

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Département Génie Chimique

Mémoire de Master

Thème :

Caractérisation physico-chimique de tensioactifs anioniques

Etudié par : M^{lle} Badra KENDI

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, pour 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 tous nos enseignants du département de Génie chimique et particulièrement à notre chef de département, Mme F. Mohelbi, qui a assuré notre formation et nous a 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.

خلال هذا العمل، و كان اهتمامنا منصبا في دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمؤثرات السطحية الانيونية ، و التطبيقات المختلفة التي تدعو لهذه الأنواع المؤثرات السطحية.

تم استخدام أسلوبين لتحديد التركيزات الميسيلية الحرجة وهي قياس الموصلية و قياس التعكر لاثنتين من المؤثرات السطحية الانيونية : دوديسيل كبريتات صوديوم (SDS) ، دوديسيل بانزان سلفونات د الصوديوم "مرانيل باست أ55" كلمات البحث: المؤثرات السطحية الانيونية ، الخصائص الفيزيائية والكيميائية، التركيزات الميسيلية الحرجة ، التطبيقات، قياس الموصلية، قياس التعكر .

Résumé

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

Deux techniques ont été utilisées pour déterminer la concentration micellaire critique à savoir la conductimétrie et la turbidimétrie de deux tensioactifs anioniques : le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzène sulfonate de sodium (Maranil paste A 55).

Mots clés : tensioactifs anioniques, caractéristiques physico-chimiques, concentration micellaire critique, applications, conductimétrie, turbidimétrie.

Abstract

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

Two techniques were used to determine the critical micelle concentration: conductivity and turbidity measurements in the case of two anionic surfactants: sodium dodecyl sulfate (SDS), and sodium dodecyl benzene sulfonate (Maranil Paste A 55).

Key words: anionic surfactants, physical and chemical characteristics, critical micelle concentrations, applications, conductivity, turbidity

Sommaire

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

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs anioniques	3
I-1-Définition d'un tensioactif	4
I-2-Classification des tensioactifs	4
I-3-Tensioactifs anioniques	5
I-3-1-Définition	5
I-3-2-Classification des tensioactifs anioniques.....	6
a- Carboxylates (savons).....	6
b-Sulfates.....	8
c- Sulfonâtes.....	10
d-Esters phosphatés	13
Chapitre II : Propriétés physico-chimiques des tensioactifs anioniques	15
II-1-Adsorption des tensioactifs	16
II-1-1- Notion sur la tension superficielle et interfaciale	16
II-1-2- Adsorption de tensioactifs ioniques à la surface gaz-liquide	17
II-2-Micellisation et la concentration micellaire critique	17
II-2-1- Micellisation	17
II-2-2- Concentration micellaire critique	18
II-2-3- Agrégations des tensioactifs en solution	19
II-3- Solubilité.....	20
II-4- Propriétés fonctionnelles des tensioactifs.....	21
II-4-1-HLB (Hydrophilie-lipophilie-Balance)	21
II-4-2-Pouvoir moussant.....	22
II-4-3-Pouvoir détergent.....	26
II-4-4-Pouvoir mouillant	27
II-4-5-Pouvoir émulsionnant	28

II-4-6-Pouvoir dispersant	32
II-4-7-Systèmes mixtes de tensioactifs et la synergie	34
Chapitre III : Applications des tensioactifs anioniques dans les différents domaines.....	35

Partie pratique

Chapitre IV : Partie expérimentale	41
IV-1- Mesure de la concentration micellaire critique par la méthode de conductivité	42
IV-2- Mesure de la concentration micellaire critique par la méthode de turbidité	45
Conclusion générale	51
Bibliographie.....	54
Annexes.....	56

La liste des figures

Figure I. 1. Représentation schématique d'un tensioactif.	4
Figure I. 2. Exemples de tensioactifs anioniques.....	6
Figure II. 1. Au sein du liquide la résultante des forces s'annule, à la surface la résultante de force est dirigée vers l'intérieur du liquide.....	16
Figure II. 2. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (micellisation)	18
Figure II. 3. Evolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs	19
Figure II. 4. Structure des assemblages supramoléculaires formés en fonction du paramètre d'empilement	20
Figure II. 5. Structure multi-échelles des mousses.....	22
Figure II. 6. Les étapes de la détergence.....	26
Figure II. 7. Schéma du mouillage des surfaces solides	28
Figure II. 8. Différents types d'émulsion.....	29
Figure II. 9. Différents ingrédients émulsifiants	30
Figure II. 10. Phénomènes d'instabilité des émulsions	31
Figure.IV. 1. Variation de la conductivité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)....	44
Figure IV. 2 . Variation de la conductivité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylsulfate de sodium	45
Figure IV. 3. Variation de la turbidité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylsulfate de sodium	46
Figure IV. 4. Variation de la turbidité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)....	47

La liste des tableaux

Tableau II. 1. Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leur HLB	21
Tableau IV. 1. Concentrations de tensioactifs anioniques de solution mère pour les deux méthodes de mesure	43
Tableau IV. 2. $CMC_{Théo}$ et $CMC_{Expé}$ des différents tensioactifs anioniques (mesure de conductivité)	44
Tableau IV. 3. $CMC_{Théo}$ et CMC_{Exp} des différents tensioactifs anioniques (mesure de turbidité)	48

Annexes

Annexe 1. Valeurs de conductivité en fonction de la concentration	54
Annexe 2. Valeurs de turbidité en fonction de la concentration	55
Annexe 3. Formule proposée par Henkel Cognis	56
Annexe 4. Dodécylsulfate de sodium	57

Abréviation

SDS	Dodécylsulfate de sodium
LABS (LAS)	Alkylbenzènesulfonates Linéaires
AOS	Alpha oléfine-sulfonate
ABS	Alkylbenzènesulfonates
SLS	Alkyles sulfates
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
$CMC_{Théo}$	Concentration micellaire critique théorique
CMC_{EXP}	Concentration micellaire critique expérimentale
HLB	Hydrophilie-lipophilie-Balance
C	Concentration de tensioactifs (g/l)
σ	Conductivité ($\mu S/cm$)

Introduction générale

Les tensioactifs sont des substances amphiphiles indispensables dans notre vie courante, puisqu'ils offrent des propriétés physico-chimiques très spécifiques à cause de leur structure moléculaire particulière qui leur confère une double affinité, en particulier pour l'eau par leurs parties hydrophiles, et aussi pour les solvants apolaires par leurs parties hydrophobes.

Les tensioactifs peuvent être classés selon leurs origines (naturelles ou synthétiques), selon la nature de leurs têtes polaires (en tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères), ou bien selon la longueur de la partie lipophile (en agents mouillants, détergents, émulsionnants ou adoucissants).

Au cours de ce travail, nous nous intéresserons plus précisément à une classe bien spécifique de tensioactifs qui occupe une place très importante dans la plupart des applications industrielles ou quotidiennes et en particulier dans le domaine de la détergence et la cosmétologie. Il s'agit de tensioactifs anioniques où le groupement hydrophile portera une charge négative.

Lors de la formulation d'un produit, il est nécessaire de savoir et comprendre comment les agents de surface anioniques vont se comporter et influencer la performance du produit formulé. Pour cela, il est indispensable de savoir les différentes caractéristiques physico-chimiques de cette classe de tensioactifs ainsi que chaque famille de ce dernier (carboxylates, sulfates, sulfonâtes et phosphates).

L'objectif de ce travail consiste à évaluer les caractéristiques physico-chimiques de tensioactifs anioniques disponibles au niveau de notre laboratoire :

- **Dodécylsulfate de sodium**
- **Dodécylbenzène sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)**

Pour atteindre nos objectifs, nous avons divisé notre travail en trois grands chapitres afin de décrire les caractéristiques physico-chimiques de tensioactifs anioniques :

- Le premier chapitre traite des généralités sur les tensioactifs anioniques, leurs classifications (carboxylates, sulfates, sulfonâtes et phosphates) et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les systèmes mixtes.
- Le second chapitre porte sur les caractéristiques physico-chimiques de tensioactifs anioniques tels que : la micellisation, l'adsorption, la solubilisation, ainsi que les propriétés fonctionnelles dont le pouvoir moussant, émulsionnant et détergent, etc.

- Le troisième chapitre expose les divers applications qui font intervenir les différents classes de tensioactifs anioniques (cosmétiques, pharmaceutiques, détergence, polymérisation, etc.)
- Le quatrième chapitre est consacré à la partie expérimentale de notre travail qui a consisté en des mesures de la concentration micellaire critique (CMC) par deux méthodes différentes à savoir par la mesure de conductivité et de turbidité en fonction de l'augmentation de la concentration du tensioactif anionique en solution aqueuse.

Chapitre I :
Généralités
Sur les tensioactifs
anioniques

I-1-Définition d'un tensioactif

Le tensioactif est une molécule amphiphile qui présente une dualité (polaire - apolaire) par la présence d'une part d'un groupe polaire qui contient des hétéroatomes comme O, S, P, ou N, qui se trouvent dans des fonctions alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide, etc. D'autre part, d'un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général une chaîne hydrocarbonée de type alkyle ou alkyl aryl, pouvant contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène.

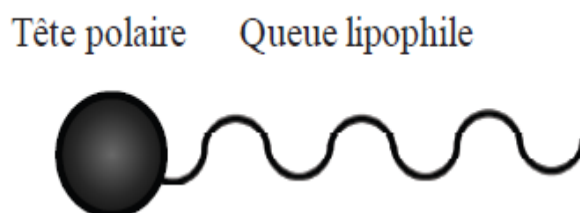
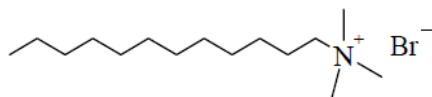


Figure I. 1.Représentation schématique d'un tensioactif.

I-2-Classification des tensioactifs

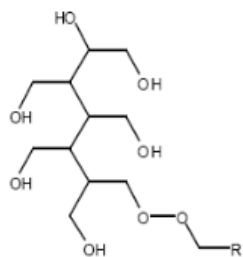
Selon la nature de la partie hydrophile des tensioactifs et la dissociation qu'ils subissent dans l'eau, les tensioactifs sont classés en quatre grandes familles :

- **Tensioactifs anioniques** : dont la partie polaire s'ionise négativement dans l'eau. Nous distinguons : les carboxylates, les sulfonates, les sulfates, les esters de l'acide phosphorique.
- **Tensioactifs cationiques** : sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium.



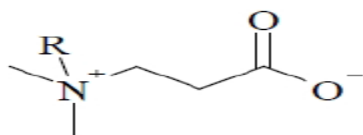
Hexatriméthyl d'ammonium de bromure

- **Tensioactifs non ioniques** : ni la tête hydrophile, ni la queue hydrophobe ne portent de charge électrique. Le groupe hydrophile peut être une chaîne polyoxyde d'éthylène, en général fixée sur une fonction alcool ou amine.



Monolaurate de sorbitol où $R = \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_2$

- **Tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères** : possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés.



Cétylbétaine

Dans le cadre de ce master, nous nous intéresserons à la classe de tensioactifs anioniques qui présentent des caractéristiques physico-chimiques très importantes et spécifiques.

I-3-Tensioactifs anioniques

I-3-1-Définition

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs connus sous la forme de savon. ⁽¹⁾ Ce sont des substances amphiphiles qui comprennent un groupement polaire (partie hydrophile chargé négativement) qui peut être une terminaison carboxylate, sulfonate, sulfate, ou encore phosphate. Ces terminaisons sont liées de façon covalente avec la partie hydrophobe généralement représentée par une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou bien insaturée.

Les sources des chaînes carbonées pour synthétiser les tensioactifs anioniques sont d'origine fossile : pétrole, gaz naturel et charbon.

Les tensioactifs anioniques s'ionisent dans l'eau pour former des anions tensioactifs et des cations hydratés, par exemple, des cations de métaux alcalins ou d'ammonium :



Ils ne sont généralement pas compatibles avec les tensioactifs cationiques. ⁽²⁾

Ils sont la classe la plus largement utilisée d'agents tensioactifs dans les applications industrielles en raison de leurs coûts de fabrication qui sont relativement bas.

I-3-2-Classification des tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques peuvent être classés selon le groupement polaire, nous citons principalement :

- a- Carboxylates (savons),
- b- Sulfates,
- c- Sulfonâtes,
- d- Esters phosphatés.

