de tensioactifs.

II-6-1-Tensioactifs dans le champ pétrolier

Les applications typiques impliquent l'utilisation d'agents non ioniques, anioniques comme désémulsifiants, agents anti-moussant et d'agents de surface cationiques et amphotères comme biocides et inhibiteurs de corrosion.

a. Rôle de tensioactifs dans le forage de pétrole brut

Les agents tensioactifs sont utilisés comme lubrifiants dans les boues et fluides de forage pour fournir une meilleure efficacité de circulation et pompage de fluide, pour le contrôle de la mousse, l'émulsification et la réduction de perte d'eau pendant le forage. Les tensioactifs couramment utilisés comprennent des sulfates, des sulfonates aromatiques, des lignosulfonates, des éthoxylates d'amine grasse et des bétaines. Ils contrôlent également la corrosion et la prolifération de microorganismes.

• Agents désémulsifiants

Dans les gisements pétroliers, les hydrocarbures sont souvent intimement mélangés avec l'eau salée (qui constitue dans la plupart des cas la phase dispersée) en formant des émulsions qui peuvent avoir une stabilité considérable.

Il est donc nécessaire de briser l'émulsion de brut avant tout autre traitement à l'aide des agents dés-émulsifiants pour obtenir des pétroles exempts de cette eau salée qui provoque une infinité de problèmes dans les installations de production, les pipelines et dans les complexes de raffinage.

Pendant longtemps, les dés-émulsifiants les plus couramment utilisés furent des produits de type non-ioniques. Grâce à la disponibilité de substances de synthèse de plus en plus sophistiquées, on a pu mettre au point des produits performants, en particulier de type cationique (dés-émulsifiants de seconde génération). Dans cette catégorie de produits, et plus particulièrement dans les dérivés de l'azote (amino-oxydes, amines éthoxylées, ammonium quaternaire), les propriétés de mouillabilité et d'adsorption sont particulièrement marquées.

(35)

• Inhibiteurs de corrosion

La présence de divers agents agressifs (H_2S , salinité de l'eau, acides organiques, etc.) dans les fluides pétroliers provoque des problèmes de corrosion dans les installations de production, d'expédition et de raffinage du pétrole.

Les inhibiteurs de type filmant offrent une protection contre les phénomènes corrosifs en créant et en maintenant un film monomoléculaire sur le métal, établissant ainsi une barrière entre ce dernier et le fluide contenant des agents agressifs. (35)

Les inhibiteurs filmant sont en effet des composés dont la molécule est constituée par un groupe polaire, hydrophile et un groupe apolaire, lipophile, et dans la plupart des cas, par des composés azotés, dérivés d'amines et d'ammonium quaternaire, produits déjà classifiés précédemment dans la catégorie des tensioactifs cationiques. Avec l'emploi de ces produits,

la protection s'obtient du fait que le groupe polaire de la molécule, ayant des affinités pour le métal, sera adsorbé par celui-ci tandis que la composante apolaire se chargera de créer une barrière de séparation avec la phase aqueuse du système, qui contient les agents agressifs. ⁽³⁵⁾

- **Agents microbiocides**

Dans les fluides pétroliers, de même que dans les systèmes d'injection d'eau (récupération secondaire), on constate souvent la présence des micro-organismes qui y'ont la capacité d'attaquer les installations de production. Il convient alors d'utiliser des agents tensioactifs cationiques à base d'ammonium quaternaire comme agents microbiocides.

Il existe d'autres utilisations des agents tensioactifs dans l'industrie pétrolière comme:

- Agents dispersants,
- Agents de contrôle de mousse,
- Agents mouillants et agents de suspension.

II-7-Industrie de la métallurgie

La métallurgie est la science des matériaux qui étudie les métaux, leurs élaborations, leurs propriétés et leurs traitements. Cette industrie fait appel aux agents de surface pour améliorer les applications de traitement des métaux et leurs extractions à partir des roches.

II-7-1-Rôle des agents tensioactifs

A cause des propriétés physico-chimiques tensioactives, ces derniers sont utilisés dans différents procédés, nous citons principalement :

- **Procédé de flottation**

Le procédé de flottation est important dans le secteur minier depuis très longtemps. Souvent les minéraux se trouvent en petites quantités dans les roches, ce qui rend difficile, voir impossible leurs extractions. Puisque les différents minéraux présentent de légères différences dans leurs propriétés de surface, en particulier la charge électrique, il devient possible de concevoir ou de formuler un système de tensioactif sélectif à une classe spécifique de minéraux. ⁽¹⁰⁾ Par conséquent, l'addition des agents de surface à une dispersion peut produire une situation dans laquelle les particules solides (minéraux), ayant une gravité spécifique plus grande que celle de l'eau, peuvent flotter et être facilement séparées à partir de la phase aqueuse par flottation.

- **Extraction de charbon** ⁽¹⁰⁾

Les tensioactifs sont également de plus en plus importants dans l'industrie de l'extraction du charbon. Mis à part les procédés de flottation, ils sont également utilisés comme liants pour la suppression de la poussière de charbon, et pour faciliter le pompage des boues de charbon par les pipelines.

- **Opérations de traitement des métaux** ⁽¹⁰⁾

Les tensioactifs sont aussi importants pour le traitement des métaux. Afin de répondre aux besoins, les surfaces métalliques doivent être nettoyées et débarrassées des dépôts d'oxydes, d'huiles et d'autres contaminants. Le soudage, l'application de peintures, et d'autres traitements d'usinage et de surface nécessitent une surface bien préparée. Cependant, même avant ces stades ultimes de fabrication, les tensioactifs jouent des rôles divers dans les procédés d'élaboration des métaux.

Les procédés de laminage de métal à grande vitesse nécessitent, par exemple, l'utilisation de la lubrification et de refroidissement des émulsions. Avec l'augmentation des vitesses de roulement, la production et l'accumulation de chaleur présente des problèmes importants qui pourraient causer des dommages aux équipements et une perte de la qualité du produit fini. Les émulsions d'huile de laminage correctement formulées contenant des tensioactifs réduisent le frottement et l'accumulation de chaleur associée, diminuent les risques d'incendie des huiles de laminage, et aident à réduire la pulvérisation d'huile dans l'environnement de travail et de gaz d'échappement.

Les opérations de coupe et d'usinage, les lubrifiants sont nécessaires pour évacuer la chaleur produite par les opérations de découpage et de forage, protégeant ainsi la qualité de la pièce et pour prolonger la durée de vie des forets, ainsi que les surfaces de coupe. Les composants d'émulsions de coupe sont essentiels, non seulement en termes de leurs actions directes dans le traitement des métaux, mais aussi en raison de l'exposition des travailleurs et de l'environnement. Les émulsions doivent être capables de résister à des températures de travail de plus de 80°C, ils doivent avoir des propriétés antibactériennes importantes car ils sont couramment utilisés pour de longues périodes en atmosphère libre, et leurs composants doivent répondre à des exigences environnementales rigoureuses en raison du degré d'exposition de l'opérateur au cours de leur utilisation.

Chapitre III :
Partie
expérimentale

L'objectif de notre partie pratique est de déterminer les caractéristiques de différentes classes de tensioactifs tels que le pouvoir moussant, émulsionnant, mouillant ainsi que déterminer les valeurs de concentrations micellaires critiques.

III-1-Produits chimiques

- **Tensioactifs anioniques** : Dodécylsulfate de sodium, dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55).
- **Tensioactifs cationiques** : chlorure de Benzéthonium, Bromure de Célyltriméthyl amonium (CTBA).
- **Tensioactifs non ioniques** : Tween20, Span 80, Alkyl polyglucosides (Glucopon 600 CSUP, Glucopon 650 EC/HH).
- **Huile végétale (elio-Cevital)**
- **Eau de robinet** (dureté : 340ppm)

III-2-Pouvoir moussant

L'évaluation de pouvoir moussant d'un tensioactif peut être mesurée via la méthode statique de « Ross-Miles ». C'est une méthode normalisée par AFNOR T 73 404 (voir l'annexe 09) qui consiste à faire chuter d'une hauteur bien définie une certaine quantité de solution dans un réservoir contenant la même solution afin d'évaluer la capacité des agents tensioactifs 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 III.1 montre les différentes étapes de la méthode dont le montage a été réalisé dans le cadre de cette étude :

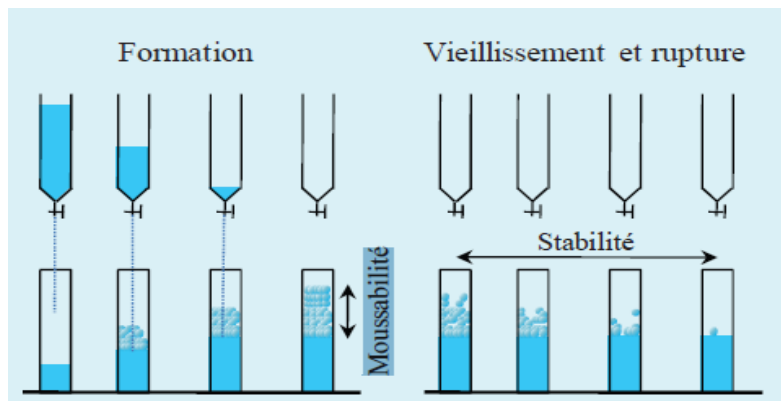


Figure.III. 1.Test de Ross-Miles

Le contrôle du pouvoir moussant est fait par des méthodes nécessitant une mesure visuelle et donc subjective et fastidieuse.

Mode opératoire

- Chauffer 1 litre de l'eau de robinet jusqu'à une température autour de 70°C, puis on prépare une solution de concentration 3g/L de tensioactif disponible au laboratoire.
- Remplir l'ampoule à décanter avec 500ml de la solution préparée, ainsi qu'une éprouvette avec 50 ml de la même solution.
- Lorsque nous versons de la solution à partir d'une ampoule à décanter depuis 45cm de hauteur dans un cylindre gradué contenant déjà 50ml de la même solution, la mousse commence à se former.
- La hauteur de la mousse est mesurée à l'aide d'une règle entre le sommet et le bas de la mousse générée.
- La stabilité de la mousse peut être suivie en fonction du temps : à la fin de l'addition des 500 ml de solution, 1, 3, et 5 min suivant cette addition.
- A partir des résultats, nous avons calculé la stabilité moussante (SM) à 1, 3 et 5 min: ⁽³⁾

$$SM = \frac{\text{Volume de la mousse après un temps "t"}}{\text{Volume de mousse initiale}} * 100$$

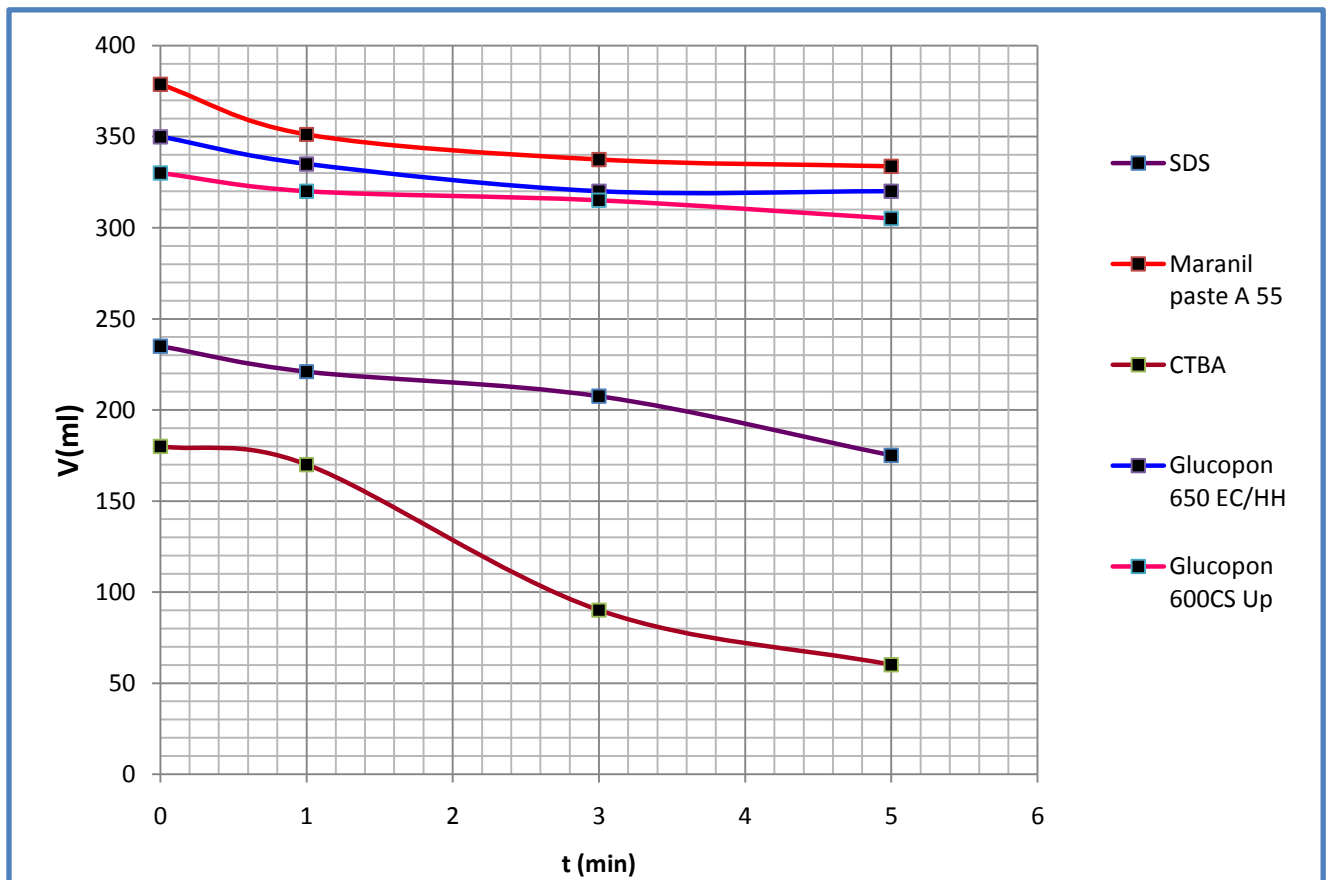


Figure.III. 2.Variation de volume de la mousse en fonction de temps

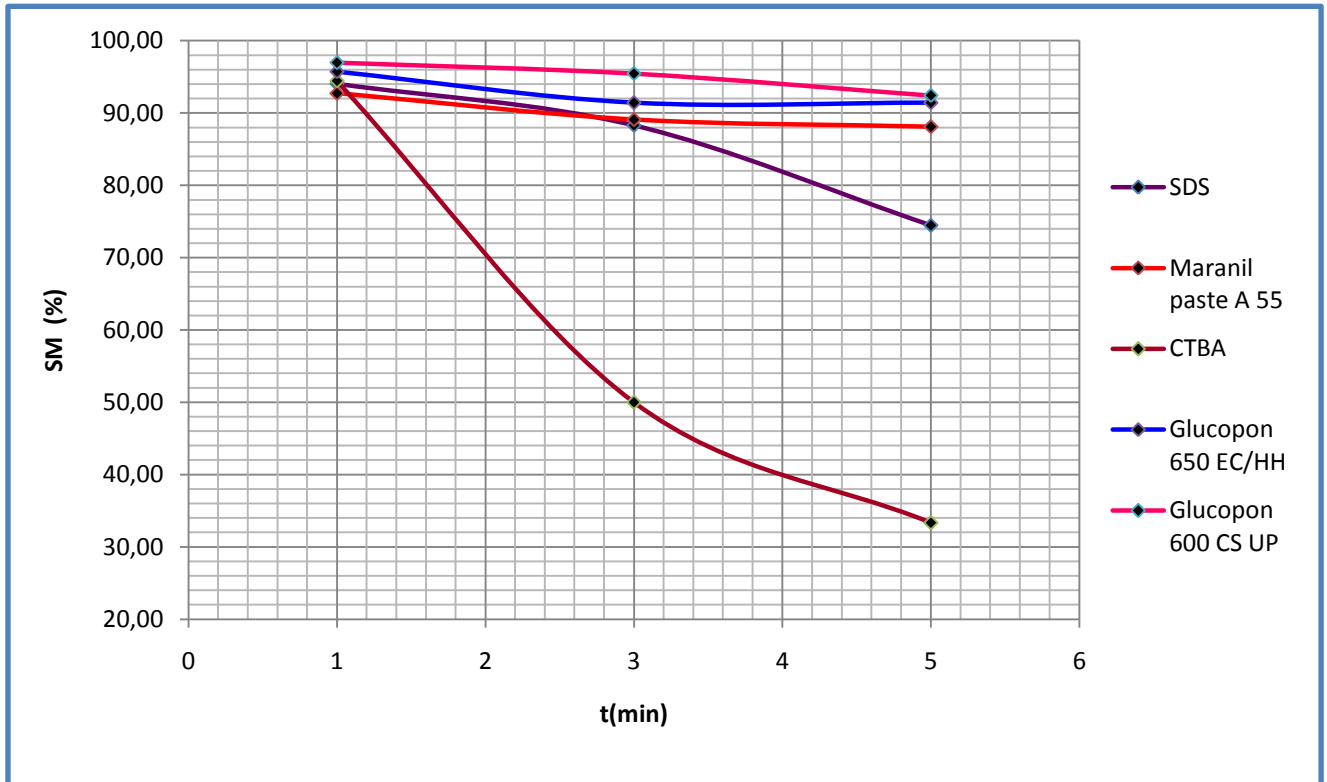


Figure.III. 3. Variation de la stabilité de la mousse en fonction de temps

Remarque

- Les produits Glucocon 600 CSUP et Glucocon 650 EC/HH) comportent 52% de matière active (tensioactif)
- Maranil paste A 55 comporte 55% de dodécylbenzene sulfonate de sodium

Interprétation des résultats

Les valeurs, donnant le volume de la mousse au cours du temps de différents tensioactifs évalués varie non seulement d'une classe à une autre, mais aussi à l'intérieur de la même famille de tensioactifs. D'après les valeurs expérimentales obtenues à l'aide de test Ross Miles, nous remarquons que pour :

- **Tensioactifs anioniques**

Le dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55) et dodécylsulfate de sodium forment des volumes de mousse importantes, donc nous pouvons dire qu'ils ont un très bon pouvoir moussant.

Au cours du temps (au départ, après 1, 3, 5 min), le dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55) et dodécylsulfate de sodium présentent une stabilité de mousse importante d'après les calculs effectués.

- **Tensioactifs cationiques**

CTBA à un bon pouvoir moussant contrairement au chlorure de Benzéthonium où le volume est quasiment nul. Mais cette mousse est instable puisque, elle disparaît très rapidement, où elle passe de 180ml au départ à 60 ml après 5 min.

- **Tensioactifs non-ioniques**

Glucopan 650 EC/HH et Glucopan 600 CSUP ont un pouvoir moussant très voisin (pas de grande différence de volume de la mousse), contrairement au tween20, ce tensioactif ne forme aucune mousse. La mousse des deux glucopon reste stable au cours du temps.

- **Comparaison entre les familles**

Le dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55) et les deux glucopon (650 EC/HH, 600 CSUP) forment la plus grande mousse avec une stabilité remarquable au cours.

Span 80 est insoluble dans l'eau puisque, il a un HLB=4,3 (tensioactifs à caractère hydrophobe) c'est pour cette raison, nous ne pouvons pas évaluer son pouvoir moussant.

Discussion des résultats

Les concentrations utilisées pour la mesure de pouvoir moussant sont supérieures à celle de la concentration micellaire critique de chaque tensioactif. Cet excès constitue un réservoir de tensioactifs dans le but de s'adsorber rapidement au film mince de la mousse, ainsi que d'abaisser la tension dynamique dans des délais très brefs.

En raison de la structure moléculaire de CTBA (une partie hydrophile volumineuse due à la présence de groupement triméthyl), nous avons une diminution de volume et de la stabilité de à cause de la présence des répulsions latérales qui réduisent considérablement la cohésion intermoléculaire. Sachant que d'après la littérature la présence des ramifications réduit considérablement la cohésion intermoléculaire et donc la stabilité de stabilité de la mousse.⁽¹⁵⁾

En revanche, l'air interfaciale occupée par le tensioactif chlorure de benzéthonium à cause de sa structure moléculaire (présence de diméthyl et un toluène dans la partie hydrophile, ainsi une partie hydrophobe constituée d'une chaîne carbonée ramifiée, un cycle benzène et deux groupements oxyde d'éthylène) conduit à un volume de mousse quasiment nul. Cela est dû aux répulsions latérales plus importantes que celle trouvée dans le cas de CTBA qui vont réduire considérablement la cohésion intermoléculaire.

En général, les tensioactifs ioniques ayant des bons pouvoirs moussants que ceux des non ioniques.⁽⁴⁾ Cette règle n'est pas valable pour les deux tensioactifs non ioniques (Glucopan 650 EC/HH, Glucopan 600 CSUP), ceci est dû à la présence des groupes polaires condensés comme alkylpolyglucosides (APG). Ces groupements « alkylpolyglucosides » ont en général

une chaîne hydrophobe linéaire qui favorise une bonne cohésion intermoléculaire ⁽¹⁵⁾. Cependant, le tween 20 ne mousse pas, ceci peut être expliqué par la forme volumineuse de sa structure moléculaire suite à la présence de la chaîne polyoxyde d'éthylène. Cette dernière, tend à former un genre de « pelote » hydratée, qui augmente l'aire interfaciale occupée par molécule, produit des répulsions latérales et réduit considérablement la cohésion intermoléculaire ⁽¹⁵⁾.

Les tensioactifs anioniques possèdent un bon pouvoir moussant avec une stabilité remarquable au cours du temps en raison de la présence à l'interface (liquide-gaz) d'une double couche électrique ce qui favorise les répulsions électrostatiques qui joue un rôle important pour stabiliser les films minces. Cette répulsion tend à retarder le rapprochement des interfaces et donc le drainage du film ⁽¹⁵⁾.