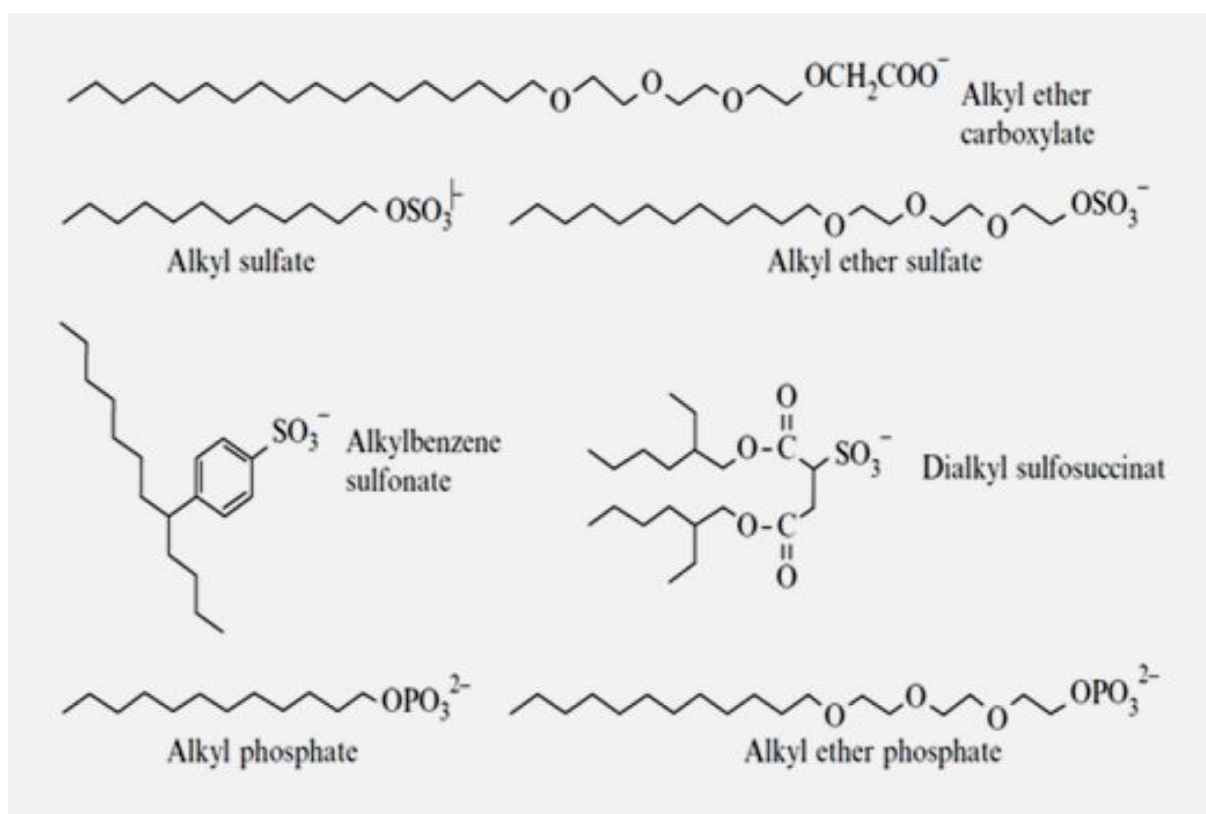


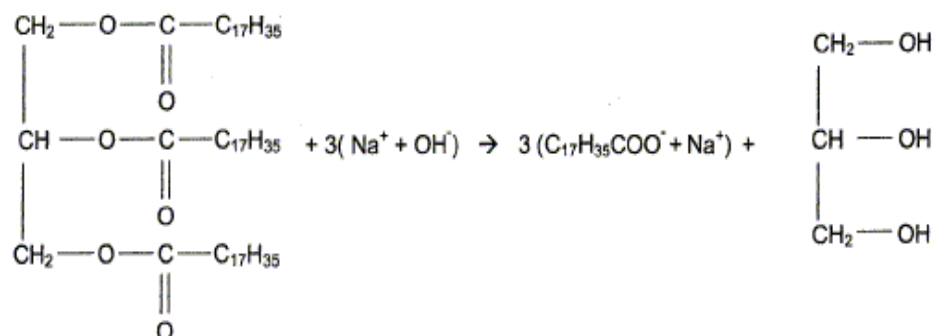
Figure I. 2. Exemples de tensioactifs anioniques

a- Carboxylates (savons) R-COOM

Les carboxylates sont historiquement des tensioactifs anioniques très anciens disponibles sous diverses formes (liquide, solide) et de pureté variable.

Le savon est généralement un mélange entre des ions carboxylates et un cation alcalin (sodium en général, parfois du potassium), ou organique (amine, amide, éthanol amine).

Ce dernier est habituellement préparé par saponification des triglycérides d'origine végétale ou animale. Par exemple avec un triglycéride de l'acide stéarique, nous obtenons trois moles de stéarate et une mole de glycérol.



A l'heure actuelle l'obtention du savon se fait en plusieurs étapes. D'abord nous hydrolysons le triglycéride sous pression (240 °C, 40 tm.) en présence d'un catalyseur d'oxyde de zinc. Après l'hydrolyse nous séparons les acides (phase huileuse) du glycérol (phase aqueuse). Les acides sont ensuite traités dans une unité de distillation sous vide de façon à éliminer les acides trop courts ou trop longs, pour ne garder que la coupe appropriée (C₁₀-C₂₀) et la séparer en ses différents composants. Après la séparation des acides, nous procédons à la neutralisation de l'acide choisi ou du mélange approprié d'acides avec la base désirée. ⁽³⁾

Quelques propriétés des carboxylates (Savons)

- Les savons en C₁₆-C₁₈ n'irritent pas la peau, mais ils ne se dissolvent pas facilement. D'autre part, ils produisent des précipités blanchâtres de savons de calcium si l'eau est relativement dure. ⁽³⁾
- La solubilité du savon dépend de la distribution de la chaîne carbonée, qui est, à son tour déterminé par le choix des matières premières. C₁₂-C₁₄ donne un savon plus soluble avec la génération d'une mousse très élevée alors que les savons ayant plus de 18 carbones (C₁₈), ils ont une solubilité beaucoup plus réduite. ⁽⁴⁾
- L'utilisation d'acides insaturés tels que les acides oléiques, donne une solubilité améliorée par rapport aux équivalents saturés. ⁽⁴⁾
- La mousse est une autre propriété clé contrôlée par la chaîne carbonée où le moussage maximal est obtenu pour des savons saturés C₁₂. Généralement, les produits de poids moléculaires plus élevés donneront des propriétés moussantes inférieures mais l'introduction d'insaturations, ou l'utilisation de différents contre-ions peuvent affecter à la fois le volume et la nature de la mousse. ⁽⁴⁾

D'autres classes d'agents tensioactifs anioniques à base d'acides carboxyliques peuvent améliorer les propriétés physico-chimiques des carboxylates tels que :⁽⁵⁾

- L'addition des groupements éthoxylés augmente la solubilité dans l'eau et favorise la stabilité chimique (pas d'hydrolyse). Les éthers carboxylates sont également plus compatibles à la fois avec les électrolytes et d'autres non ioniques, amphotères et parfois même avec les agents tensioactifs cationiques.
- Les esters carboxylates sont très solubles dans l'eau, mais peuvent subir une hydrolyse.

Influence de la dureté de l'eau sur les propriétés du savon

La dureté de l'eau qui est due à la présence des ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) à une grande influence sur les propriétés physico-chimiques des savons lors de leurs utilisations. Ceci se traduit pratiquement par la disparition du pouvoir moussant et détergent, ainsi que par un dépôt des savons alcalino-terreux.⁽⁶⁾

Par exemple : Les savons de calcium étant insolubles dans l'eau, lors de leur contact avec cette dernière, la réaction substitue les ions carboxylates de sodium ou de potassium en carboxylates de calcium ou de magnésium.



Les ions positifs et négatifs s'attirent, ce qui fait que les cations calcium et magnésium sont attirés par les ions carboxylates qui sont chargés négativement (la partie hydrophile qui porte la charge). Lorsqu'ils se rencontrent, une réaction chimique a lieu et un précipité se forme.

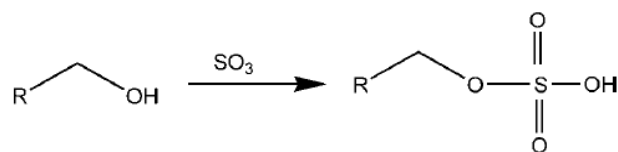
b- Sulfates

1- Alkyles sulfates primaires

Ce sont les plus importants de la classe des agents tensioactifs synthétiques en termes de volumes et de gammes.

Le tensioactif anionique de type « sulfate » le plus connu est le « dodécylsulfate de sodium » (abrégé « SDS » et parfois appelée « lauryl sulfate de sodium »). Il est largement utilisé à la fois pour des études fondamentales ainsi que dans de nombreuses applications industrielles, plus particulièrement dans le domaine de la détergence, sa formule semi-développée est la suivante : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-O-SO}_3^- \text{Na}^+$

Les alkyles sulfates sont préparés par réaction d'un alcool avec un agent de sulfonation, tels que le trioxyde de soufre : ⁽⁴⁾



Il existe plusieurs procédés pour l'obtention des alkyles sulfates, citons principalement : ⁽⁷⁾

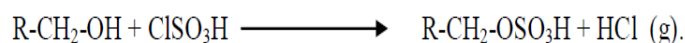
- **Sulfatation des alcools avec l'acide sulfurique**

La réaction principale est :



- **Sulfatation des alcools avec l'acide chlorosulfonique**

La réaction principale est :

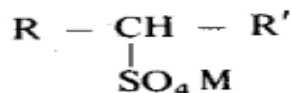


Quelques propriétés des alkyles sulfates

- Les sels de métaux alcalins présentent une bonne solubilité dans l'eau, mais ont tendance à être affectés par la présence d'électrolytes. ⁽⁵⁾
- L'augmentation de la masse moléculaire d'un alkyle de sulfate a un effet important sur la solubilité, à travers la série d'hydrophobes linéaires, la solubilité diminue avec l'augmentation du poids moléculaire, et, peut-être plus importante encore au point de Kraft. ⁽⁴⁾
- La détergence augmente peu avec l'augmentation du poids moléculaire, mais, dans la pratique, cela doit être toujours équilibré contre la solubilité réduite. ⁽⁴⁾
- Le pouvoir moussant diminue avec l'augmentation de poids moléculaire, l'optimum de mousse est obtenu à une longueur de chaîne carbonée de C₁₂, et le sulfate de C₁₆-C₁₈ produit des niveaux de mousse significativement plus faibles. ⁽⁴⁾

2- Alkyles sulfates secondaires

Il existe d'autre type de tensioactifs anioniques, à savoir les alkyles sulfates secondaires. Du point de vue formule chimique, ce sont des isomères des alkyles sulfates primaires.



Suivant la longueur de la chaîne carbonée, nous pouvons distinguer une variation des propriétés physico-chimiques : ⁽⁶⁾

- 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 alkyles sulfates primaires,
- Le pouvoir moussant est maximum pour C₁₇ avec le groupement sulfate sur le carbone C₉.

3- Alkyl Ether de sulfates $\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_3-\text{Na}^+$

Comme pour les carboxylates, les tensioactifs de type sulfate sont également modifiés chimiquement pour améliorer leurs propriétés. La modification la plus courante consiste à introduire une certaine unité d'oxyde éthylène dans la chaîne, La présence de cette dernière confère une meilleure solubilité que les alcools sulfates linéaires. ⁽⁵⁾ Ce sont des excellents agents moussants, humectants et détergents, même en eau dure.

c- Sulfonâtes

Pour les tensioactifs anioniques de type sulfonâtes, nous distinguons principalement deux classes de formules chimiques différentes :

- Alkyles sulfonâtes
- Alkyles aryles sulfonâtes

1- Alkyles sulfonâtes

Les alkyles sulfonâtes sont représentés par la formule chimique générale RSO_3M où « R » représente une chaîne carbonée droite ou ramifiée, saturée ou insaturée, M étant un ion de métal alcalin, une espèce cationique organique, ou, dans des cas rares, un ion de métal polyvalent.

La fabrication de l'alkyl sulfonâtes se fait en deux étapes : ⁽⁶⁾

- Agir simultanément sur les carbures l'anhydride sulfureux et le chlore, en présence de lumière ultraviolette :



- Par saponification de l'alkyl-sulfochlorure, on obtient ensuite le sulfonâtes :



Quelques propriétés des alkyles sulfonâtes

- Le pouvoir détergent est optimum pour R= C₁₂ à C₁₈ et la position du SO₃Na en bout de chaîne. La relative insolubilité des sels de calcium et magnésium gêne leur emploi en eaux dures. ⁽⁶⁾
- les sulfonâtes de paraffine ont une plus grande solubilité dans l'eau, une viscosité plus faible, et une meilleure compatibilité avec la peau que les LABS de longueur de chaîne comparable. ⁽⁸⁾
- Comme avec les sulfates, l'activité de surface n'est appréciable qu'à partir d'une longueur de la chaîne alkyle de huit atomes de carbone, en revanche, la solubilité dans l'eau devient problématique à partir de C₁₈. ⁽⁸⁾

2- Alkylarylsulfonates

Cette classe est extrêmement importante du point de vue commercial à cause des propriétés physico-chimiques qu'elles offrent aux différentes applications domestiques ou industrielles.

Les alkyles aryles sulfonâtes sont représentés par la formule chimique générale R-Ar-SO₃M avec :

« R » représente une chaîne carbonée droite ou ramifié, saturé ou insaturé,

« Ar » est noyau aryle (benzène, toluène, xylène, Naphtalène, etc.),

« M » est un ion de métal alcalin, généralement sodium (Na) ou parfois triéthanolamine.

Deux types de la famille alkyl aryles sulfonâtes sont très importants et possèdent des propriétés physico-chimiques particulières qui dépendent de leurs structures moléculaires :

- Alkylbenzènesulfonates (ABS),
- Alkylbenzènesulfonates linéaires (LABS).