III-3-Pouvoir mouillant

La détermination du pouvoir mouillant d'un tensioactif donné peut être effectuée en mesurant l'angle de contact (θ) du profil d'une goutte déposée sur une surface solide. (Figure III.4).

La capacité d'une solution contenant un tensioactif à s'étaler sur une surface bien définie par mouillabilité peut être corrélée au temps de mouillage en suivant la norme (NF T 73-406).

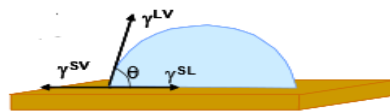


Figure.III. 4. Forces appliquées sur une goutte posée sur un support solide

Mode opératoire

Nous préparons des solutions de concentration 3g/L pour chaque tensioactif anionique, cationique et non-ionique.

A l'aide d'une seringue, la goutte est déposée sur les différentes surfaces : métal, plastique, verre, métal contenant un revêtement. Ensuite, elle est capturée via une caméra. A l'aide d'un logiciel « ISCapture », nous pouvons estimer l'angle entre la goutte et la surface par traitement d'image. (Figure III. 5)

Il faut s'assurer que les différentes surfaces (métal, plastique, verre) sont bien nettoyées des salissures.

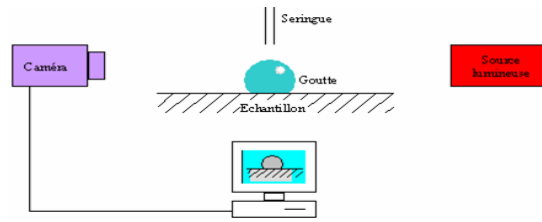


Figure.III. 5.Méthode de mesure l'angle de contact

Les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau III. 1

Tableau III. 1. Angle de contact des différents tensioactifs sur les surfaces

		Métal	Verre	Plastique
Eau		140,6°	62,14°	86,81°
Tensioactifs anioniques	SDS	50,27°	24,22°	39,18°
	Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)	45,34°	32,77°	40,81°
Tensioactifs cationiques	CTBA	52,90°	49,94°	49,65°
	Chlorure de benzéthonium	84,01°	32,81°	47,30°
Tensioactifs non- ioniques	Tween 20	80,84°	48,26°	68,07°
	Glucopan 600 CSUP	49,74°	25,94°	31,72°
	Glucopan 650 EC/HH	50,22°	32,81°	36,65°

Interprétation des résultats

L'eau s'étale plus facilement sur le verre que sur les autres types de surfaces (métal, plastique). Par ailleurs, l'introduction des molécules tensioactives dans l'eau fait diminuer l'angle contact quelle que soit la surface mouillée.

Les tensioactifs anioniques, non-ioniques (sauf le tween 20) et CTBA sont des bons agents mouillants puisque nous avons enregistré des angles de contact très faibles pour les trois

surfaces utilisées. En revanche, les différentes classes de tensioactifs ont des angles de contact faibles sur le verre contrairement au métal où nous avons les plus grands angles de contact.

Discussion des résultats

La variation de l'angle de contact d'une surface à une autre peut être expliquée par la nature du substrat utilisé (hydrophile, hydrophobe et super hydrophobe) sachant que si cet angle est :
(36)

- Inférieur à 90° , il s'agit d'une surface hydrophile
- Supérieur à 90° , il s'agit d'une surface hydrophobe
- Supérieur à 150° , la surface est qualifiée de super-hydrophobe

Le métal et le plastique (surface hydrophobe) ont tendance à repousser la goutte d'eau plutôt que de l'attirer. Contrairement au verre (surface hydrophile), la goutte d'eau a tendance de s'étaler et adhérer cette surface.

L'ajout de tensioactifs dans l'eau fait diminuer l'angle de contact ceci peut être expliqué par la réduction de la tension superficielle (solide-liquide).

- Tween 20 n'est pas un bon agent mouillant à cause de sa structure moléculaire qui comporte des chaînes polyoxyde d'éthylène (POE). Sachant que : La présence de groupement polaires supplémentaires dans la molécule (par exemple, un ester, des liaisons amide et des chaînes POE) se traduit généralement par diminution de pouvoir mouillant⁽¹⁰⁾.
- CTBA mouille bien les différentes surfaces puisqu'il possède une valeur de HLB=10 proche de l'intervalle des agents mouillants donné dans le Tableau I.1
- Les tensioactifs (SDS, Dodécylbenzène sulfonate de sodium (Maranil paste A 55), Glucopon 600 CSUP, Glucopon 650 EC/HH) ont un bon pouvoir mouillant puisqu'ils possèdent des chaînes hydrophobes comprises entre C_{12} et C_{14} . En effet, d'après les données de la littérature, les caractéristiques optimales de mouillage⁽¹⁰⁾ sont obtenues pour cette longueur de chaîne.

III-4-Pouvoir émulsionnant

Les émulsions sont des dispersions d'un liquide non miscible dans un autre, stabilisées par un troisième composant qui est le tensioactif (agent émulsifiant).

A l'aide d'un turbidimètre (Turb 555 WTW), nous pouvons mesurer le pouvoir émulsionnant des différents tensioactifs étudiés, sachant qu'une valeur maximale de turbidité correspond à un meilleur pouvoir émulsionnant.

Mode opératoire

- Etalonner l'appareil (Turb 555 WTW) en respectant les étapes contenues dans le mode d'emploi,
- Remplir la cuve d'environ 30 ml d'échantillon (2g/l de tensioactifs) + 10 gouttes d'huile végétale (0,2g environ d'huile végétale),⁽³⁷⁾
- Boucher la cuve et agiter manuellement de manière reproductible en décrivant un angle de 180° pendant 30 secondes,⁽³⁷⁾
- S'assurer que l'extérieur de la cuve est propre, sec et exempt d'empreinte digitale.
- Insérer la cuve dans le puits de cuve du turbidimètre
- Noter la valeur mesurée de turbidité en NTU après 1, 3, 5 min.

Unité de mesure : NTU=Nephelometric Turbidity Units (unité de turbidité néphélométrique)
mesure de lumière diffusée à 90°.

Remarque

- Les produits Glucopan 600 CSUP et Glucopan 650 EC/HH) comportent 52% de matière active (tensioactif). Nous préparons des échantillons de 3,86 g/l
- Maranil paste A 55 comporte 55% de dodécylbenzene sulfonate de sodium. Nous préparons des échantillons de concentration 3,8 g/lz

Résultats :

- **Emulsions (Huile/Eau)**

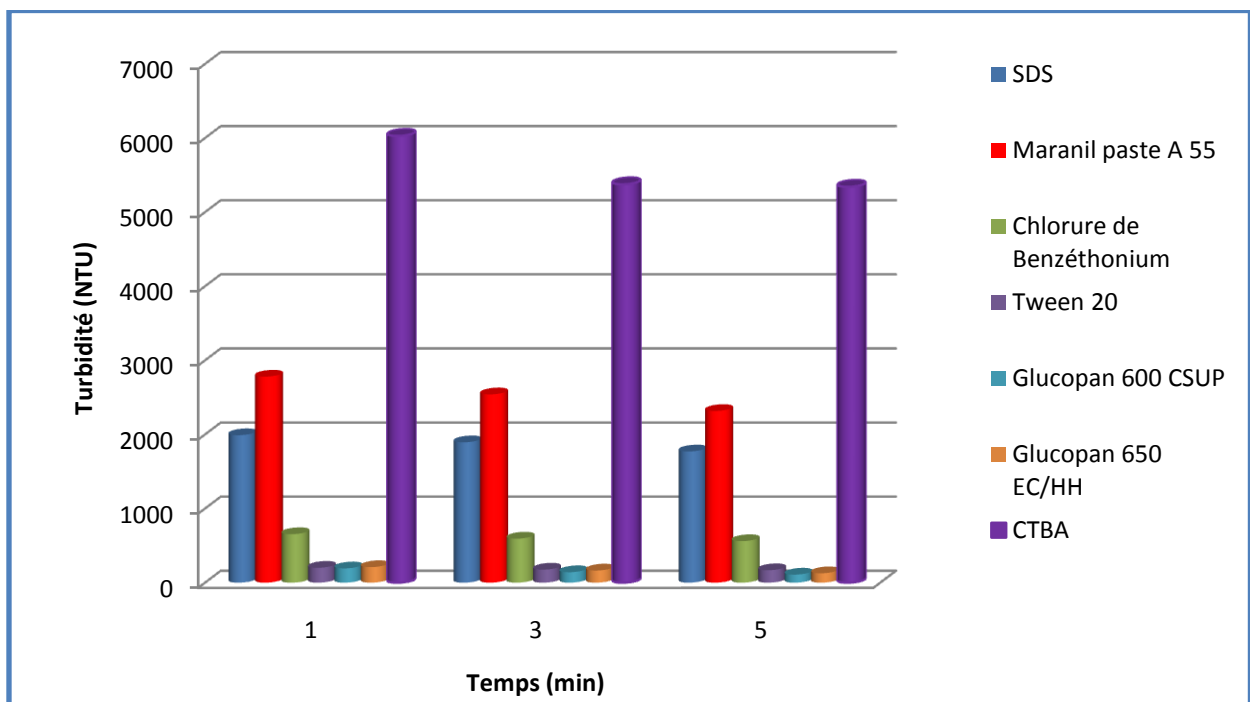


Figure.III. 6.Mesure de turbidité pour émulsions (Huile/Eau)

- **Emulsions (Eau /Huile)**

Tableau III. 2. Mesure de turbidité pour émulsions (Eau /Huile)

Tensioactif non-ionique	Span 80		
C (g/L)	2		
Temps (min)	1	3	5
Turbidité (NTU)	11000	11000	11000

Interprétation des résultats

Les valeurs de turbidité obtenues à l'aide d'un turbidimètre nous renseignent sur la qualité de l'émulsion (huile dans l'eau ou eau dans huile) formée qui dépend de la classe de tensioactif utiliser.

- **Les émulsions (huile dans l'eau)**

Les tensioactifs anioniques (SDS, Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55) présentent un bon pouvoir émulsionnant avec une stabilité remarquable, puisque nous enregistrons des valeurs de turbidité très grandes.

Le CTBA (HLB=10) possède un très bon pouvoir émulsionnant par rapport au chlorure de benzéthonium.

Les tensioactifs non-ioniques présentent un faible pouvoir émulsionnant par rapport aux autres classes de tensioactifs.

- **Les émulsions (l'eau dans huile)**

En partant des proportions suivantes : 80% d'huile végétale, 20% d'eau, nous avons enregistré des valeurs très grandes pour les span80 où la valeur obtenue est hors la lecture de l'appareil « Turb 555 WTW » qui est limité à 10000 NTU.

Discussion des résultats

- **Emulsion Huile/Eau**

Les tensioactifs non ioniques ne possèdent pas un bon pouvoir émulsionnant (valeurs très faible de turbidité). Ceci peut être expliqué par la forme géométrique très grande des gouttelettes d'huile végétale dispersées au sein de la solution. Cette forme va favoriser la diffusion de la lumière à partir de turbidimètre qui ne sera pas trop réfléchi contrairement aux fines gouttelettes.