Les études réalisées montrent que les ABS ne sont pas facilement biodégradables, une fois rejetés dans l'environnement. Cette propriété est liée à la structure ramifiée de la chaîne alkyle. Dès les années 60, la majorité des pays industrialisés passèrent des lois destinées à obliger les fabricants de tensioactifs à "linéariser" leurs alkylbenzène sulfonates. ⁽³⁾

Propriétés de (LABS) et (ABS) ⁽³⁾

- Les LABS sont de meilleurs détergents que les ABS, ce qui n'est pas le cas pour leur pouvoir moussant et leurs propriétés émulsifiantes.
- Les LABS de sodium sont solubles dans l'eau jusqu'au C₁₆, mais le maximum de pouvoir détergent est obtenu pour C₁₂-C₁₃.
- Les LABS en C₉-C₁₂ s'utilisent comme agents mouillants, alors que ceux en C₁₅-C₁₈ s'utilisent comme émulsifiants.
- Les LABS sont relativement plus irritants pour la peau que les ABS ramifiés correspondants. ⁽⁹⁾

3- Alkylnaphtalène sulfonates

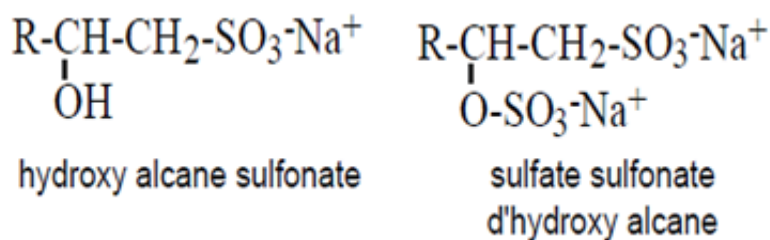
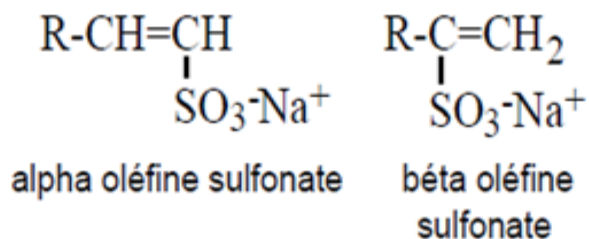
Bien que le noyau aromatique en tensioactifs alkyles aryles sulfonâtes soit généralement le benzène, il est également possible d'utiliser le naphtalène comme un noyau aryle.

Les alkylnaphtalène sulfonâtes furent développés en Allemagne pendant la première guerre mondiale. Bien qu'ils représentent une partie relativement modeste du marché total de tensioactifs, ils ont montré une bonne efficacité en tant qu'agents mouillants dans les applications agricoles et les formulations de peintures. ⁽⁸⁾

4- Alpha-oléfine sulfonâtes (AOS)

Une autre classe de sulfonâtes sont les α -oléfine sulfonates (AOS), qui sont préparés par la réaction d'une oléfine linéaire avec du trioxyde de soufre, ce qui donne typiquement un mélange d'alcène sulfonâtes (60-70%), 3 et 4 hydroxycane sulfonâtes (30%) et certains disulfonâtes et d'autres espèces. ⁽³⁾

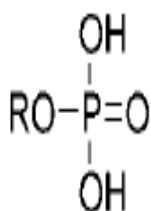
Les alpha-oléfine sulfonâtes tolèrent l'eau dure mieux que les LAS, mais ne sont pas aussi bons détergents ; ils sont utilisés comme additifs, particulièrement dans des formulations contenant du phosphate : C₁₂-C₁₄ en liquides et C₁₄-C₁₈ dans des poudres. ⁽³⁾



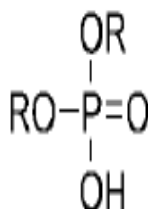
d- Esters phosphatés

Les esters phosphatés sont fabriqués par traitement de l'alcool gras ou les éthoxylats d'alcool avec un agent de phosphorylation, habituellement le pentoxyde de phosphore (P₄O₁₀).

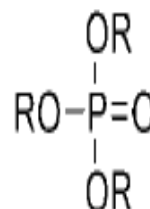
Les esters phosphatés obtenus peuvent être des mono, di ou triesters de phosphate avec R un groupement alkyle ou un alkyle éthoxylé.



Monocèster



Dièster



Trièster

Quelques propriétés des tensioactifs des esters phosphatés

Les propriétés tensioactives des esters phosphoriques sont multiples et dépendent de leurs structures, c'est pour cela qu'il est difficile de tirer des propriétés générales pour toutes les classes, mais nous pouvons dire qu'ils sont :

- Dotés d'une bonne solubilité dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques et résistent à l'hydrolyse alcaline. Leur performance comme détergents semble être inférieure dans la plupart des cas. ⁽⁸⁾
- De bons dispersants, émulsifiants, solubilisants, régulateurs de mousse, agents antistatiques, inhibiteurs de corrosion et agents mouillants. ⁽¹⁰⁾

Chapitre II :
Propriétés
physico-chimiques
des tensioactifs
anioniques

II-1-Adsorption des tensioactifs

II-1-1- Notion sur la tension superficielle et interfaciale

Dans le but de comprendre le phénomène d'adsorption d'un tensioactif aux interfaces « liquide-liquide », « liquide-solide » ou « liquide-gaz », il est nécessaire de comprendre le concept de la tension superficielle et interfaciale.

a- Tension superficielle

Les forces d'attraction entre les molécules dans le liquide en vrac sont uniformes dans toutes les directions (zéro force nette). Cependant, les molécules à la surface du liquide ne sont pas uniformes (force nette non nulle). En conséquence, nous avons une grande énergie potentielle libre pour les molécules à la surface du liquide par rapport à celles à l'intérieur du liquide.

Cet excès d'énergie libre par unité de surface est défini comme la tension de surface (γ).⁽⁴⁾

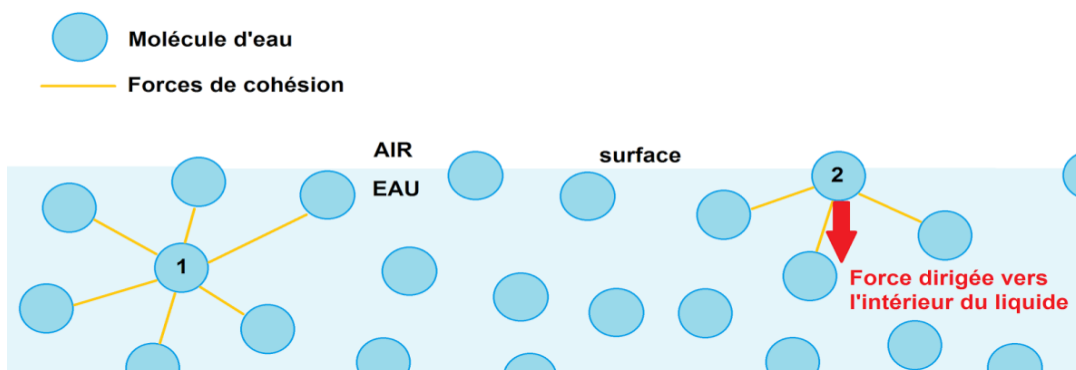


Figure II. 1. Au sein du liquide la résultante des forces s'annule, à la surface la résultante de force est dirigée vers l'intérieur du liquide

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 pour étirer celle-ci.

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

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

b- Tension interfaciale

C'est la tension qui est présente à l'interface des deux phases non miscibles (liquide-liquide) ou à l'interface (liquide-solide). Son unité est la même que celle de la tension superficielle.

II-1-2- Adsorption de tensioactifs ioniques à la surface gaz-liquide

Les mécanismes d'adsorption du tensio-actif aux interfaces ont été largement étudiés pour de comprendre leur performance dans de nombreux processus tels que la dispersion, émulsification, moussage et la détergence.

Pour les tensioactifs ioniques, le phénomène d'adsorption à la surface gaz-liquide est relativement compliqué puisque nous avons des répulsions entre les groupes de la tête polaire.

En raison de leur structure moléculaire, des interaction moléculaire à la surface (gaz-liquide) se produit entre la tête hydrophile de l'agent de surface et les molécules de la phase polaires (par exemple : l'eau) et entre la queue hydrophobe de l'agent de surface et les molécules de la phase non-polaire (par exemple : air), ces interactions provoquent une diminution de la tension superficielle. Lorsque nous atteignons la saturation de la surface (gaz-liquide) cette tension superficielle devient minimale et constante. Au fur à mesure que nous introduisons des tensioactifs, ces derniers vont s'auto-assembler dans le liquide pour former des micelles.

La présence d'agents tensioactifs hydrocarbonés ioniques ou non ioniques dans la solution permet d'abaisser la tension superficielle de l'eau à 30 à 35 dynes / cm. ⁽¹⁰⁾

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants ⁽¹¹⁾ :

- 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. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.

II-2-Micellisation et la concentration micellaire critique

II-2-1- Micellisation

Un agent tensioactif à faible concentration existe sous forme de monomères en solution aqueuse (Figure II.2.a) et s'adsorbe préférentiellement à l'interface (eau/air), ceci fait diminuer la tension superficielle. Au fur à mesure que nous augmentons la concentration en tensioactifs dans la solution, les molécules d'agents de surface vont saturer l'interface (eau/air) du façon que la tête hydrophile soit en contact avec l'eau et la chaîne lipophile avec

l'air (Figure II.2.b), puis après une certaine concentration les monomères tensioactifs commencent à s'accumuler dans la solution pour former des agrégats appelés « micelles » (Figure II.2.c).

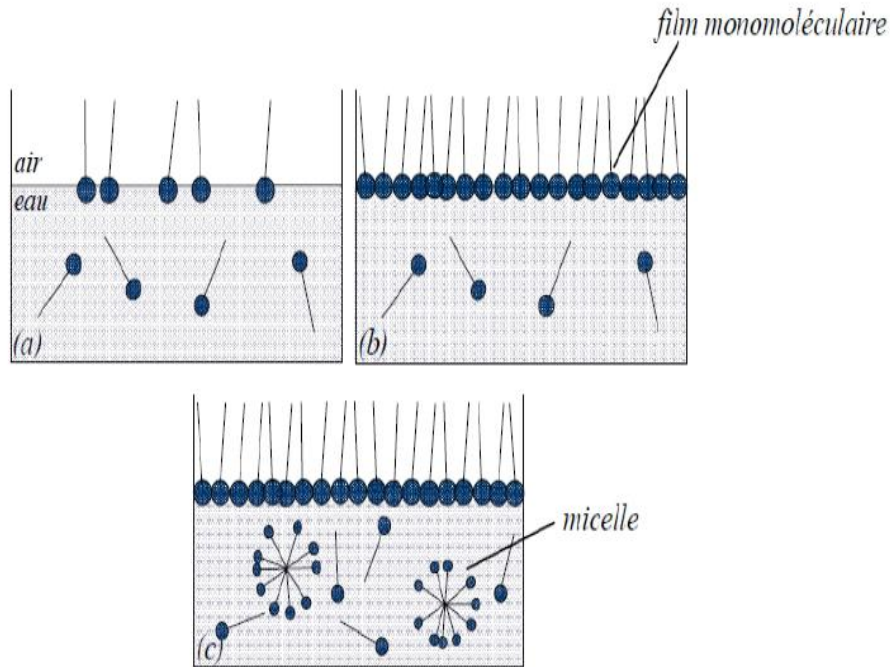


Figure II. 2.Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (micellisation)⁽¹⁾

II-2-2- Concentration micellaire critique

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée « concentration micellaire critique (CMC) ». La valeur de la CMC est caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration des électrolytes ou la température.⁽¹¹⁾

a- Les facteurs suivants contribuent à la diminution de la CMC⁽⁴⁾

- Une augmentation du nombre d'atomes de carbone dans les queues hydrophobes
- L'existence d'un groupement polyoxypropylène
- L'addition d'électrolytes aux tensioactifs ioniques
- L'existence de composés organiques polaires (tels que des alcools et des amides)

b- Les facteurs suivants contribuent à l'augmentation de la CMC ⁽⁴⁾

- La structure ramifiée de la partie hydrophobe
- Des doubles liaisons entre les atomes de carbone
- Des groupes polaires (O ou OH) dans la chaîne hydrophobe
- Des groupes polaires fortement ionisés (sulfates et quaternaires)
- Des groupes hydrophiles placés au centre de la molécule d'agent tensio-actif
- L'augmentation du nombre de têtes hydrophiles
- Une augmentation de la taille effective de la tête hydrophile.

c- Mesure de la concentration micellaire critique

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer expérimentalement la CMC tels que : la mesure de tension superficielle, la conductivité équivalente ou spécifique, la solubilité du colorant ou la pression osmotique. Ceci est représenté dans la Figure II.3.

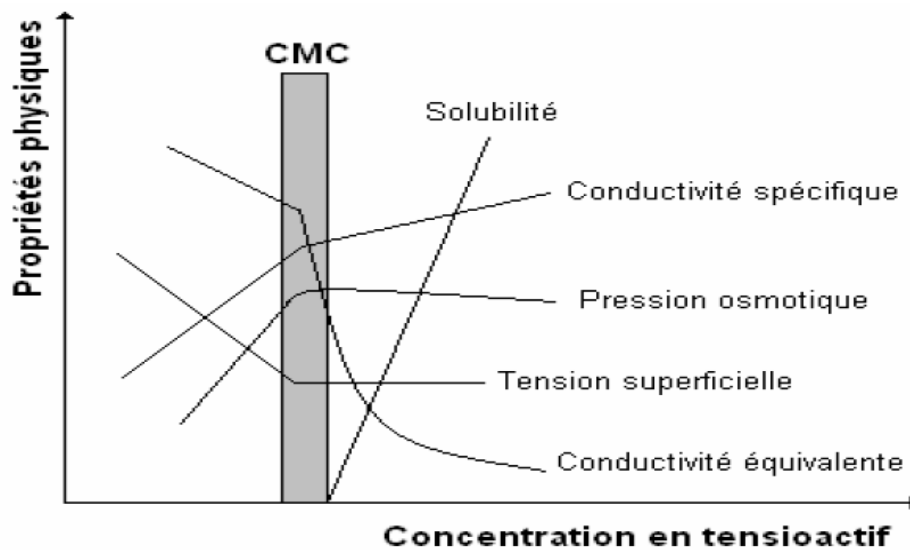


Figure II. 3. Evolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonction de la concentration en tensioactifs ⁽¹²⁾

II-2-3- Agrégations des tensioactifs en solution ⁽¹³⁾

Les tensioactifs peuvent former différents assemblages dans l'eau. Des considérations géométriques simples permettent de déterminer à priori les organisations possibles, en solution aqueuse, d'un tensioactif donné.