Les tensioactifs ioniques (anioniques, cationique) présentent une stabilité d'émulsion à cause de la formation des micelles qui se dispersent dans l'eau, car les têtes polaire portent des charges électriques de même signe ce qui limite la rencontre entre les différentes gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau. Ce mécanisme est nommé « stabilisation électrostatique » qui va maintenir la dispersion des fines gouttelettes au sein de l'eau. Ce qui gêne la diffusion de la lumière à partir de turbidimètre (la lumière est réfléchi dans toute les directions), cela explique les valeurs très élevées de turbidité.

- **Pour les tensioactifs cationiques**

Le CTBA possède un très bon pouvoir émulsionnant (huile/l'eau) puisque, il a une valeur d'HLB égale à 10, ce qui correspond bien à l'intervalle des HLB des agents émulsifiants donné dans le tableau I.1. En revanche, le chlorure de benzéthonium est moins émulsifiant que CTBA, ceci peut être expliqué par sa faible vitesse de diffusion à l'interface (eau-huile) qui est due à sa structure moléculaire (une grosse molécule), ce qui traduit une faible vitesse d'adsorption.

D'après la littérature, pour l'adsorption de tensioactifs à l'interface, la vitesse de constitution du film interfacial dépend de la vitesse de diffusion (une grosse molécule est plus lente) et de la vitesse d'installation interfaciale (une molécule plus complexe demande plus d'essais pour s'adsorber de façon optimale).⁽³⁸⁾

- **Pour les tensioactifs anioniques**

Les deux tensioactifs anioniques sont de bons agents émulsifiant avec une stabilité remarquable, cela est dû à la présence d'une couche électrique chargée négativement (partie hydrophile) formée autour de l'interface (eau/huile) qui permettra de disperser les fines gouttelettes d'huile au sein de l'eau

- **Emulsion Eau/Huile**

Le tensioactif non-ionique « Span 80 » est insoluble dans l'eau en raison de sa faible valeur de « HLB=4,3 ». Il s'agit donc d'un tensioactif à caractère lipophile qui possède un très bon pouvoir émulsionnant (favorise l'émulsification de l'eau dans huile), ce qui correspond bien à l'intervalle des HLB des agents émulsifiants donné dans le tableau I.1.

III-5-Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est une grandeur importante pour les tensioactifs au-dessus de laquelle des agrégats de molécules tensioactives, que l'on appelle des micelles, commencent à se former.

Cette grandeur peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous citerons :

- La méthode de lame de Wilhelmy,
- Arrachement d'un anneau immergé (anneau Lecomte du Nouy),
- Conductimètre,
- Turbidimétrie.

Lors de la manipulation, on a choisi une méthode consistant à mesurer les tensions superficielles en fonction de l'augmentation de la concentration des produits testés. Pour la mesure des tensions nous allons procéder une méthode statique, la méthode de lame de Wilhelmy.

Appareillage de tensiomètre GEBERTINI TSD :

- Un cristalliseur 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 de tensiomètre GEBERTINI TSD : ± 0.2 mN/m (dyne /cm)

Principe de mesure

Son principe repose sur l'étude de comportement des molécules tensioactives en milieu aqueux. Sur le plan expérimental, cette technique consiste à plonger verticalement dans une solution contenant des agents de surface une lame plane et fine (lame de Wilhelmy) liée à une microbalance, puis on remonte celle-ci jusqu'à ce que l'extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide. (Voir la Figure III.4)

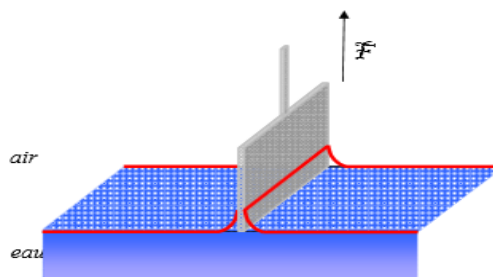


Figure III. 1. Plongement de la lame de Wilhelmy dans la solution

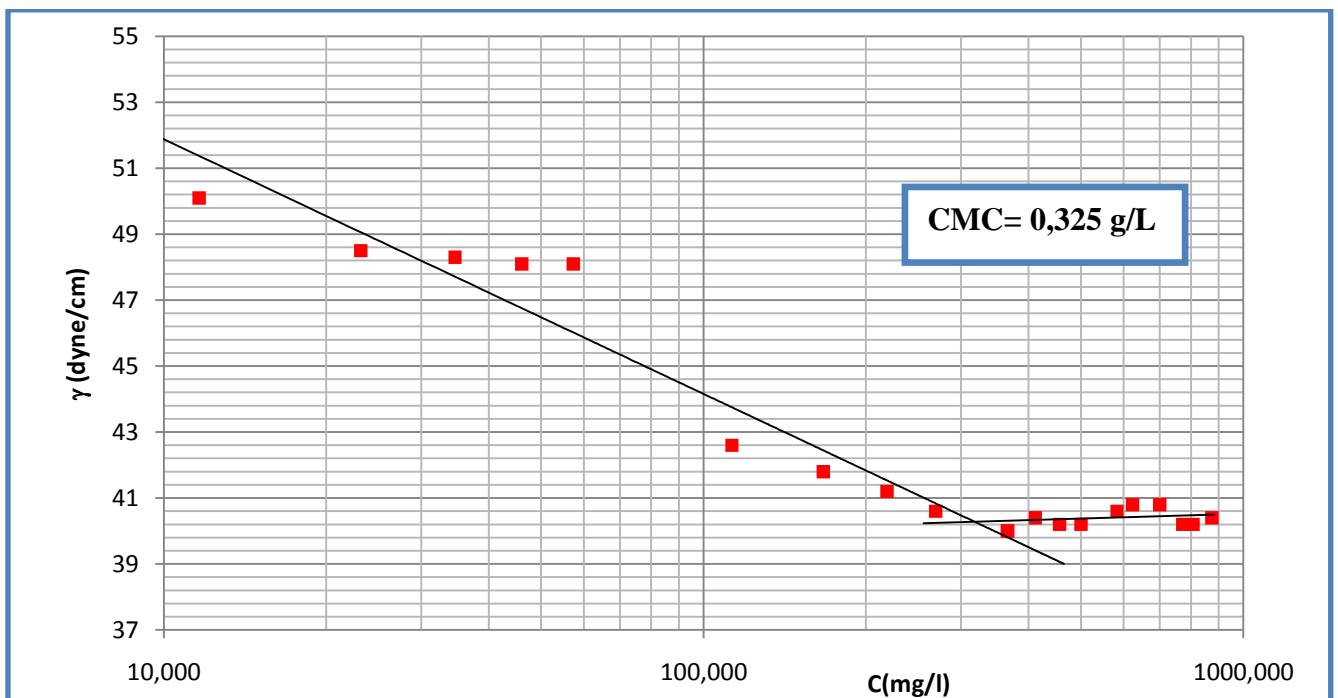
Une fois que l'on obtient des valeurs, nous traçons la courbe de variation de la tension de surface en fonction du logarithme décimal de la concentration du tensioactif en solution. Cette courbe permet de déterminer graphiquement la CMC, propre à chaque composé étudié.

Mode opératoire

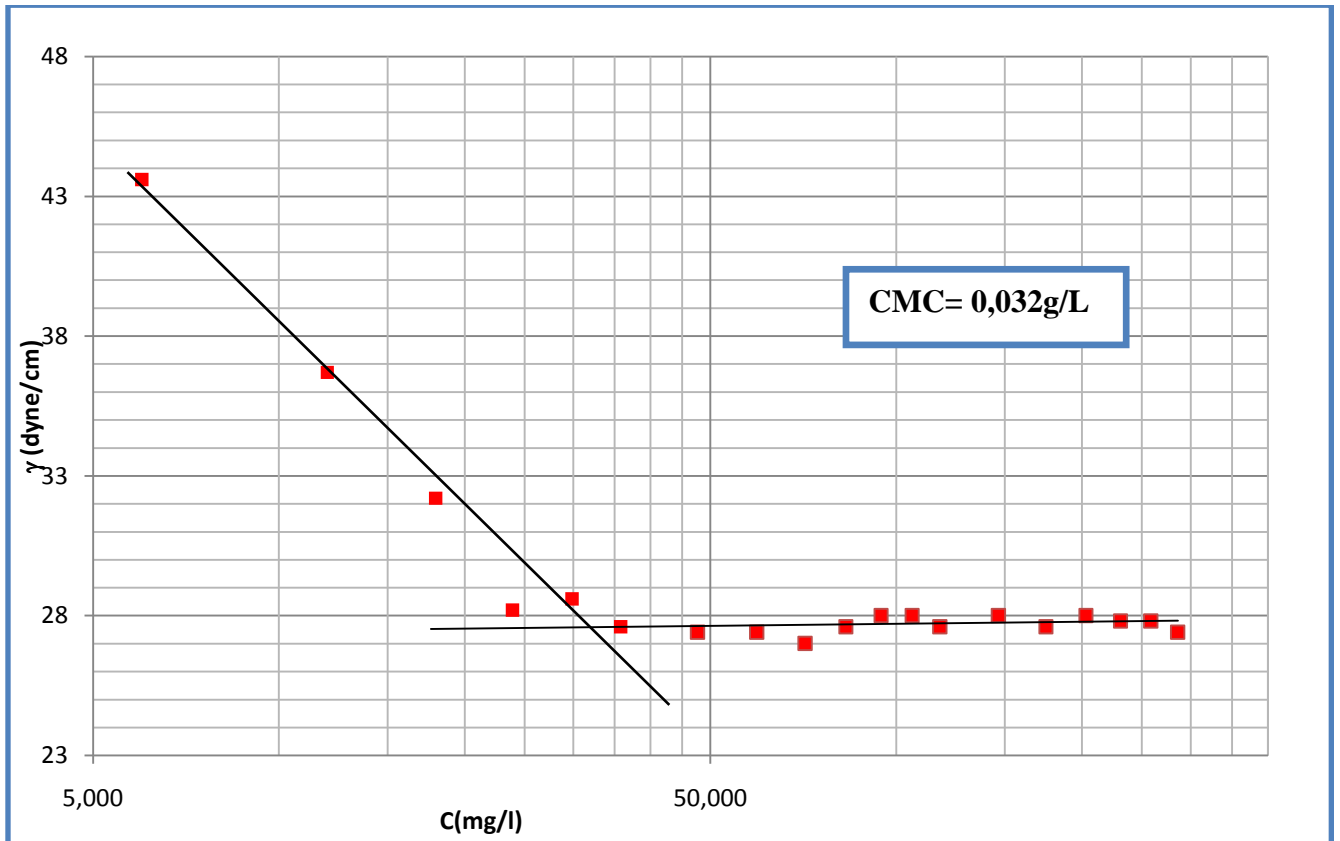
- Pour chaque tensioactif analysé, on remplit une burette par une solution mère de concentration environ égale à cinq fois la CMC estimée. Le pH devra être fixé.
- Rincer la lame et le cristalliseur de mesure avec l'eau et passer la lame à la flamme pour détruire toutes traces de graisses et de particules.
- Eviter tous contact avec la lame pour ne pas abimer sa surface.
- Ajouter un volume bien précis d'eau dans le cristalliseur de mesure.
- Placer le cristalliseur sur le support pour mesurer la tension superficielle de l'eau qui doit être au alentour de 68-73 dyne cm^{-1} .
- Nous enregistrons la diminution de la tension superficielle en dyne/cm au fur à mesure qu'on rajoute un certain volume de la solution mère préparé (concentrations croissantes de tensioactifs) jusqu'à une limite au-delà de laquelle la tension superficielle ne diminue plus.