Il correspond au rapport entre le volume de la tête polaire du tensioactif V et le volume correspondant à l'aire de cette dernière a_0 multipliée par la longueur critique l_c de la chaîne hydrophobe :

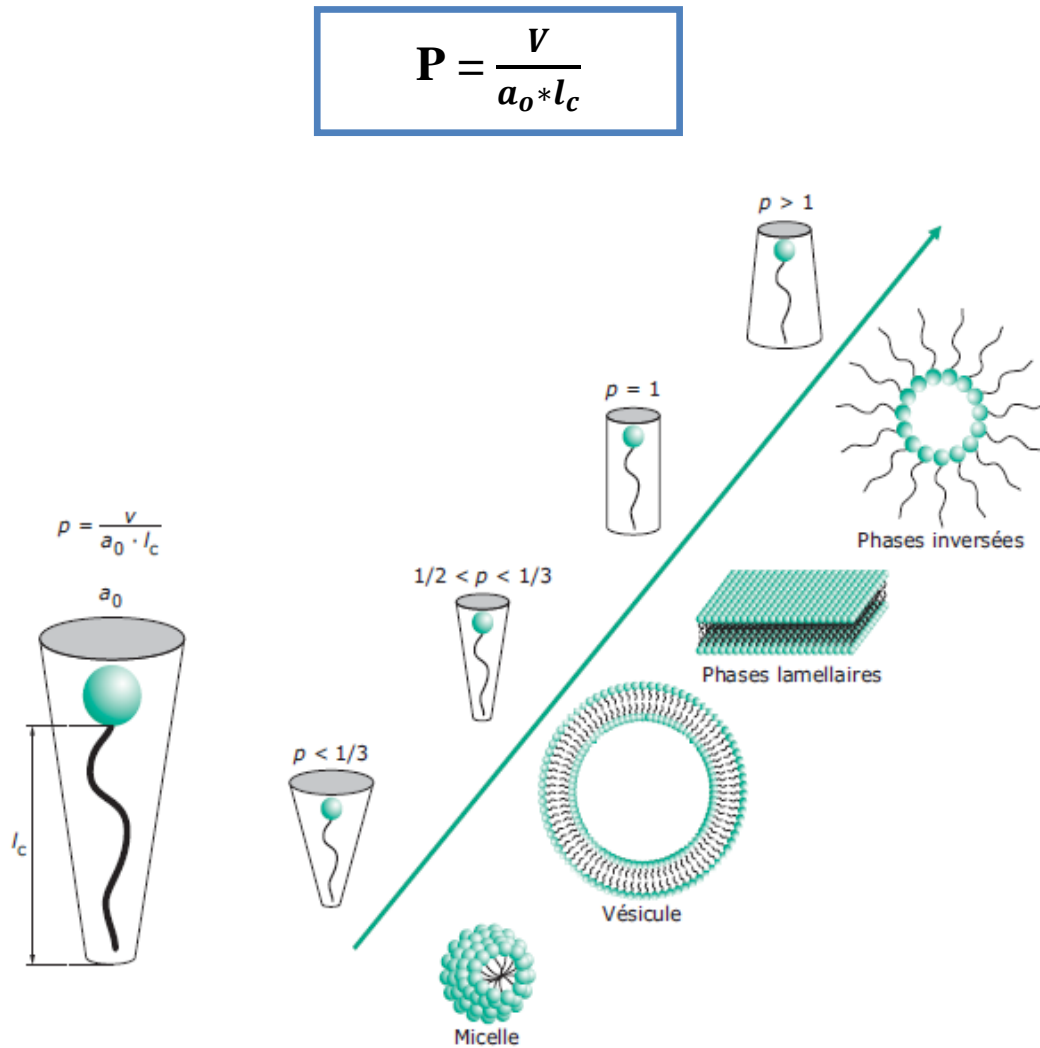


Figure II. 4. Structure des assemblages supramoléculaires formés en fonction du paramètre d'empilement⁽¹³⁾

II-3- Solubilité

La connaissance de la solubilité de tensioactifs anioniques dans l'eau permet de choisir les agents de surface les plus adaptés avec une basse température de Krafft pour des applications spécifiques.

Pour les tensioactifs ioniques, la solubilité augmente progressivement avec l'augmentation de la température, ensuite, au-dessus d'une certaine température, nous observons une augmentation très brutale de la solubilité avec l'augmentation supplémentaire de la température.⁽⁵⁾ Cette température est appelée « point de kraft » ou « température critique de micellisation⁽¹¹⁾ »

Quelques paramètres influencent sur la température de kraft ⁽⁵⁾

La température de kraft :

- Augmente avec la longueur de chaîne alkyle de la molécule d'agent tensioactif,
- Peut être réduite par l'introduction de ramification dans les chaînes alkyles,
- Dépend aussi du groupe de tête et du contre-ion,
- Augmente avec l'addition d'électrolyte.

II-4- Propriétés fonctionnelles des tensioactifs

II-4-1-HLB (Hydrophilie-lipophilie-Balance)

Certaines propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives, notamment leur pouvoir émulsionnant, sont étroitement liées à la polarité de leurs molécules. Vers 1950, Griffen ⁽¹¹⁾ pense qu'il était possible de définir cette polarité par une valeur empirique qui s'appelle H.L.B (Balance Hydrophile - Lipophile).

Le paramètre HLB est lié directement au caractère hydrophile du tensioactif de sorte qu'un agent de surface qui possède un caractère hydrophile important aura une HLB élevée tandis qu'une molécule majoritairement lipophile aura une valeur faible de HLB.

Les valeurs de HLB permettent de spécifier les propriétés fonctionnelles de chaque tensioactif (Tableau II.1)

Tableau II. 1. Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leur HLB ⁽²⁾

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

II-4-2-Pouvoir moussant

a- Définition de la mousse

La mousse peut être définie comme étant une dispersion d'air dans l'eau stabilisée par l'action des tensioactifs. Elle est caractérisée par deux propriétés spécifiques : le volume ou la hauteur atteinte dans un récipient standard, et la stabilité dans le temps.

b- Structure multi-échelle des mousses

Une mousse est un système contenant un ensemble de bulles compressées les unes à cotés des autres, nous pouvons décrire sa structure multi-échelle :⁽¹⁴⁾ (Figure II.5)

- Deux bulles sont séparées par un film d'épaisseur « h ».
- Chaque interface du film est recouverte de tensioactifs qui ont une dynamique propre (adsorption, désorption, diffusion de surface et de volume).
- Trois films se regroupent pour former un canal appelé bord de Plateau, de longueur « l » et de rayon de courbure « r »
- Quatre bords de Plateau se regroupent en un nœud.

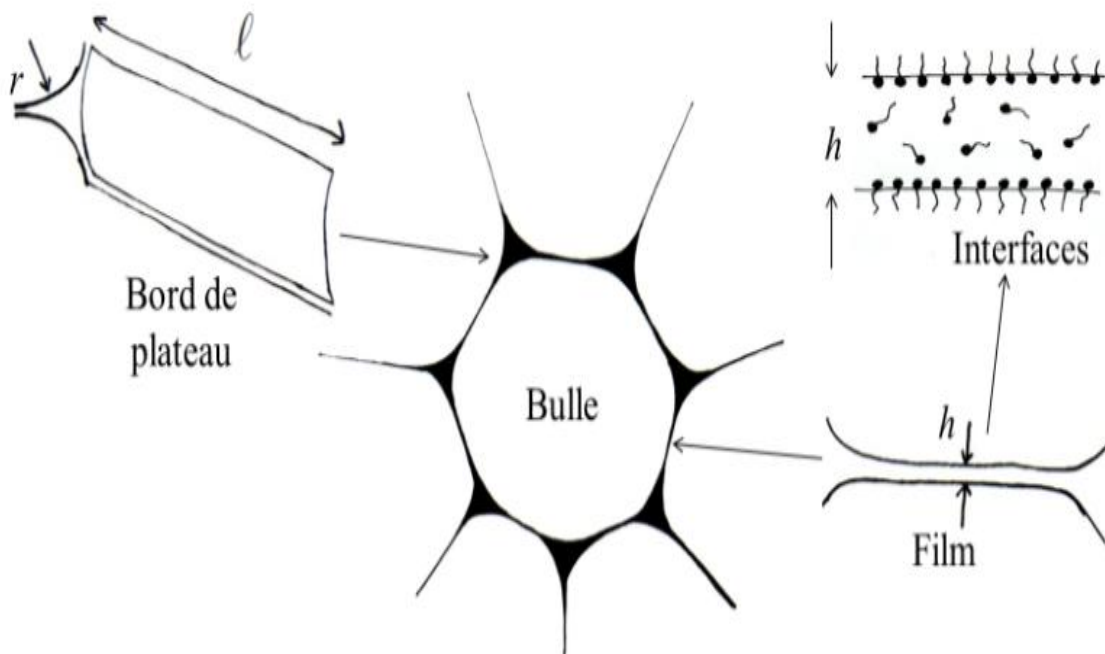


Figure II. 5. Structure multi-échelles des mousses.⁽¹⁴⁾

c- Production de mousse⁽¹³⁾

Quelle que soit la méthode, pour qu'un liquide mousse, il faut préalablement qu'il contienne une quantité suffisante de tensioactifs qui vont devoir, dans une première étape venir stabiliser les interfaces liquide/gaz et, dans une deuxième étape, stabiliser les films minces liquides entre les bulles (le plus souvent en produisant des répulsions électrostatiques ou stériques entre les deux interfaces du film). En effet, la formation des bulles nécessite de l'énergie et engendre ainsi l'apparition d'une aire interfaciale importante ($1 \text{ m}^2/\text{ml}$) à l'interface air/liquide. 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.

d- Classification des mousses

Nous pouvons les classer selon :

- 1- La durée de vie de la mousse (les mousses instables ou les mousses métastables)
- 2- la nature de la mousse (les mousses humides, les mousses sèches)

e- Mécanismes de déstabilisation d'une mousse

La mousse est un système instable, elle vieillit irréversiblement. En effet, il existe plusieurs mécanismes qui sont responsables de la déstabilisation d'une mousse, nous citons :

- **Le drainage gravitationnel**

Ce mécanisme consiste à l'écoulement du liquide à travers les bords du plateau de la mousse sous l'action de la force de pesanteur du haut vers le bas, ce qui rend irréversiblement la mousse sèche. Ce mécanisme se poursuit le long de la vie de la mousse.

- **Le mûrissement**

Ce mécanisme consiste à la diffusion à travers les films liquides des petites bulles dans les grosses à cause de la différence de pression de Laplace. En pratique, il s'avère que la pression est plus forte dans les petites bulles (celles ayant le moins de facettes) que dans les grandes (qui ont un plus grand nombre de facettes)⁽¹³⁾.

- **La coalescence**

Ce mécanisme consiste à la rupture d'un film séparant deux bulles au sein d'une mousse pour ne former qu'une seule bulle. Ceci est dû aux phénomènes de « mûrissement » et « drainage gravitationnel » qui rend les films séparant les bulles très mince et d'une grande surface de

telle sorte qu'ils finissent par se rompre, ceci se traduit par une diminution de la hauteur (volume) de la mousse.

f- Facteurs influant sur la stabilité de la mousse⁽¹⁵⁾

La stabilité de la mousse est très importante dans plusieurs applications, c'est pourquoi il faut tenir compte des différents facteurs influant sur la stabilité :

- **Tension superficielle** : l'abaissement de la tension superficielle favorise le moussage et la stabilité de la mousse,
- **Vitesse de drainage** : le drainage détermine la stabilité de la phase liquide de la mousse. Le drainage diminue l'épaisseur des lamelles jusqu'à 50-150°A. Cet état favorise la destruction de la mousse,
- **Viscosité** : elle diminue la vitesse de drainage. La stabilité de la mousse augmente avec l'augmentation de la viscosité du liquide interlamellaire,
- **Chaleur** : la formation et la stabilité de la mousse augmentent jusqu'à une certaine température puis elle diminue,
- **L'évaporation** : l'évaporation des films interfaciaux tend à provoquer leurs destructions.

g- Critères de Choix des tensioactifs

Groupe ionique⁽¹⁶⁾

- Les tensioactifs ioniques, en particulier ceux qui possèdent une chaîne hydrophobe linéaire comme le dodécyl-sulfate, sont de bons agents moussants.
- Les tensioactifs ioniques sont de plus susceptibles de favoriser la répulsion électrostatique qui joue un rôle important pour stabiliser les films minces, et sont donc particulièrement efficaces pour produire des mousses stables, toutefois, cette caractéristique favorable se perd en présence d'électrolytes qui tendent à comprimer la double couche électrique.

Longueur de la chaîne hydrophobe

- En ce qui concerne la longueur de la chaîne hydrophobe, son augmentation favorise la cohésion et augmente l'élasticité, ce qui augmente la stabilité, mais, par contre, elle tend aussi à diminuer la solubilité dans l'eau.⁽¹⁶⁾

- Pour une série homologue de tensioactifs, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.⁽¹¹⁾

Contre ions⁽¹⁶⁾

- Le type de contre-ion des tensioactifs ioniques joue aussi un rôle significatif. Les savons de potassium sont de meilleurs moussants que les savons de sodium et à fortiori d'ammonium, parce que la solubilité augmente avec l'alcalinité de la base correspondante.
- D'autre part, on constate que, dans la série des dodécylsulfates d'alkyl ammonium, l'aptitude à former la mousse diminue dans l'ordre suivant : NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, etc. Car plus le contre-ion est volumineux, plus la molécule occupe de l'espace à l'interface, ce qui diminue le compactage et la cohésion.

h- Importance de la concentration micellaire critique

La quantité maximale de mousse produite, qui n'est autre que la moussabilité à la CMC, est une mesure de l'effectivité du tensioactif. Celle-ci est en général directement associée à la capacité du tensioactif non seulement à réduire la tension, mais aussi à la réduire rapidement, étant donné que c'est la tension dynamique qui garantit l'élasticité nécessaire aux premiers instants de la vie d'une mousse. D'autre part, d'un point de vue pratique, il ne suffit pas de former une mousse abondante, il faut aussi qu'elle persiste un minimum de temps, et donc qu'elle possède une certaine stabilité. Cela est lié aux phénomènes mis en jeu lors du mûrissement de la mousse, qui dépendent essentiellement de la présence de tensioactif adsorbé et en particulier d'une forte cohésion intermoléculaire dans la couche interfaciale pour garantir une répulsion effective, un drainage lent et une barrière à la diffusion entre les bulles.

Nous utilisons plutôt une concentration de l'ordre de 5 à 10 fois la CMC. Cet excès de micelles ne réduit pratiquement pas la moussabilité et constitue une réserve de tensioactifs dans le voisinage de l'interface, capable de libérer des molécules susceptibles de s'adsorber rapidement et donc d'abaisser la tension dynamique dans des délais très brefs. Sans cela, le transport vers l'interface serait trop lent et la tension dynamique resterait élevée trop longtemps par rapport à l'échelle de temps de formation de la mousse, qui est parfois, rappelons-le, de l'ordre d'une fraction de seconde (quelques dixièmes de seconde).

II-4-3-Pouvoir détergent

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

Les tensioactifs sont des substances exceptionnelles qui jouent un rôle décisif dans plusieurs applications dont la détergence.

Le mécanisme de la détergence varie énormément d'un système à un autre, c'est pour cette raison qu'il convient mieux de décrire les principales étapes de ce phénomène complexe :

- La première étape, très importante, dans laquelle le support souillé doit être bien mouillé, (Figure II.6.a)
- Ensuite, les molécules tensioactives vont se déposer et entourer les salissures de façon que les parties hydrophiles s'orientent vers la phase aqueuse et les parties hydrophobes s'éloignent de cette dernière dans le but de réduire le contact de la salissure avec le support, (Figure II. 6.b)
- Enfin, Les particules de salissure se trouvent alors dispersées dans le bain d'une façon d'autant plus stable. Elles sont généralement chargées négativement, du fait de la présence habituelle des éléments tensioactifs anioniques, et se repoussent donc mutuellement. (Figure II.6.c)

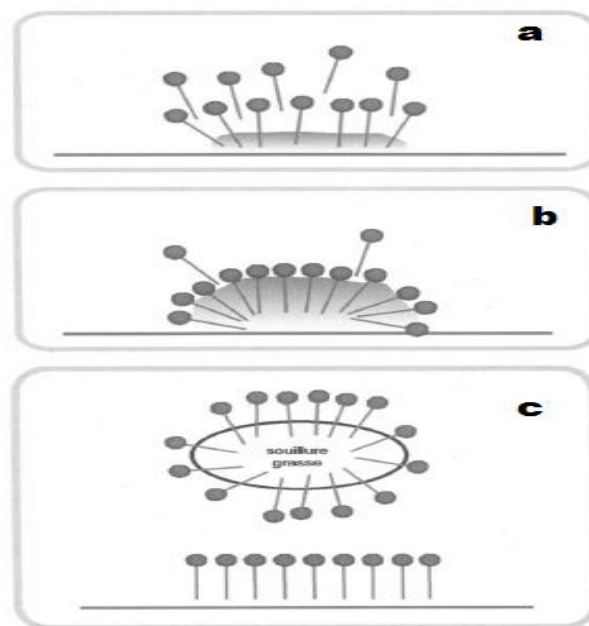


Figure II. 6. Les étapes de la détergence

II-4-4-Pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est l'aptitude d'un agent de surface à mouiller et s'étaler sur une surface donnée.

Il est difficile d'établir des relations générales entre la structure d'un composé tensioactif et ses propriétés d'agent mouillant, mais il existe un certain nombre de critères de choix des agents mouillants, comme par exemple : ⁽¹¹⁾

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

Le mouillage peut être décrit par l'équation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$$

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

γ_S : Tension interfaciale Solide/ gaz

γ_{SL} : Tension interfaciale Solide/ Liquide

γ_L : Tension interfaciale Liquide/gaz

« j » peut être définie par l'équation suivante : $\mathbf{j} = \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta$

Le mouillage dépend de l'angle de contact (raccordement) à la frontière solide-liquide-air, en d'autre terme il dépend de la valeur de « j », sachant que pour (Figure II.7)

- $\gamma_S > \gamma_{SL} + \gamma_L$ le solide est parfaitement mouillé (angle de contact θ tend vers le 0°)
- $j = \gamma_L \cos \theta > 0$, le solide est mouillé par le liquide (angle de contact $\theta < 90^\circ$)
- $j = \gamma_L \cos \theta < 0$, le solide n'est pas mouillé par le liquide (angle de contact $\theta > 90^\circ$)

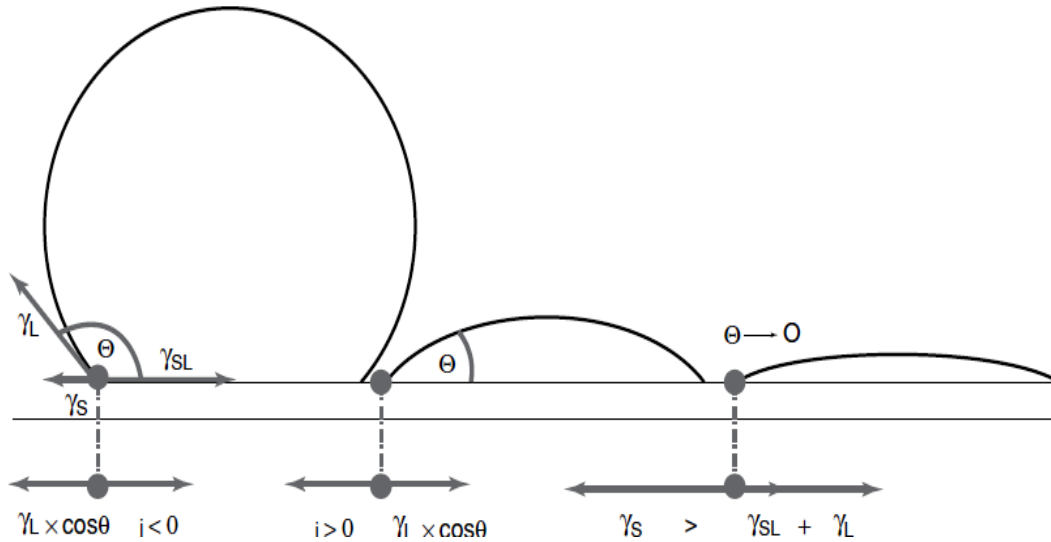


Figure II. 7. Schéma du mouillage des surfaces solides⁽⁴⁾

II-4-5- Pouvoir émulsionnant

De nos jours, les émulsions sont appliquées dans une grande variété de produits pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques, etc.

a- Définition des émulsions

Les émulsions sont formées lorsque deux phases non miscibles sont mélangées, nous pouvons les décrire comme étant une dispersion des fines gouttelettes d'une phase donnée (phase dispersée) dans une autre appelée (phase continue).

Les émulsions produites par agitation des liquides non miscibles purs sont généralement très instables et se déstabilisent dans un délai court. Par conséquent, un agent tensioactif est nécessaire pour leurs stabilisations. Les émulsifiants réduisent la tension interfaciale et, par conséquent, l'énergie libre totale de l'interface entre deux phases non miscibles.⁽⁴⁾

b- Types d'émulsion

Les émulsions les plus connues sont : (Figure II.8)

- Emulsions huile dans eau (H / E), qui consistent à la dispersion microscopique d'huile dans l'eau,
- Emulsions eau dans huile (E / H), où l'eau est émulsionnée dans la phase huileuse.

- Il est possible d'avoir des émulsions multiples d'huile dans eau dans huile (H/E/H)

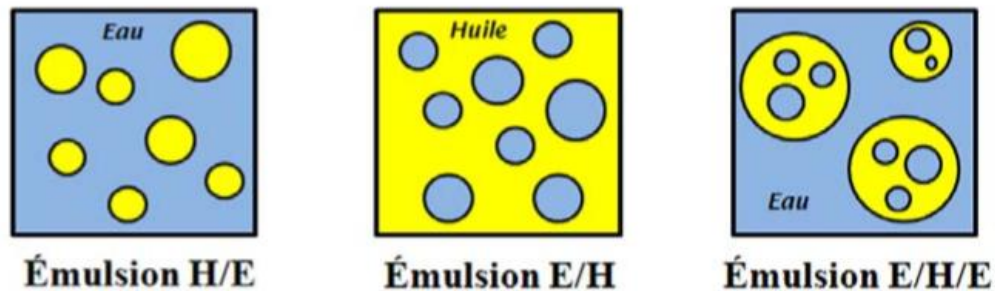


Figure II. 8. Différents types d'émulsion ⁽¹⁷⁾

c- Aspect géométrique des émulsions ⁽¹⁸⁾

- **Macro-émulsions ou émulsions**

Le diamètre moyen de ces émulsions classiques est supérieur ou égal au micromètre. Compte tenu de leurs tailles, et en fonction de la viscosité de la phase continue, les gouttes des émulsions sédimentent (ou crèment) sous l'effet de la gravité.

- **Nano émulsions**

Les nano émulsions sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de taille de gouttes de l'ordre de quelques dizaine de nanomètres.

- **Microémulsions**

Ce terme est utilisé aujourd'hui pour désigner un système monophasique dans lequel un tensioactif particulièrement performant rend possible la coexistence, à l'échelle quasi moléculaire, des phases eau et huile.

d- Préparation des émulsions ⁽¹⁹⁾

1- Phases liquides non miscibles

Pour réaliser une émulsion, deux liquides non miscibles sont nécessaires :

- Une phase dite polaire,
- Une phase dite non-polaire

2- Agent émulsionnant

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un **agent émulsionnant** ou **émulsifiant** (Figure II.9). Bien qu'il puisse aussi faciliter le phénomène de dispersion :

- En abaissant la tension interfaciale,
- En inhibant la coalescence au sein de l'émulsion.

Le rôle de l'agent émulsifiant est surtout de stabiliser le système dispersé en bloquant certains des phénomènes de dégradation. Parmi les agents émulsionnants utilisés, citons :

- Les tensioactifs,
- Les polymères amphiphiles et les protéines,
- Les phases lamellaires,
- les particules solides.

Les différents ingrédients émulsifiants agissent en s'adsorbant à l'interface eau/huile, dont ils modifient les propriétés locales. Ces modifications permettent de rendre moins probable l'apparition de certaines dégradations telles que la floculation et la coalescence.

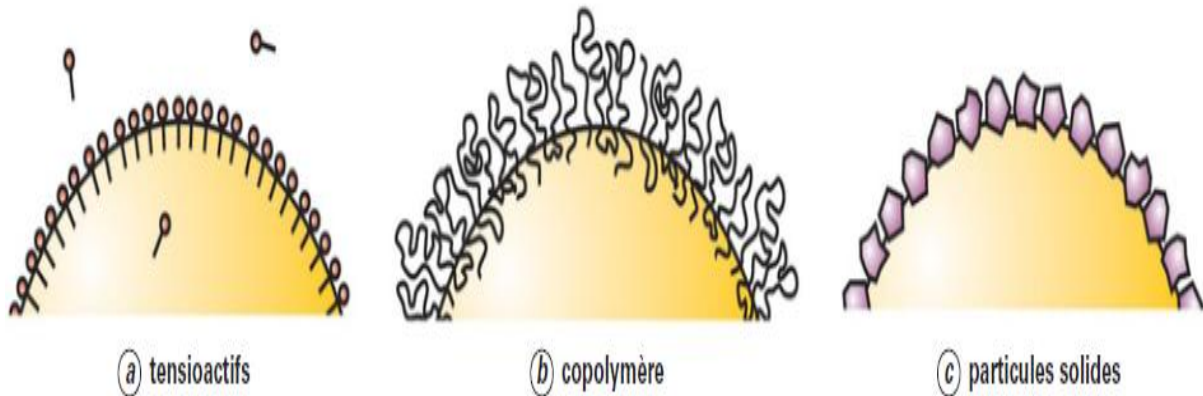


Figure II. 9. Différents ingrédients émulsifiants ⁽¹⁹⁾

3- Moyen mécanique de dispersion

Bien qu'une agitation manuelle puisse générer une émulsion, un moyen d'agitation mécanique puissant est le plus souvent indispensable à l'obtention d'émulsions composées de gouttes fines et ayant une durée de vie importante.

e- Variables qui influencent le type d'émulsion

- **Variables de formulation physico-chimique** : il s'agit de tous les paramètres physiques ou chimiques comme la température, la pression, la nature des phases non miscibles et l'agent émulsionnant.
- **Variables de composition** : ce sont les quantités et les proportions des composants principaux du système émulsionnant par exemple : l'eau, l'huile et le tensioactif.
- **Variables mécaniques** : ce sont les variables associées au protocole d'émulsification par exemple la vitesse d'agitation ou l'énergie mécanique fournie.

f- Stabilité des émulsions⁽¹⁷⁾

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. L'utilisation d'agents émulsionnants (les tensioactifs) permet d'éviter la démixtion des deux phases non miscibles qui peut se produire par les différents phénomènes décrits plus bas (figure II.10).