Les différentes allures présentent la variation de la tension superficielle en fonction de l'augmentation de la concentration des tensioactifs anioniques, cationiques et non-ioniques.

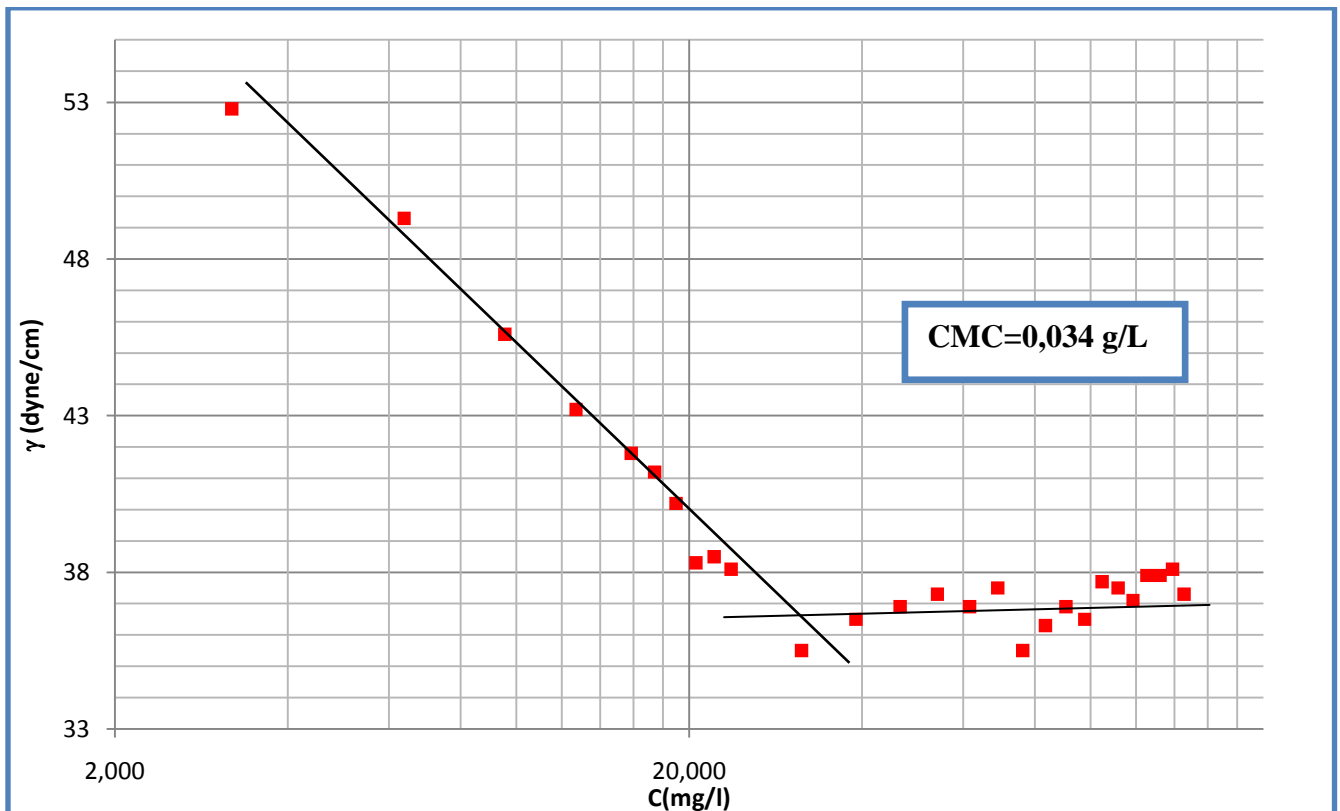
- **SDS (Dodécylsulfate de sodium)**



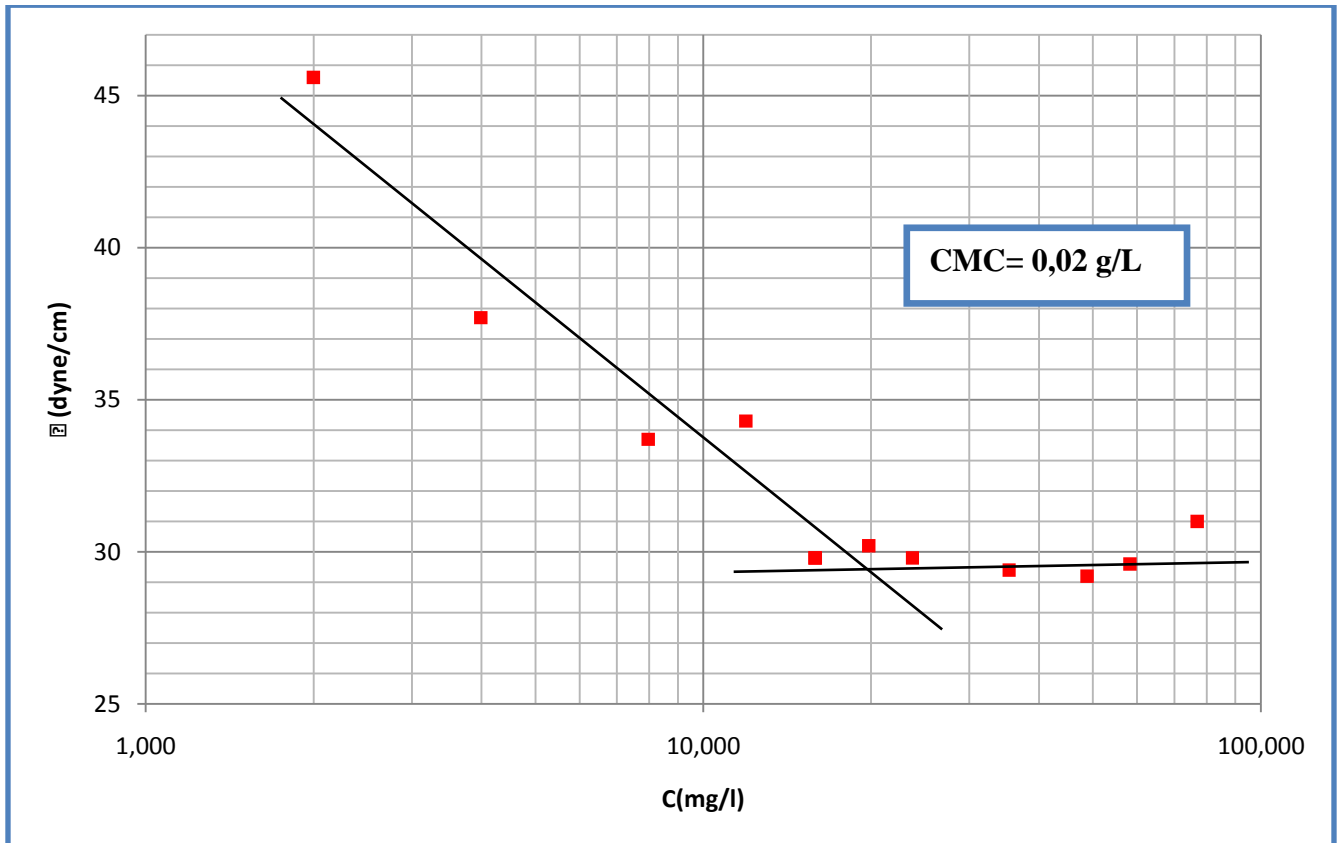
- Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)



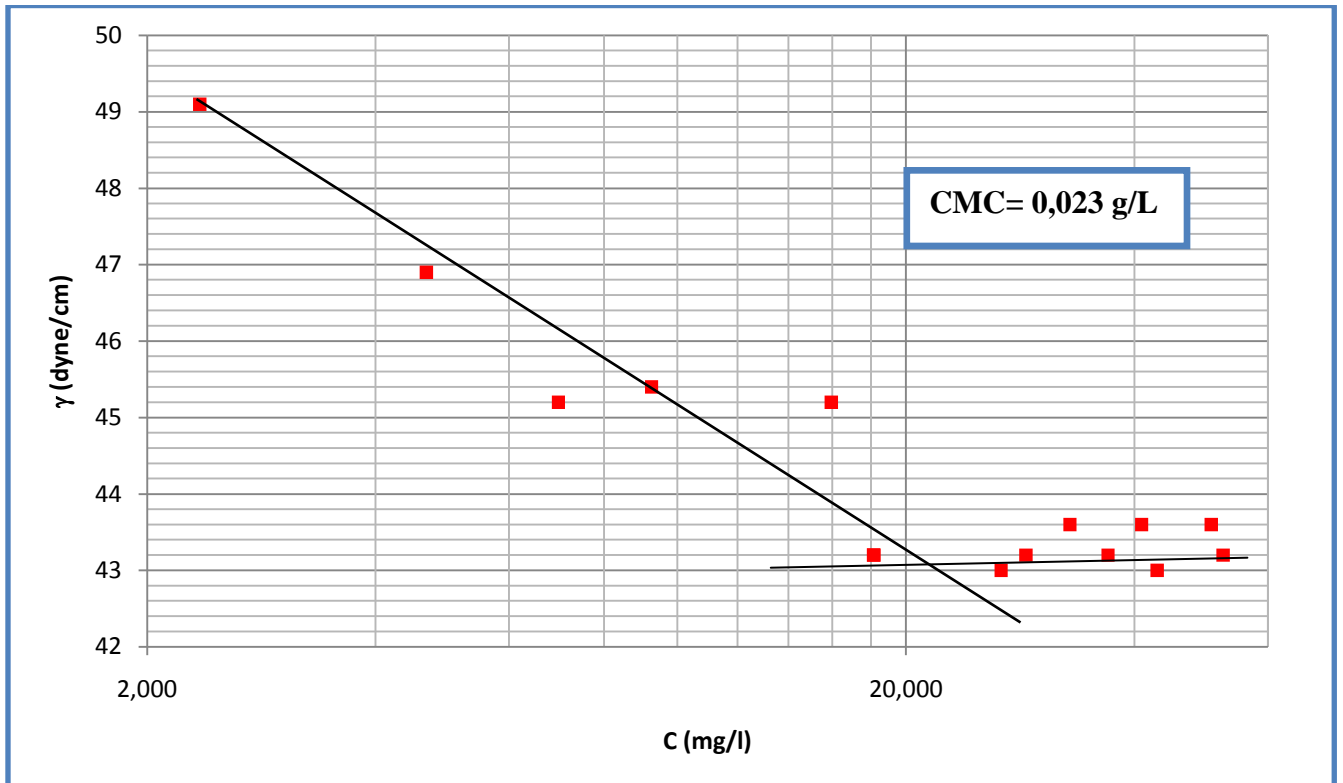
- CTBA (Bromure de cétyltriméthyl d'amonium)