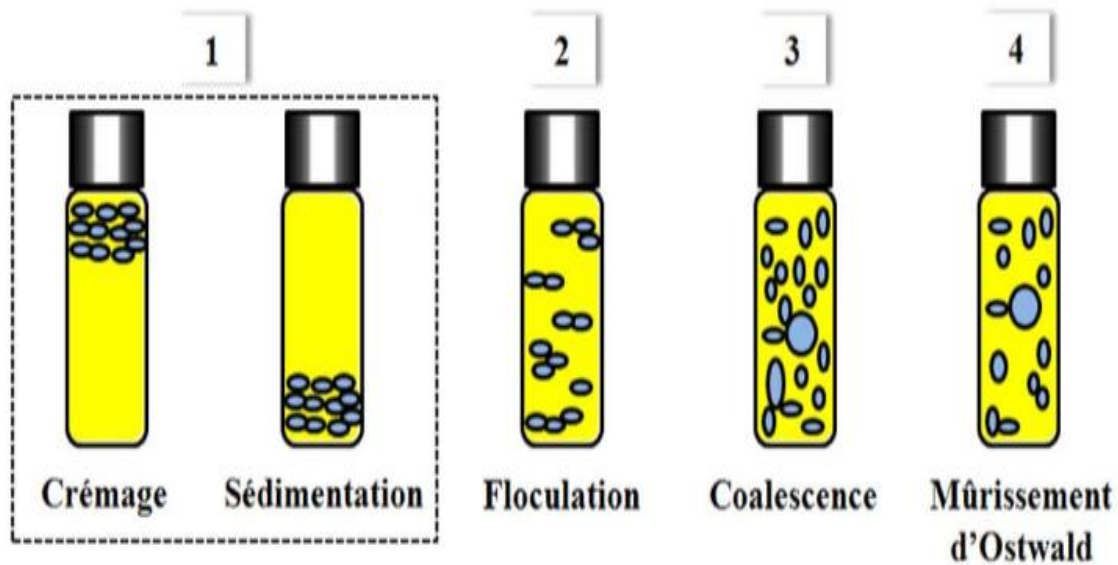


Figure II. 10. Phénomènes d'instabilité des émulsions⁽¹⁷⁾

1- Crémage et sédimentation

Ces phénomènes résultent de la différence de densité entre les phases. Sous l'influence de la pesanteur, la phase la plus dense se dirige vers le bas et la plus légère vers le haut. Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue. (Figure II.10.1)

2- Flocculation

C'est un phénomène de formation d'agglomérats, généré par les forces d'attraction entre les gouttes. En fonction de la distance entre les gouttes et de la profondeur du puits de potentiel, la flocculation peut être réversible ou irréversible. (Figure II.10.2)

3- Coalescence

C'est le mécanisme de dégradation ultime d'une émulsion. Au cours de ce phénomène, deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases. (Figure II.10.3)

4- Mûrissement d'Oswald

C'est un processus irréversible qui dépend d'une part de la granulométrie et d'autre part de la surpression de Laplace. Les gouttes les plus petites disparaissent au profit des plus grosses par transfert de matière à travers la phase continue. (Figure II.10.4)

II-4-6-Pouvoir dispersant

Dans le but de maintenir les particules solides en suspension dans un liquide (aqueux ou non aqueux), nous allons utiliser des agents tensioactifs bien spécifiques en tant que agents dispersants dans les dispersions solide / liquide (suspensions) pour éviter la réaggrégation des particules.

a- Préparation des suspensions liquides solides⁽¹¹⁾

Il existe deux grandes méthodes de préparation des suspensions liquides-solides :

- Les procédés dits de condensation dans lesquels les particules sont formées à partir d'entités moléculaire (par polymérisation, cristallisation)
- Les procédés de dispersion ou subdivision dans lesquels les particules sont obtenues à partir des blocs solides.

b- Rôle de tensioactifs dans les préparations de suspensions solide-liquide⁽¹¹⁾

Le rôle du tensioactif diffère avec la méthode de préparation des suspensions solide-liquide

- **Dans les procédés de dispersion**, le principal rôle du tensioactif est de diminuer la tension interfaciale solide-liquide afin de faciliter l'augmentation de l'aire de l'interface. Il intervient le plus souvent comme agent mouillant.

- **Dans les procédés de condensation**, le tensioactif intervient le plus souvent dans le contrôle de phénomènes de nucléation et de croissance des particules : c'est notamment le cas des procédés de polymérisation en émulsions et en suspension.

c- Méthode de stabilisation des suspensions

Il existe trois grandes méthodes de stabilisation, issues de la théorie de Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek

- **Stabilisation électrostatique** : résulte de la répulsion de deux surfaces de charge similaire.
- **Stabilisation stérique** : Il s'agit d'adsorber des grosses molécules, qui forment une couche protectrice à la surface des particules solide dans le but d'interdire la mise en contact directe des surfaces des particules.
- **Stabilisation électrostérique** : c'est la combinaison des deux méthodes de stabilisation précédentes.

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.⁽¹¹⁾

d- Choix de tensioactifs pour la stabilisation des suspensions⁽¹¹⁾

- Des tensioactifs ioniques peuvent être utilisés pour stabiliser électrostatiquement des suspensions,
- Une stabilisation électrostatique peut être obtenue avec des systèmes mixtes ou des polymères amphiphiles ioniques,
- 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 solvato par la phase liquide continue : ce critère est essentiel dans le cas de la stabilisation stérique,

II-4-7-Systèmes mixtes de tensioactifs et la synergie

Le but d'utiliser des systèmes mixtes de tensioactifs c'est-à-dire un mélange d'agents de surface est d'améliorer les propriétés physico-chimiques (par exemple le pouvoir détergent, émulsionnant, moussant, la stabilité de la mousse, etc.). En d'autre terme nous cherchons à avoir une synergie qui nous offre des propriétés supérieures à celle des différents tensioactifs purs.

Par exemple

L'addition de détergents additionnels à base de phosphates aux alcoylsulfates et aux alcanes sulfonâtes pour augmenter leurs efficacités détersives et leurs propriétés anticorrosives. ⁽²⁰⁾

Un effet synergique est observé lorsque nous mélangions des agents de surface anioniques avec d'autres non ioniques tels que les alcools éthoxylés. Les non ioniques moussent moins que les anioniques. Ils peuvent même freiner la mousse de ces derniers lorsqu'ils sont mélangés avec eux ⁽⁶⁾.

Chapitre III :
Applications
des tensioactifs
anioniques
dans les différents
domaines

Les tensioactifs anioniques sont un groupe de produits chimiques indispensables dans plusieurs domaines (présents en grands quantités) qui touchent nos vies de tous les jours où ils sont présents dans notre nourriture, nos boissons, les produits que nous utilisons pour nettoyage domestiques et de soins personnels, etc. Nous pouvons dire que la qualité de nos vies et notre santé est liée à la disponibilité et l'utilisation sécuritaire de ces tensioactifs. C'est pour cette raison que nous allons citer quelques utilisations de ces agents de surface. Par exemple :

- **Carboxylates (savons)**

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

Les savons plus couramment utilisés sont les savons de métaux alcalins, R-COOX, où X est le sodium, le potassium ou l'ammonium, et R est généralement compris entre C₁₀ et C₂₀.⁽⁵⁾

- **Ethers carboxylates⁽⁴⁾:**

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

Leurs attributs de douceur et de bon moussage, sont idéalement adaptés pour une utilisation dans les produits de soins personnels. Ils peuvent être utilisés seuls pour produire des formulations très douces ou en combinaison avec des sulfates où ils ont un effet détoxifiant (ils réduisent l'irritation de sulfate) et peuvent donner une synergie de moussage, avec une stabilité accrue.

Le lauryl éther-4 à lauryl éther-7 sont bien adaptés à cette application pour formuler des shampoings de haute performance et des bains moussants.

Des carboxylates avec des degrés d'éthoxylation inférieurs, tels que le lauryl éther -3 carboxylate, sont utiles pour produire la viscosité (par exemple, dans les shampoings).

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

- **Esters phosphatés**

Application du l'Ester de phosphate dans les détergents est relativement limitée, en raison de leur coût par rapport à un sulfate / sulfonate, ou non ioniques mais les diesters à longue chaîne peuvent être utilisés comme des anti-mousses efficaces dans les systèmes anioniques. ⁽⁴⁾

Les esters phosphoriques sont largement utilisés dans la métallurgie et les lubrifiants. Un C₁₂-C₁₄ avec 6 moles d'oxyde d'éthylène (diester) peut être utilisé en tant qu'émulsifiant, mais aussi en tant qu'additif "extrême pression" - il peut réduire l'usure où il ya une forte pression lors du contact métal sur métal. ⁽⁴⁾

L'Ester de phosphate peut agir comme dispersant ou hydrotrope dans des formulations phytopharmaceutiques, permettant le développement facile de gérer et diluer les formulations des deux herbicides mal miscibles et insolubles. ⁽⁴⁾

Les esters d'acides phosphoriques sont une autre classe d'agents tensioactifs qui sont utilisés dans les formulations cosmétiques. Ces molécules sont similaires aux phospholipides qui constituent les blocs de construction naturels de la couche cornée. ⁽⁵⁾

- **Paraffine sulfonates** ⁽⁴⁾

L'utilisation commerciale majeure des alcanes sulfonates ont été dans les liquides de lavage manuel de vaisselle où ils apportent une détergence similaire à LAS, mais leurs solubilités améliorées (synergique avec les éthers sulfates) leur permettent d'être utilisés dans les formulations concentrées sans l'utilisation d'hydrotropes ou solvant supplémentaire.

Il ya un certain nombre d'applications industrielles pour paraffine sulfonates, comme la récupération améliorée du pétrole, le traitement du cuir et le nettoyage des métaux, qui exploitent leurs hautes solubilités, leurs stabilités chimiques et leurs tolérances avec les électrolytes.

Leur tolérance élevée envers les électrolytes signifie aussi qu'ils peuvent être utilisés dans des formulations fortement acides ou alcalins, tels que les nettoyages industriels de surfaces dures.

- **Alpha-oléfines sulfonâtes (AOS)**

La stabilité chimique de l'AOS et la capacité de maintenir leurs tensioactivités à des conditions extrêmes de pH, de température et la concentration en électrolyte génèrent certaines applications industrielles. AOS possède d'excellentes propriétés de détergence et a une plus grande tolérance à l'eau dure. ⁽⁴⁾

Beaucoup de produits de lessive japonais utilisent AOS comme agent tensioactif primaire et l'utilisation C₁₄- C₁₆ de l'AOS à également augmenté aux Etats-Unis ou ils sont plus utilisés dans des applications de blanchisserie. ⁽⁴⁾

C₁₂-C₁₄ oléfinesulfonates sont également utilisés dans les formulations de soins personnels, car ils sont moins agressifs que LAS ⁽⁴⁾ donc, ils peuvent être utilisés à leur place dans de nombreuses formulations dans le but d'avoir une meilleure biodégradabilité, une douceur de la peau, une formation de mousse, et de la détergence.

AOS est utilisé dans les applications pour la récupération des hydrocarbures (récupération améliorée du pétrole) où les tensioactifs doivent résister à des forces de cisaillement élevées, des températures élevées et des concentrations de saumure. ⁽⁴⁾

- **Alkylbenzène sulfonâtes linéaires**

Les alkylbenzène sulfonâtes linéaires (LAS) sont des agents tensioactifs primaires dans la plupart des formulation des détergents en poudre et liquides à cause de leurs hautes performances comme des excellents agent détergent avec un bon pouvoir moussant, ainsi que leurs faibles coûts.

LAS à quelques inconvénients, cependant LAS ne sont pas doux pour la peau, ce qui est un désavantage dans les marchés de lavage des mains. Ils sont largement utilisés dans les détergents à lessive, mais ont une utilisation très limitée dans shampooing. ⁽⁹⁾

LAS est également utilisé dans la polymérisation en émulsion. ⁽⁴⁾

- **Alkyles sulfates**

Les alkyles sulfates ont été largement utilisés dans les produits de soins personnels pour beaucoup années. SLS est le tensio-actif le plus couramment utilisé dans les formulations de pâte dentifrice⁽⁴⁾

Les alkyles sulfates des sels de sodium, d'ammonium et d'amine sont généralement utilisés comme agents tensioactifs en combinaison avec les éthers sulfates dans la plupart des formulations de shampooing.⁽⁴⁾

Les alkyles sulfates sont utilisés industriellement comme des agents mouillants, dispersants, et également dans la polymérisation en émulsion.⁽⁴⁾

La formulation des savons liquides pour les mains est constituée d'un mélange de différents agents tensioactifs tels que « lauryl sulfate⁽⁵⁾ »

L'utilisation d'alkylsulfates dans les produits ménagers a augmenté de manière significative au cours des années 1990. C'est due aux exigences de performance des formulations nouvellement développés, tels que les poudres détergentes compactes, et aussi en raison du bon profil environnemental des alkylsulfates et les préoccupations correspondantes sur l'impact environnemental du LAS.⁽⁴⁾

L'utilisation d'alkylsulfates pré-séchés a également augmenté parce que les bonnes propriétés de la poudre autorisent les alkylsulfates solides à être ajoutés aux poudres au stade d'agglomération pour augmenter la teneur en tensioactif, sans réduire la densité.⁽⁴⁾

Le dodécyl sulfate de sodium ($C_{12}H_{25}-O-SO_3Na$) est utilisé comme un nettoyant pharmaceutique préopératoire de la peau ayant une action bactériostatique contre les bactéries. Il est également utilisé dans les shampooings médicamenteux et la pâte de dent (comme producteur de mousse).⁽⁵⁾

- **Alkyles éthers de sulfates⁽⁴⁾**

Les alkyles éthers de sulfates sont presque omniprésents dans les produits de nettoyage, mais sont rarement trouvés comme le principal tensioactif car ils apportent seulement une certaine détergence, mais surtout ils contribueront au moussage et le renforcement de la viscosité.

Ils sont relativement peu utilisés dans les produits de lessive, en particulier dans les solides.