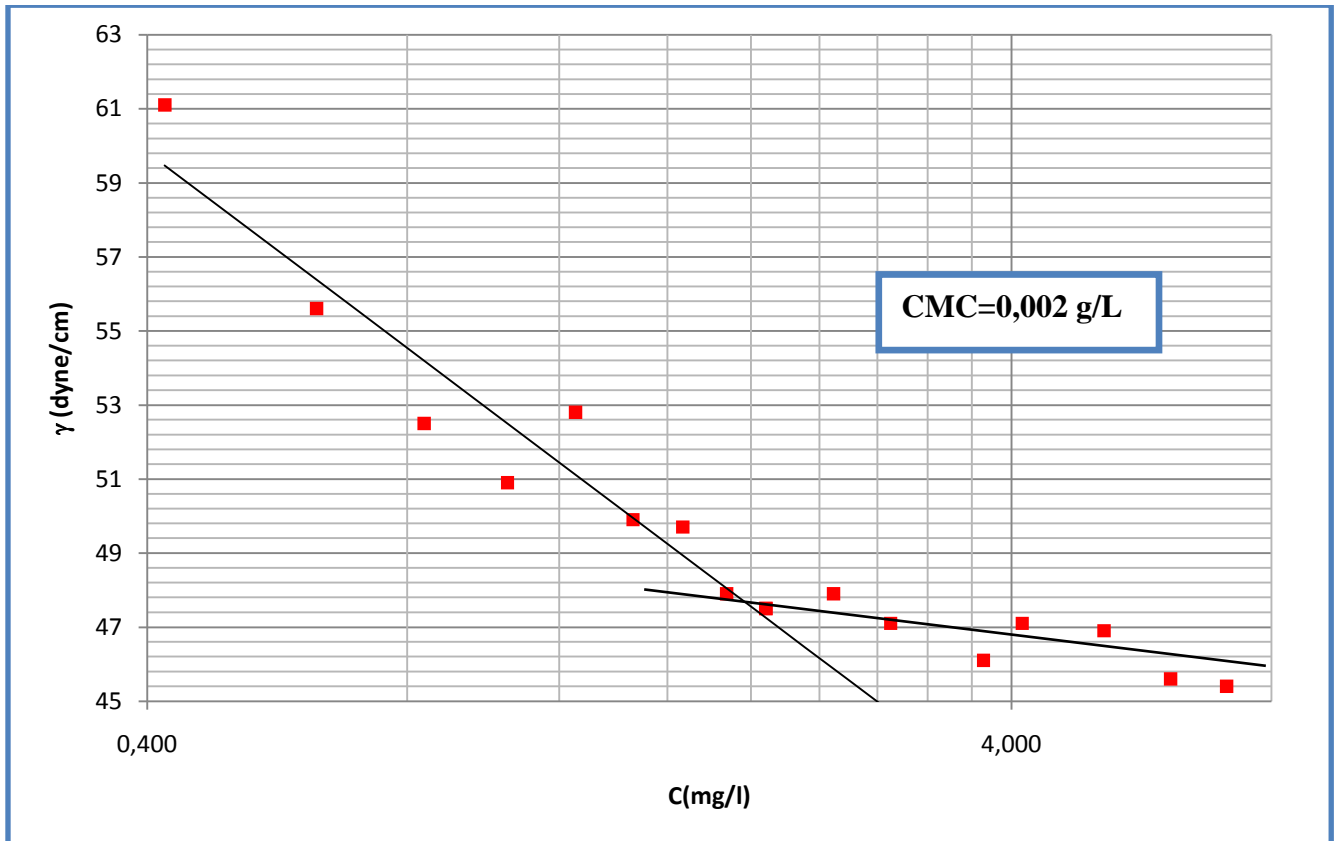
- Chlorure de benzéthonium



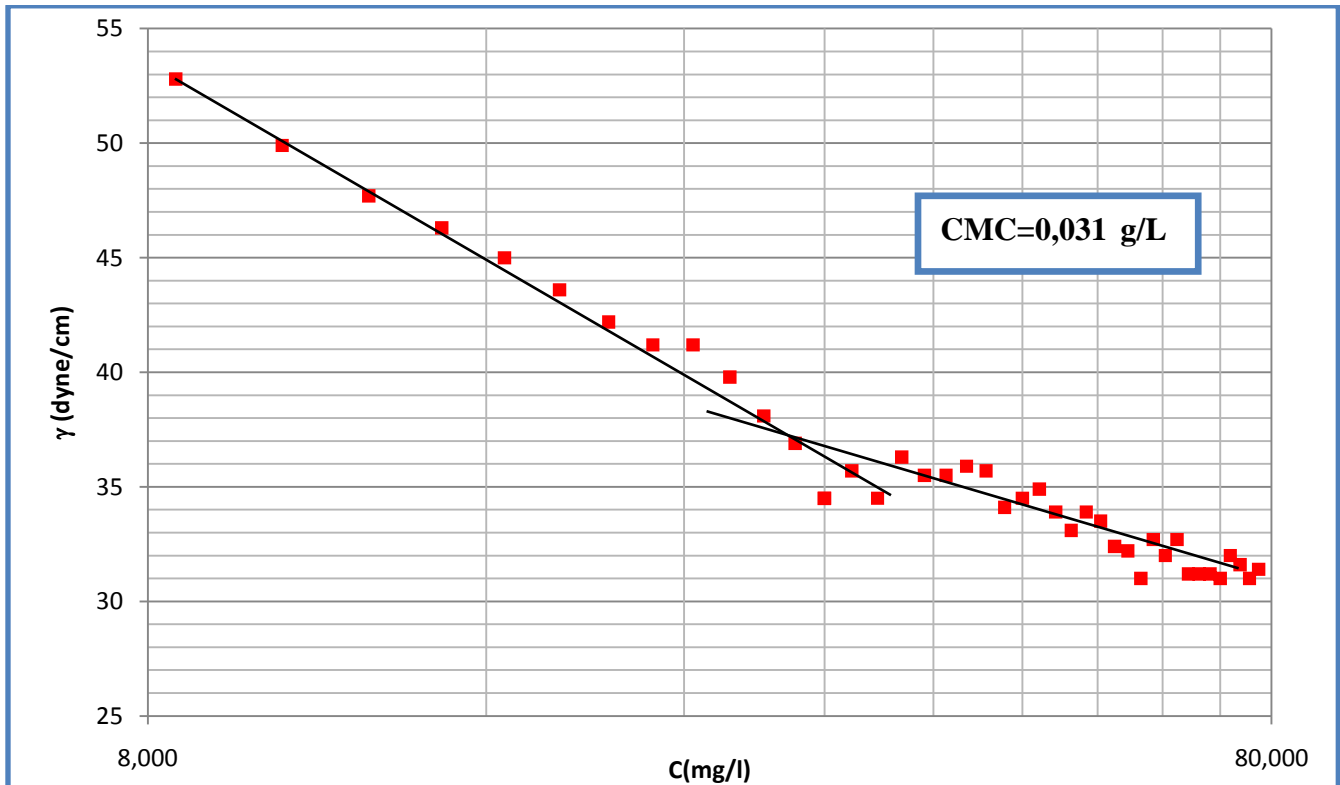
- Tween 20 (monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné)



- **Glucopon 600 CSUP**



- **Glucopon 650 EC/HH**



Interprétation

D'après les différentes allures, nous constatons que la tension superficielle diminue avec l'augmentation de la concentration de tensioactif jusqu'à atteindre une certaine concentration où la pente de la courbe change brusquement.

Discussion des résultats

Au dessous de la CMC, les tensioactifs se trouvent à l'état monomère en solution aqueuse où ils s'adsorbent à l'interface (air/solution), ce qui induit à la diminution de la tension superficielle. Au fur à mesure que nous augmentons la concentration, l'interface se sature par les tensioactifs de façon que la partie hydrophile s'oriente vers la solution et la partie hydrophobe vers l'air jusqu'à la formation d'une couche mono-moléculaire où l'interface sera totalement saturée.

Au dessus de la CMC, les micelles commencent à se former au sein de la solution aqueuse puisque l'interface (air/solution) est totalement saturée par les molécules tensioactives. C'est pour cette raison la tension superficielle reste constante (elle se stabilise) pour toute ajout supplémentaire d'agent de surface au sein de la solution.

Tableau III. 3. La CMC_{Théo} et la CMC_{exp} des tensioactifs

	Tensioactifs anioniques		Tensioactifs cationiques		Tensioactifs non-ioniques		
Tensioactifs	SDS	Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)	CTBA	Chlorure de benzéthonium	Tween 20	Glucopan 600 CSUP	Glucopan 650 CH/HH
C (g/L) solution mère	3,5	6	1,6	2	0,472	0,21	0,432
V_i d'eau (ml)	60	100	100	100	100	100	100
CMC_{Théorique} (g/l)	2,3072 ⁽³³⁾	1,749 ⁽³³⁾	0,364 ⁽³⁹⁾	0,239 ⁽⁴⁰⁾	0,074 ⁽⁴¹⁾	0,028 ⁽⁴²⁾	0,073 ⁽⁴²⁾
CMC_{expérimentale} (g/l)	0,325	0,032	0,034	0,02	0,023	0,002	0,031

Discussion des résultats de CMC_{exp}

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif, elle dépend de sa nature chimique (longueur de la chaîne hydrophobe et la nature de tête hydrophile). D'une façon générale, les CMC des tensioactifs non-ioniques (de l'ordre 10^{-5} M) sont inférieures aux CMC des ioniques (de l'ordre 10^{-3} M)⁽⁹⁾. Ceci peut être expliqué par les interactions électrostatiques répulsives (même charge) entre les parties hydrophiles de tensioactifs ioniques ce qui défavorise la formation des micelles.

D'après la littérature, pour une longueur de queue tensioactive donnée, la CMC est plus faible pour un agent tensioactif non ionique que pour un agent tensioactif anionique. Ceci est une conséquence de la forte interaction répulsive entre les groupes de tête ioniques par rapport aux faibles interactions stériques entre les groupes de tête non ioniques.⁽⁴³⁾

D'après les résultats de mesure des CMC pour les différentes classes tensioactifs, un grand écart est constaté par rapport à celles trouvées dans la littérature, ceci est du principalement au vieillissement des produits testés (présence de micro-organismes) qui peuvent modifier de manière significative leurs caractéristiques physico-chimiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier les caractéristiques physico-chimiques de différentes classes de tensioactifs (anioniques, cationiques, amphotère, et non-ioniques) et leurs applications qui s'étend de l'industrie agroalimentaire à l'industrie pétrolières en passant par l'industrie cosmétiques, pharmaceutiques, détergents, textiles, et métallurgies.

Dans le cadre de recherche d'un optimum pour la formulation du produit, il est indispensable d'étudier l'ensemble des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des agents de surface afin de dégager un compromis qui tient en compte à la fois des performances globales et du coût qui doit être compétitif.

Une série d'expériences a été effectuée dans le but d'évaluer le pouvoir moussant, mouillant, émulsionnant, ainsi que la concentration micellaire critique de divers tensioactifs disponible au laboratoire (dodécylsulfate de sodium, dodécylbenzène sulfonate de sodium (Maranil paste A 55), Chlorure de benzéthonium, Cétyltriméthyl bromure d'amonium (CTBA), monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné (tween 20), monooléate de sorbitane (span 80), C₁₂-C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 600 CS UP), C₈ - C₁₄ alkyl polyglycoside (Glucopon 650 EC/HH).

- Le pouvoir mouillant

L'ajout de tensioactif à l'eau conduit à l'abaissement de tension superficielle qui se traduit par la diminution de l'angle de contact. Cette dernière dépend de la nature et la structure de l'agent tensioactif ainsi que la surface mouillée (hydrophobe ou hydrophile).

Les résultats obtenus montrent que le « tween 20 » ne mouille pas bien les surfaces (métal, plastique, verre) à cause de la présence des chaînes polyoxyde d'éthylènes (POE), alors que les tensioactifs ayant des chaînes carbonées entre C₁₂-C₁₄ ou bien des valeurs d'HLB [7-9] ont des bons pouvoirs mouillants.

- Le pouvoir moussant

Les résultats expérimentaux montrent que les tensioactifs possédant un volume de mousse importantes ne présentent pas nécessairement une bonne stabilité au cours du temps c'est le cas de tensioactif cétyltriméthyl bromure d'amonium (CTBA). Cependant, pour les tensioactifs non-ioniques, la présence des groupements « alkylpolyglucosides » améliorent la qualité de la mousse (volume et stabilité), par contre, la présence de la chaîne polyoxyde d'éthylène diminue cette dernière.

Conclusion générale

Les tensioactifs qui possèdent une partie hydrophile volumineux (présence de groupement aromatique et des chaînes ramifiées tels que le triméthyl); c'est le cas de CTBA et chlorure de benzéthonium; ont diminués la qualité de la mousse (volume et stabilité).

Les tensioactifs anioniques ont un bon pouvoir moussant avec une stabilité remarquable au cours de temps.

- Le pouvoir émulsionnant

HLB est un facteur clé pour prédire le type et la stabilité de l'émulsion obtenue (eau dans l'huile ou bien huile dans l'eau).

La vitesse de diffusion de tensioactifs à l'interface (H/E ou E/H) influe sur la qualité de l'émulsion formée.

Les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques) présentent des effets électrostatiques qui jouent un rôle importants dans la stabilité des émulsions au cours du temps.

De façon générale, les tensioactifs non-ioniques possèdent un bon pouvoir émulsionnant (Huile/ Eau ou Eau/Huile). Mais dans le cas de notre étude, les non-ioniques testés ne suivent pas cette règle dans le cas de l'émulsion (Huile/Eau) contrairement au span 80 dans l'émulsion Eau /Huile.

- La concentration micellaire critique

La présence des effets électrostatiques dans le cas des tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques) explique les valeurs élevées de la CMC par rapport à celles des non-ioniques.

Plusieurs facteurs ont influencés sur nos résultats de mesure expérimentaux, nous citons principalement :

- Les erreurs commises lors de la manipulation ainsi que les erreurs des appareils de mesure,
- L'ancienneté des produits testés qui peuvent subir des réactions d'oxydation ou bien comporter des bactéries et d'autres micro-organismes qui peuvent dégrader les composants et modifier de manière significative leurs caractéristiques physico-chimiques,
- La plupart des tensioactifs testés sont des produits commerciaux qui comportent environ 50% de matière active, le reste étant de l'eau qui peut favoriser les contaminations par les micro-organismes.

Conclusion générale

- La dureté de l'eau (présence des ions Ca^{+2} et Mg^{+2}) influe sur les caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs testés et plus particulièrement dans cas de pouvoir moussant.

Recommandation

Il est recommandé de faire des études sur les propriétés physico-chimiques des mélanges de tensioactifs car les produits et les formulations qui utilisent une seule classe d'agent de surface sont relativement peu nombreux étant donné qu'il est très rare de rencontrer des tensioactifs qui offrent tous les propriétés souhaitées par le fabricant.



Bibliographie

Bibliographie

1. Dossier de presse : Les tensioactifs, la chimie verte selon SEPPIC. *SEPPIC*. [En ligne] [Citation : 07 Mai 2015.] <http://WWW.SEPPIC.com>.
2. **Louis Ho tan. Tai**, *Détergents et produits de soin corporels*. Paris : DUNOD, 1999.
3. **Caroline. RONDEL**, Synthèse et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives, Thèse de doctorat. Science des agroressources . s.l. : Université de Toulouse, 2009.
4. **René. Colson**, *Surfactif en cosmétologie*. Paris : EYROLLES, 1974.
5. **Guido. BOGNOLO**, Tensioactifs non-ioniques-Mise en œuvre industrielle. *j2265*. Paris : Technique de l'ingénieur, 10/03/2013.
6. **V.NARDELLO-RATAJ, L.HO TAN TAI,** Formulation des détergents - produits d'entretien des articles textiles. *j2280*. s.l. : Technique de l'ingénieur, 10/03/2006.
7. **A.Orecchioni, F.Puisieux, M.Seiller**, Notions de HLB et de KLB critique. Galenica 5, Les systèmes dispersés, Agents de surface et émulsions, vol 1, s.l. : 2d.Tec & Doc, 1983. p. 153-194.
8. **Mickael. AGACH**, Synthèse et étude des propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles d'oligoester tensioactifs branchés a base d'acide succinique biosourcé et de glycérol, Thèse de doctorat. s.l. : Université Lille Nord de France, 2012.
9. **Chantal. LARPENT**, Tensioactifs . *K342*. s.l. : Technique de l'ingénieur, 10 juin 1995.
10. **Drew. ²Myers**, *Surfactant science and technology:3rd edition* . New Jersey : WILEY -INTERSCIENCE, 2006.
11. **Jesus, N.D.Lindemberg de**. Extraction a 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.
12. **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. s.l. : Université d'Oran, 2010.
13. **V.BERGERON**, Antimousse et agents dé moussants :Mécanisme d'action. *j2205*. s.l. : Technique de l'ingénieur, 2003.
14. **salager, Jean-louis**. Surfactifs en solution aqueuse. Merida- Venezuela : Laboratoire de formulation, interfaces, rhéologie et procédés, Universidad de Los Andes.
15. **L.CHOPLIN, J.L.SALAGER**, Mousse : Formation, formulation et propriétés. s.l. : Technique de l'ingénieur, 10 mars 2008.
16. **A.L.FAMEAU, A.SAINT-JALMES, F.COUSIN et J.P.DOULIEZ**, Acides gras : tensioactifs verts et propriétés moussantes originales. *in 156*. s.l. : Technique de l'ingénieur, 2012.

17. **A.M.SCHWARTZ, J.W.PERRY.** *Chimie et technologie des agents tensio-actifs* . Paris : DUNOD, 1955.
18. **N.PIERAT.** Préparation d'émulsions par inversion de phase induite par agitation, Thèse de diplôme d'état de docteur en pharmacie. s.l. : Univ HENRI POINCARÉ-NANCY 1, 2010.
19. **Miguel. RONDON,** Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole, Thèse de DOCTORAT. s.l. : l'université de Pau et des Pays de l'Adou.
20. **G .E.Petrowski, R.J.Vanatta.** *J.Am.Oil Chem.Soc.* 1973. Vol. 50, 284.
21. **Richard J. Farn,** *Chemistry and Technology of surfactants*. s.l. : Blackwell Publishing Ltd, 2006.
22. **C.Z.Draves, R.G. Clarkson, Am.Dyestuff.** *Rep,* , 20, 201. 1931.
23. **Isma. BOZETINE Née Belkhodja,** Optimisation de la formulation d'une lessive liquide à base d'alkylpolyglucosides, Thèse de Magister. Alger : ENP, 2005.
24. **A.Graciaa, M.B.Ghoulam,G.Marion Lachiase.** *J.Phys.Chem,*93,4167,, 1989.
25. **OKUMA et MORI,** International surfactant Congress. Munich : s.n., 1984.
26. *DetergentsIntermediates_Newsroom_Brochures_HostapurSAS.pdf.* [En ligne] [Citation : 10 Mai 2015.] <http://www.detergents-intermediates.clariant.com>.
27. **B. LE NEINDRE, P. CANCOUËT.** Formulation des polymères synthétiques en cosmétique. *j2190.* s.l. : Technique de l'ingénieur, 2011.
28. **M.Vidal, F.Rivoal.** Les cosmétiques ou produits d'hygiène corporelle. [En ligne] [Citation : 24 Mars 2015.] http://bordeaux.udppc.asso.fr/telechargement/olympiades-chimie/les_cosmetiques.pdf.
29. **P.Perrin, J.P.Scharff.** *Chimie Industrielle.* Paris : MASSON, 1995.
30. **Uri. Zoller,** *HandBook of detergents, Part E.* New york.BASEL : Marcel DEKKER, 1999.
31. *Textile . ied.ineris.* [En ligne] juillet 2003. [Citation : 7 Avril 2015.] <http://ww.ied.ineris.fr>.
32. **D.Mobius, V.B.Fairnerman and R. Miller.** *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications* . s.l. : ELSEVIER, 2001.
33. **Tharwat F. Tadros,** *Applied Surfactants: Principles and Applications* . Weinheim(United Kingdom) : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
34. **Wildes, Dwight Rust and Stephen.** SURFACTANTS :A Market Opportunity Study Update. United Soybean Board : s.n., December 2008.
35. **Mario INGRASSIA et Sergio CEVOTTI.** Les tensioactifs dans l'industrie pétrolière et dans le entretien industriel (Détergents et agents de surface : Séminaire industriel) . Boumerdes : Institut Algeriennes Pétrolière (I.A.P), 20 à 21 octobre 1985.