Chapitre III : Applications des tensioactifs anioniques dans les différents domaines

Dans les formulations liquides, les sulfates d'éther 3-mol peuvent être utilisés pour donner une meilleure solubilité et de la tolérance à l'eau dure dans des liquides non bâtis.

Si l'agent tensioactif primaire est LAS ou SLS, l'éther sulfate sont généralement présente comme tensioactif secondaire dans les Liquides pour vaisselles manuels

Souvent, ils sont présents dans les savons en barre et dans les produits cosmétiques⁽³⁾.

Les alkyles éthers de sulfates sont utilisés comme une base lavante dans les shampooings par exemple : lauryl éther sulfate de sodium⁽²¹⁾

Chapitre IV :
Partie
expérimentale

L'objectif de notre partie pratique est de déterminer la concentration micellaire critique de différents tensioactifs anioniques par deux méthodes différentes à savoir la conductivité et la turbidité.

Produits chimiques

- **Les tensioactifs anioniques** : Dodécylsulfate de sodium, Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55).
- **Eau de robinet** (dureté : 340 ppm)

Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est une concentration à partir de laquelle un tensioactif anionique en solution aqueuse se regroupe pour former des agrégats, que l'on appelle des micelles.

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

- La méthode de Wilhelmy,
- Arrachement d'un anneau immergé (anneau Lecomte du Nouy),
- Mesures de conductivité,
- Mesures de turbidité.

Lors de la manipulation, on a choisi deux méthodes différentes à savoir la «Turbidité » et «Conductimètre » consistant à mesurer respectivement la turbidité et la conductivité pour une série de concentration de tensioactifs anioniques.

IV-1- Mesure de la concentration micellaire critique par la méthode de conductivité

La conductivité est la capacité d'une solution à faire passer le courant. Cette méthode est simple, rapide, et consiste à mesurer l'évolution de la conductivité d'une solution. Plus elle est grande, plus le milieu est conducteur. En y injectant des tensioactifs ioniques (avec des charges libres), la conductivité en sera d'autant plus affectée. La CMC peut être détectée par une variation plus ou moins prononcée de la courbe de la turbidité au voisinage de la CMC.

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

Protocole expérimental

- Préparation une solution concentrée de deux tensioactifs anioniques (voir tableau IV.1),
- Nous procéderons l'ajout des volumes bien précis de la solution concentrée à une solution aqueuse jusqu'à ce qu'on dépasse la CMC,
- A noter que pour chaque volume ajouté, on effectue la mesure de turbidité et de la conductivité.

Unité de mesure : ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Tableau IV. 1. Concentrations de tensioactifs anioniques de solution mère pour les deux méthodes de mesure

Tensioactifs anioniques	Concentration (g/l)
Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)	6 (55% de tensioactif)
Dodécylsulfate de sodium	3,5

Une fois que nous obtenons des valeurs, nous traçons la courbe de variation de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif en solution. Cette représentation permet de déterminer graphiquement la CMC, propre à chaque composé étudié où la valeur sera autour du point d'inflexion de la courbe.

Résultats

Les Figure. IV.1 et la Figure. IV.2 présente la variation de la conductivité en fonction de la concentration des tensioactifs anioniques « dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55) » et « dodécylsulfate de sodium » respectivement.

Interprétation

Nous constatons dans les deux allures que la conductivité augmente de façon linéaire en fonction de la concentration de tensioactif jusqu'à une certaine concentration où nous observons un changement de la pente de la courbe.

Discussion

En dessous de la CMC, les tensioactifs sont totalement dissociés dans l'eau pour donner des monomères simples, la conductivité devrait donc être une fonction linéaire de la concentration puisque nous avons une augmentation du nombre de contre-ion libres dans la solution. La quantité de tensioactif n'est pas assez suffisante pour former des micelles.

Chapitre IV : Partie expérimentale

Au dessus de la CMC, la formation des micelles se poursuivent et provoque une rupture de la pente, cela est du à la diminution de la mobilité des amphiphiles agrégés dans les micelles, ainsi que le confinement des contre-ions, puisque la forme de micelles (par exemple : sphériques) gêne fortement les déplacements des charges dans la solution.

La concentration micellaire critique (CMC) est déterminée comme étant la concentration à l'intersection de deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales. Les résultats obtenus sont :

Tableau IV. 2. $CMC_{Théo}$ et $CMC_{Expé}$ des différents tensioactifs anioniques (mesure de conductivité)

Tensioactifs anioniques	$CMC_{Théo}$ (g/l)	CMC_{Exp} (g/l)
Dodécylsulfate de sodium	2,3072 ⁽⁵⁾	0,33
Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)	1,749 ⁽⁵⁾	0,038

- **Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)**

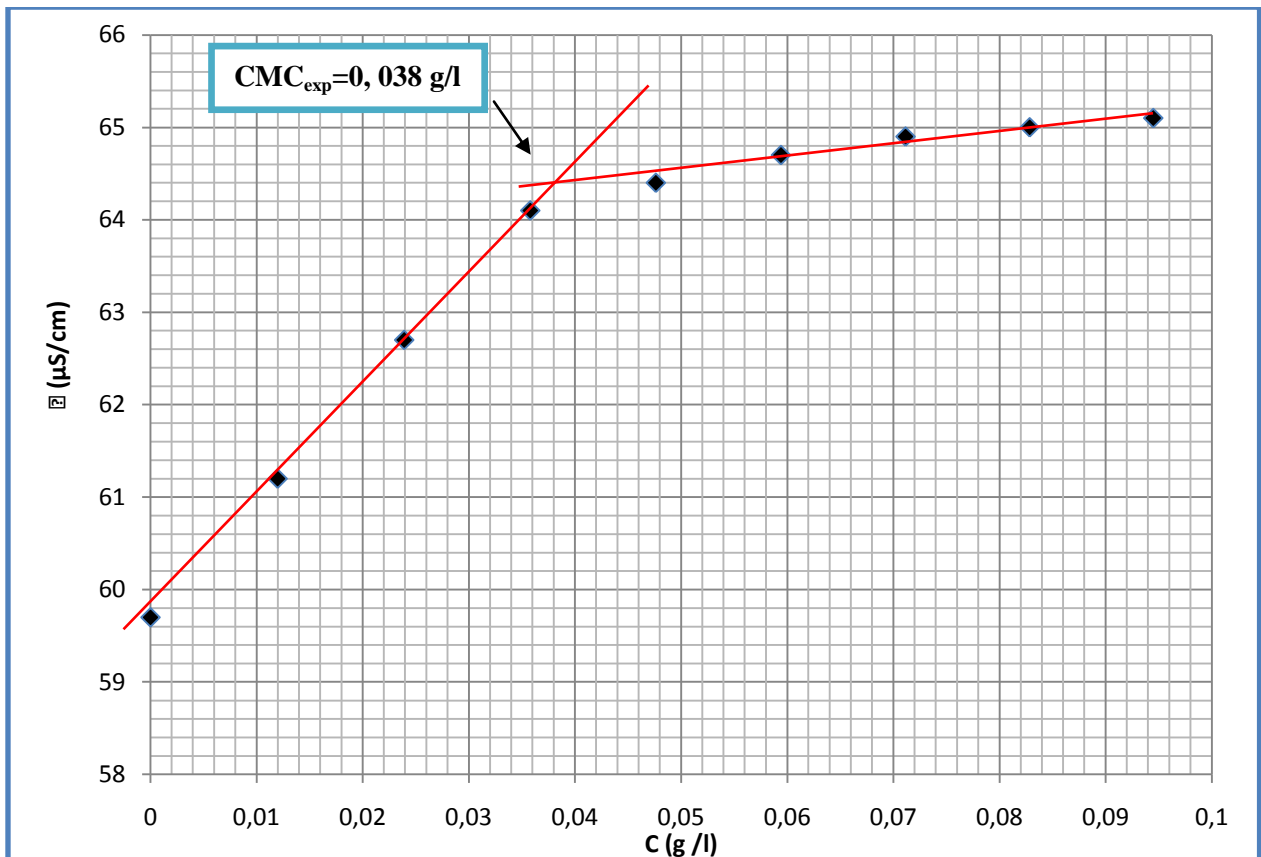


Figure.IV. 1. Variation de la conductivité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)

• Dodécylsulfate de sodium

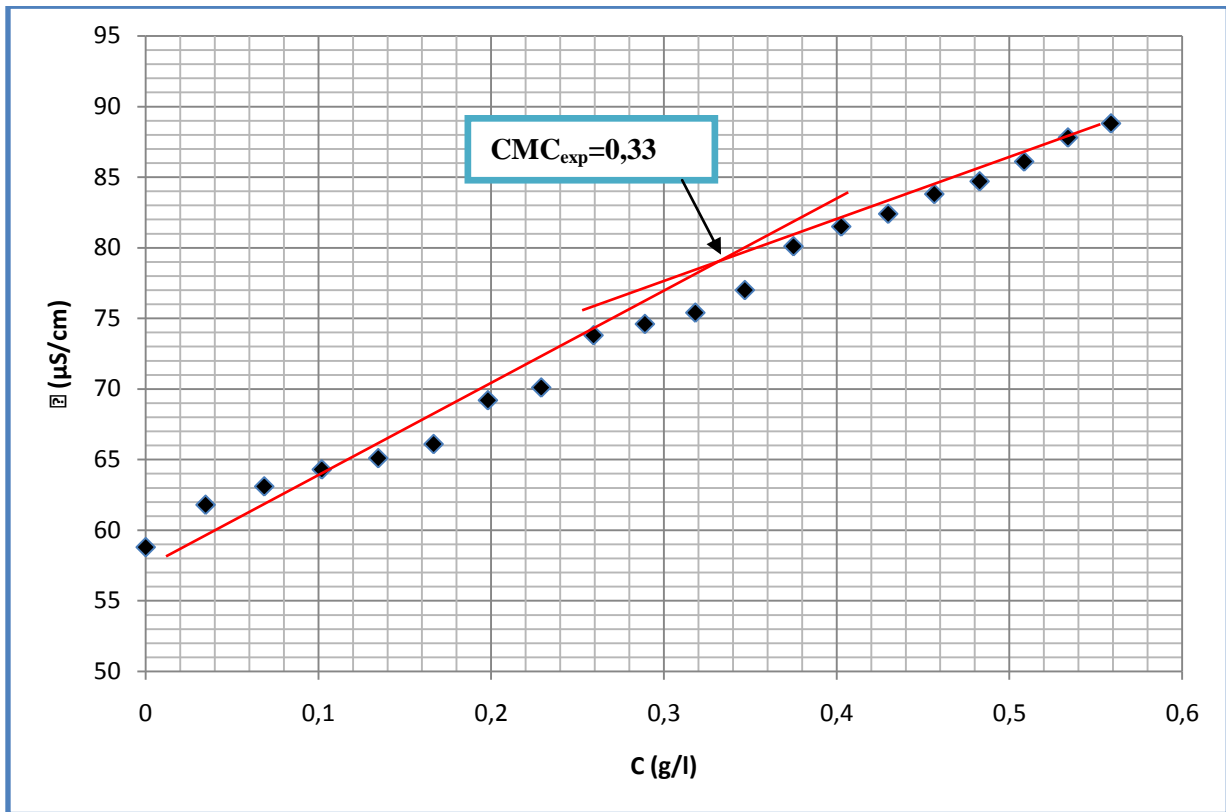


Figure IV. 2 . Variation de la conductivité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylsulfate de sodium

IV-2- Mesure de la concentration micellaire critique par la méthode de turbidité

A l'aide d'un turbidimètre (Turb 555 WTW), on peut mesurer la turbidité de solution en fonction l'augmentation de la concentration de différents tensioactifs anioniques étudiés dans le but de déterminer la valeur de la concentration micellaire critique (CMC)

Mode opératoire :

- Etalonner l'appareil en suivant les étapes décrites dans le mode d'emploi,
- Remplir la cuve d'environ 20 ml d'eau de robinet,
- A jouter dans la cuve un volume « V » de la solution concentrée,
- Boucher la cuve et agiter plusieurs fois pour assurer une meilleure homogénéisation,
- Assurer que l'extérieur de la cuve est propre, sec et exempt d'empreinte digitale,
- Insérer la cuve dans le puits de cuve de turbidimètre,
- Noter la valeur mesurée de turbidité en NTU,

Chapitre IV : Partie expérimentale

- Après chaque mesure, on rajoute un volume « V » de la solution concentrée et on mesure la turbidité jusqu'à ce qu'on dépasse la valeur de la CMC.

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

Résultats

La Figure IV.3 et Figure IV.4 présentent la variation de la turbidité en fonction de la concentration des tensioactifs «dodécylsulfate de sodium » et « dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)» respectivement.