36. **Hamid ZEROUB, Mohamed LARBI.** Memoir online . *Le verre dans le batiment* . [En ligne] <http://www.memoironline.com>.
37. **Simion. al,** *Liquid detergent composition containing alkylbenzene sulfonate, alkyl ethanol ether sulfate, alkanolamide foam booster and magnesium and triethanolammonium ions.* USPatent N° 4923635 Amérique, 08 Mai 1990. Golgate-Palmolive company.
38. **Pascal. BROCHETTE,** Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. *j2150*. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 2013.
39. sigmaaldrich. *product Information Sheet*. [En ligne] [Citation : 15 Avril 2015.] <https://www.sigmaaldrich.com>. H 6269.
40. *Micellar properties and structure of benzethonium chloride in isotropic aqueous solutions.* **Thies, H. Henrich Paradies and Michael.** s.l. : Article first published online, 8 MAY 2010.
41. lifetechnologies. *Tween™ 20 Surfact-Amps™ Detergent Solution*. [En ligne] Catalog number: 28320. [Citation : 23 Avril 2015.] <https://www.lifetechnologies.com>.
42. *Modification of the activity of an α -amylase from Bacillus licheniformis by several surfactants.* **Vicente Bravo Rodríguez, Encarnación Jurado Alameda, Juan Francisco Martínez Gallegos, Antonia Reyes Requena, Ana Isabel García López, Joaquim Manuel Sampaio Cabral, Pedro Fernandes, Luis Joaquim Pina da Fonseca.** N° 5, s.l. : Electronic Journal of Biotechnology, October,2006, Vol. Vol. 9. consultés: <http://www.bioline.org.br/request?ej06076>.
43. **Kunio Esumi and Minoru Ueno,** *STRUCTURE PERFORMANCE RELATION SHIPS IN SURFACTANTS Second Edition, Revised and Expanded.* New York : MARCEL DEKKER, INC,, 2003.



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.

Annexe 02 : Formule proposée par Henkel (Glucopon 650 EC)**GLUCOPON® 650 EC****Product name**

GLUCOPON® 650 EC

Function/substance class

Nonionic surfactant

Chemical name

C 8 - C 14 alkyl polyglycoside

INCI name

Coco glucoside

International standard: [further information](#)**Quality control data**

Active substance (%)	50 - 53	Henkel method Q-C-1300.0
Water (%)	47 - 50	DGF H - III 3 a
pH value (20% in 15% Isopropanol)	11.5 - 12.5	DGF H - III 1

Additional product descriptive data

Free fatty alcohol (%)	max. 1.0	HPLC method / Henkel method Q-C-2929.0
Viscosity (mPa • s, 20 °C, Höppler)	1500 - 3000	DIN 53015
Pour point (°C)	< 0	DIN ISO 3016

Form of delivery

Pasty

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36

Uses

Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents, hand cleaners, toilet hygiene

Properties/Characteristics/Comments

GLUCOPON® 650 EC is well suited for the manufacture of manual dishwashing agents and a wide variety of household and institutional cleaning products. In comparison to the GLUCOPON® 600 types GLUCOPON® 650 EC exhibits a better low temperature behaviour and aqueous solubility properties.

Annexe 03 : Formule proposée par Henkel (Glucopon 600 CS UP)**GLUCOPON® 600 CS UP****Product name**

GLUCOPON® 600 CS UP

Function/substance class

Nonionic surfactant

Chemical name

C 12 - C 14 alkyl polyglycoside

International standard: [further information](#)**Quality control data**

Active substance (%)	50 - 53	Henkel method Q-C-2926.0
Water content (%)	47 - 50	DGF H - III 3 a / Henkel method Q-C-2927.0
pH value (20% in 15% Isopropanol)	11.5 - 12.5	DGF H - III 1 / Henkel method Q-P-2085.0

Additional product descriptive data

Free fatty alcohol (%)	max. 0.8	HPLC method / Henkel method Q-C-2929.0
Viscosity (mPa • s, 40 °C)	2000 - 4000	DIN 53015
Density (g/cm ³ , 40 °C)	1.07 - 1.08	DIN 51757

Form of delivery

Pasty

Classification and Labelling according to European Legislation

Xi Irritant R 36/38

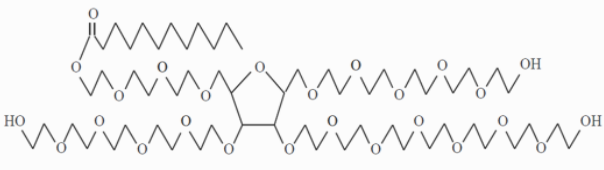
Uses

Dishwashing agents, cleaners, laundry detergents, hand cleaners, toilet hygiene

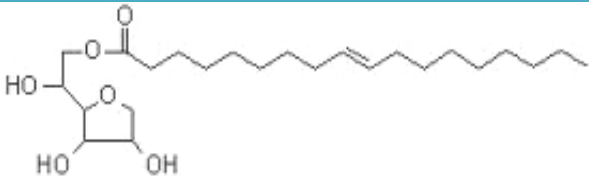
Properties/Characteristics/Comments

GLUCOPON® 600 CS UP exhibits good wetting, cleaning and detergency properties and is, therefore especially suitable for the use in manual dishwashing formulations as well as for the manufacture of laundry detergents and a variety of cleaning products.

Annexe 04 : TWEEN 20

FABRIQUANT	Riedel de Haën
Tensioactif non-ionique	monolaurate de sorbitane polyoxyéthyléné (C₅₈H₁₁₄O₂₆)
Nom commercial	Tween 20
Pureté	>>99%
Formule chimique	
Masse molaire (g.mol⁻¹)	1228
Apparence	liquide à visqueux (jaunâtre)
CMC ⁽⁴¹⁾ (mol dm⁻³)	0.06* 10⁻³
Point de trouble (°C)	95
Solubilité dans l'eau	Soluble

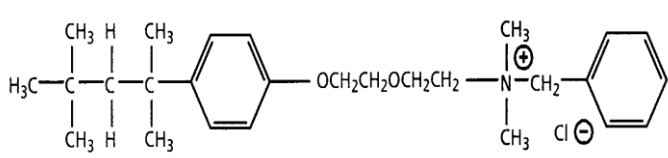
Annexe 05 : SPAN 80

FABRIQUANT	Fluka
Tensioactif non-ionique	Monooléate de sorbitanne
Nom commercial	Span 80
Pureté	>>99%
Formule chimique	
Masse molaire (g.mol⁻¹)	428.60
Densité	0,99
Apparence	liquide à visqueux
Température d'ébullition (°C)	579.3
Solubilité dans l'eau (mg/l)	Insoluble dans l'eau (HLB= 4,3)

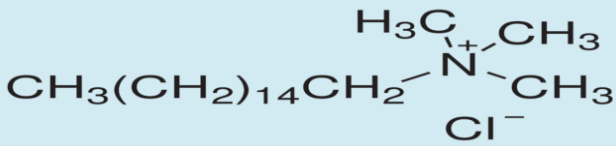
Annexe 06 : Dodécylsulfate de sodium

FABRIQUANT	MERCK
Tensioactif anionique	Dodécylsulfate de sodium ou laurylsulfate de sodium
Nom abrégé	SDS ou LSS
Pureté	>>99%
Formule chimique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	288.4
Apparence	Solide (blanc)
CMC⁽³³⁾ (mol dm⁻³)	8 * 10⁻³
Température de fusion (°C)	205.5
Solubilité dans l'eau (mg/l)	150000 à 20°C

Annexe 07 : Chlorure de benzéthonium.

Tensioactif cationique	Chlorure de benzéthonium
Pureté	>>99%
Formule chimique C₂₇H₄₂ClNO₂	
Masse molaire (g.mol⁻¹)	448.08
Apparence	Solide (blanc)
CMC⁽⁴⁰⁾ (mol dm⁻³)	5,35* 10⁻⁴
Température de fusion (°C)	164-166
Solubilité dans l'eau (mg/ml) à 20°C	5 à 10

Annexe 08 : Bromure de Cetyltriméthyl amonium (CTBA)

Tensioactif cationique	Bromure de Cetyltriméthyl amonium
Nom abrégé	CTBA
PURETE	>>99%
Formule chimique (C₁₉H₄₂BrN)	 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	364.5
Apparence	Solide (blanc)
CMC⁽³⁹⁾ (mol dm⁻³)	10⁻³
Température de fusion (°C)	237- 243
Solubilité dans l'eau (mg/ml)	100

Annexe 09 : 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
 - 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, quelque 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

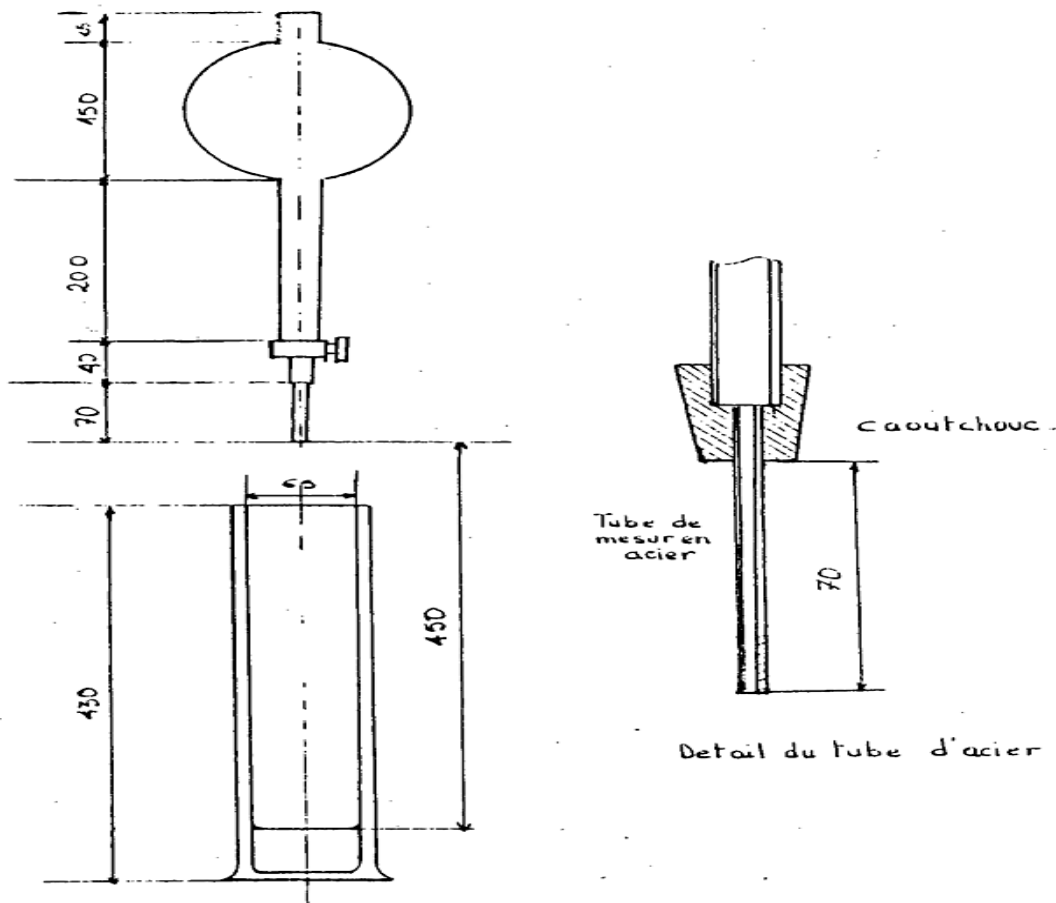
(à l'aide de l'éprouvette graduée de 500 ml). Le remplissage peut être réalisé en utilisant un entonnoir spécial appuyé sur la paroi intérieure de l'ampoule à décanter.

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 bûcher rempli de solution d'essai maintenu à $50^{\circ}\text{C} + 2^{\circ}\text{C}$ 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



Montage expérimentale Ross-miles