- Dodécylsulfate de sodium**

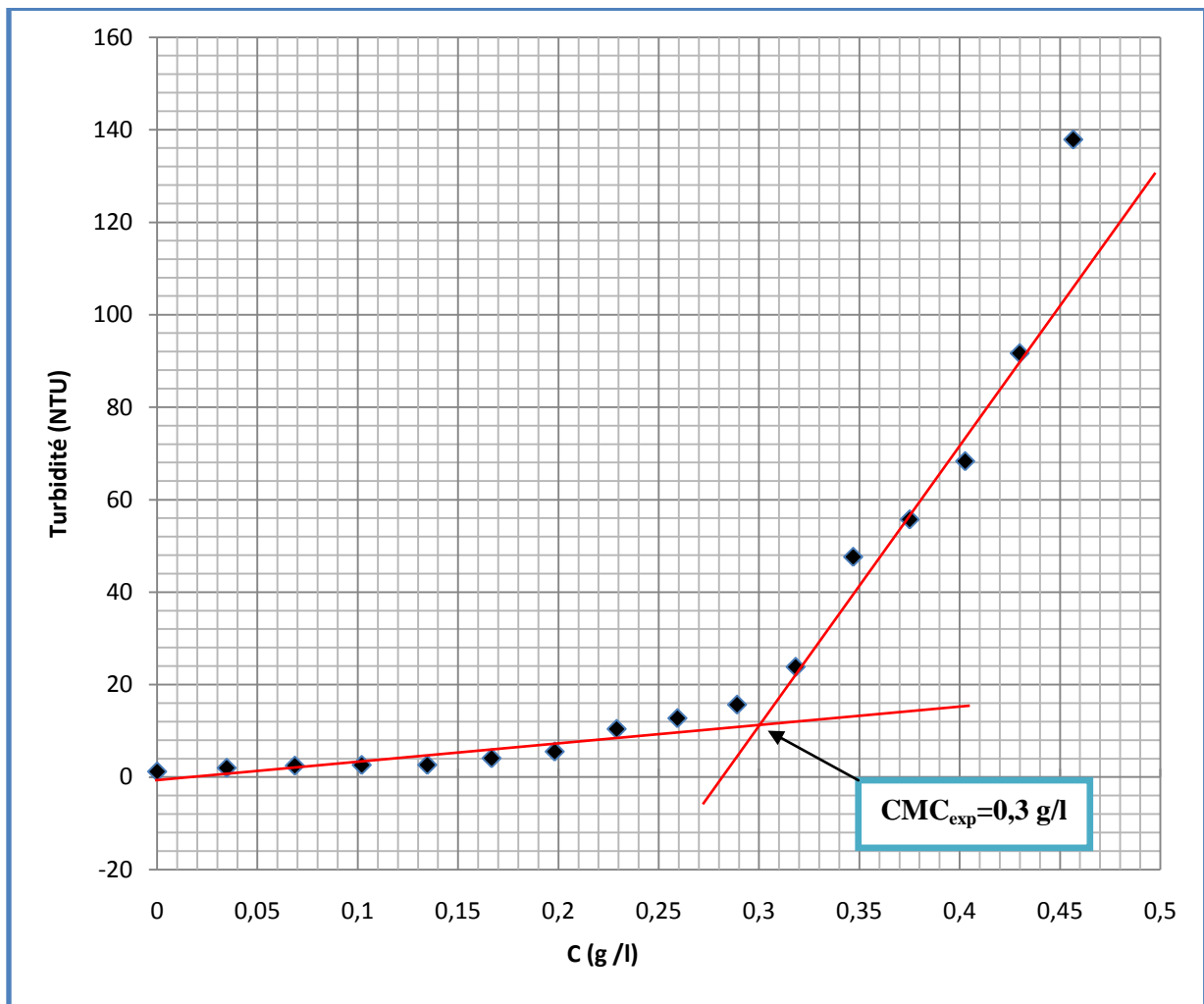


Figure IV. 3. Variation de la turbidité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylsulfate de sodium

- Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)

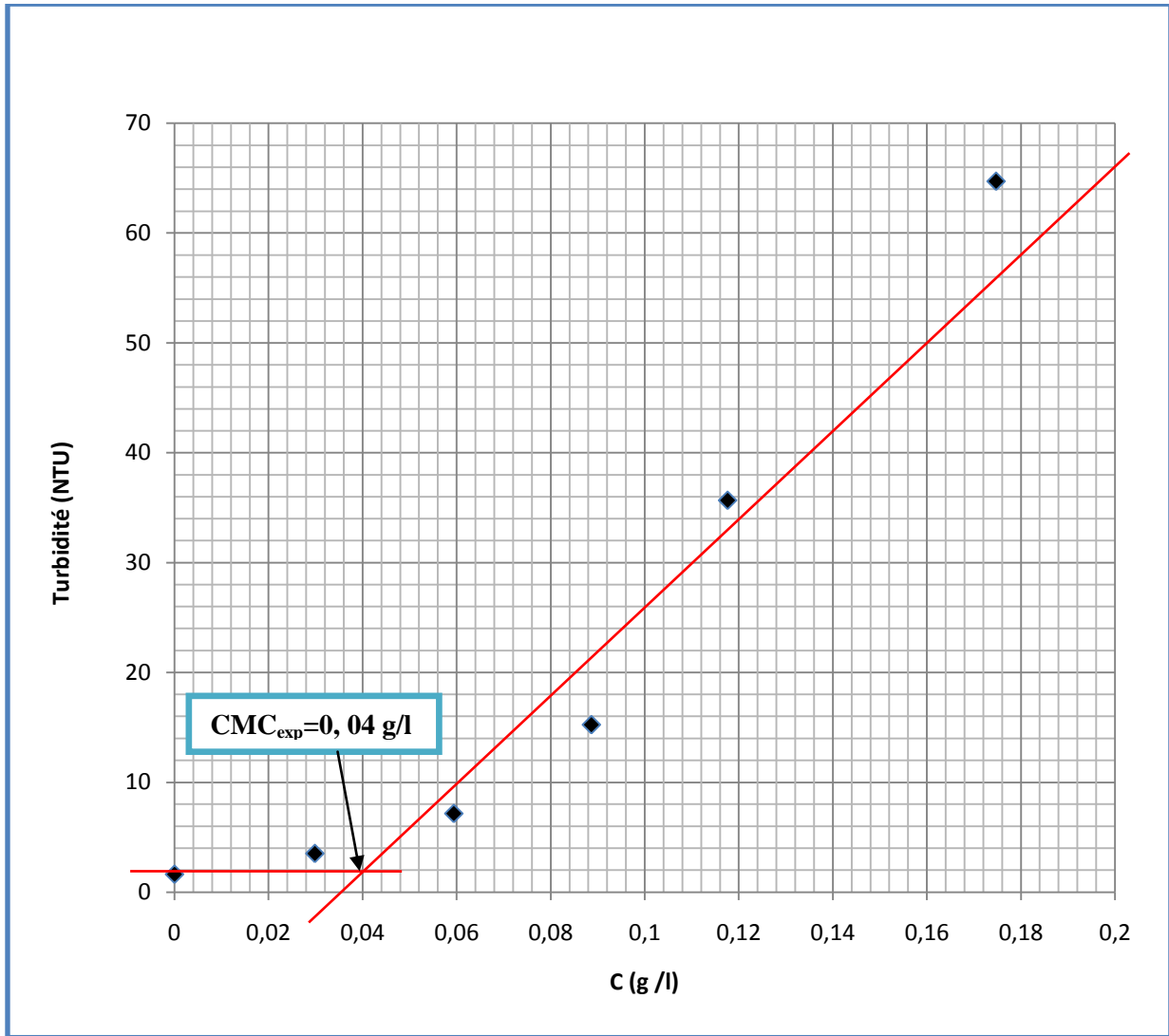


Figure IV. 4. Variation de la turbidité en fonction de l'augmentation de la concentration de dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)

Interprétation

Nous constatons dans les deux allures que la turbidité ne varie pas (reste presque constante) avec l'augmentation de la concentration de tensioactif jusqu'à une certaine concentration où la turbidité augmente très rapidement.

Discussion

En dessous de la CMC, les tensioactifs sont totalement dissociés dans l'eau pour donner des monomères simples, ce qui fait que la lumière diffusée à un angle 90° par le turbidimètre n'est pas réfléchiée dans toutes les directions ceci donne des valeurs presque constantes.

Chapitre IV : Partie expérimentale

Au dessus de la CMC, nous avons l'apparition des micelles au sein de la solution ce qui induit à une augmentation brutale de la turbidité puisque la forme géométrique des micelles va favoriser la diffusion de la lumière à partir du turbidimètre (lumière est réfléchi dans toutes les directions). C'est pour cette raison nous enregistrons des valeurs très élevées de turbidité.

La concentration micellaire critique (CMC) est déterminée comme étant la concentration à l'intersection de deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales. Les résultats sont :

Tableau IV. 3. $CMC_{Théo}$ et CMC_{Exp} des différents tensioactifs anioniques (mesure de turbidité)

Tensioactifs anioniques	$CMC_{Théo}$ (g/l)	CMC_{Exp} (g/l)
Dodécylsulfate de sodium	2,3072 ⁽⁵⁾	0,3
Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55)	1,749 ⁽⁵⁾	0,04

Comparaison entre les trois méthodes (conductimétrie, tensiométrie et turbidimétrie) pour la mesure de CMC_{Exp}

	Conductimétrie	Turbidimétrie	Tensiométrie
Dodécylsulfate de sodium	0,33	0,3	0,325
Dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil Paste A 55)	0,038	0,04	0,032

A noter que les valeurs de CMC_{Exp} trouvées des deux tensioactifs anioniques par la méthode de tensiométrie ont été déterminées dans le cadre de notre projet de fin d'étude « Caractérisation physicochimique de différentes classes de tensioactifs ».

Conclusion

En comparant les résultats de mesure de CMC_{Exp} pour les deux tensioactifs anioniques « dodécylsulfate de sodium » et « dodécylbenzene sulfonate de sodium (Maranil paste A 55) », nous constatons que les trois méthodes à savoir la conductimétrie, la turbidimétrie et la tensiométrie donnent des résultats globalement identiques.

Chapitre IV : Partie expérimentale

D'après les résultats obtenues dans les deux méthodes de mesure de CMC à savoir conductimétrie ou bien par turbidité, nous constatons qu'il y a un grand écart entre les valeurs trouvées expérimentalement et celles trouvées dans la bibliographie, ceci est dû principalement à l'ancienneté des produits testés où leurs propriétés physico-chimiques peuvent être contaminées par la présence des bactéries au sein des flacons ou bien des réactions d'oxydation qui vont influencées énormément sur ces propriétés.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal présenté dans ce mémoire est d'étudier les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de différentes classes de tensioactifs anioniques (carboxylates, sulfates, sulfonâtes et phosphates).

La première partie de notre travail a été consacré à l'étude bibliographique de différentes classes de tensioactifs anioniques. Cette étude est basée sur la structure moléculaire de chaque classe, les méthodes de préparation, ainsi que les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (pouvoir moussant, pouvoir détergent, solubilité, etc.).

Pour les carboxylates, nous avons décrits leur structures moléculaires, la méthode de leur obtentions par saponification des matières grasses, ensuite, nous avons abordé les différentes propriétés physico-chimiques qui dépendent de la longueur de la chaîne carbonée, pour enfin, citer d'autres types de carboxylates qui sont obtenus par l'introduction des groupements éthoxylés.

Pour les sulfates, nous avons décrit les différents types de cette famille (les alkylsulfates et les alkylsulfates secondaires), ainsi que leurs modes de préparation par « sulfatation », ensuite, nous avons illustré quelques propriétés physico-chimiques comme le pouvoir moussant, détergent, la solubilité qui diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, etc.

Pour les sulfonâtes, il existe plusieurs structures moléculaires auxquelles nous nous sommes intéressés, parmi lesquelles les alkyles sulfonâtes où leurs propriétés surfactives débutent à partir d'une longueur de chaîne carbonée C_8 . Cette classe possède une meilleure solubilité que les LABS. Par la suite, nous avons entamées une autre classe très importante de tensioactifs de type sulfonâtes à savoir « les alkyles aryles sulfonâtes » et plus précisément LABS et LAS.

Pour les esters phosphatés, nous avons abordées leurs modes de préparation chimique ainsi que leurs différentes propriétés physico-chimiques et fonctionnelles. Cette classe étant douée, en général, de bons pouvoirs dispersant et émulsifiant.

La deuxième partie de notre travail a été consacrée aux sections suivantes :

- Les différents propriétés physico-chimiques tels que l'adsorption des tensioactifs et leurs comportements à la surface (gaz-liquide), la micellisation des tensioactifs dans les solutions aqueuses ainsi que les différents facteurs influençant la concentration

micellaire critique (CMC) et les méthodes de mesure de cette dernière, pour déboucher enfin sur la solubilité des tensioactifs anionique et l'importance de la température de kraft.

- Les différentes propriétés fonctionnelles comme le pouvoir moussant, détergent, émulsionnant, mouillant, etc. Nous avons traitées en détails ces notions ainsi que les différents paramètres ou mécanismes influençant à l'obtention optimale de ces propriétés.
- Les systèmes mixtes de tensioactifs anioniques leurs synergies où nous avons données quelques exemples de ces mélanges.
- Enfin, nous avons illustrées quelques utilisations de différentes classes de tensioactifs anioniques dans les divers domaines d'application cosmétologiques, la détergence, pharmaceutiques, etc.

La troisième partie de notre travail à été consacré à la détermination expérimentale de la concentration micellaire critique de tensioactifs anioniques (Dodécylsulfate de sodium, Maranil paste A 55) par deux méthodes différents à savoir la conductimétrie et la turbidité.

Généralement la CMC est déterminée par la méthode des mesures de tensions superficielle, très précise mais délicate à mettre en œuvre. Dans le cadre de notre étude expérimentale, nous avons choisi des méthodes plus simples, plus rapides, qui font appel à des mesures de turbidité et de conductivité

Nous avons constaté qu'il y a un écart entre la valeur de concentration micellaire critique théorique et celle obtenue expérimentalement, celui-ci peut s'expliquer par :

- Les erreurs expérimentales lors de la manipulation, sachant que le turbidimètre et conductimètre sont des appareils électroniques très sensibles, il suffit que le tensioactif ne soit pas totalement soluble, ou bien la cuve de turbidimètres et la cellule de conductimètre ne sont pas bien nettoyées pour que les résultats en soient affectés de manière significative.
- Mais la cause la plus vraisemblable des écarts constatés provient des produits testés. Ces produits sont très anciens et peuvent avoir subi des contaminations ou des réactions d'oxydation qui vont modifier profondément leurs propriétés physico-chimiques et donc les valeurs de la CMC.

Bibliographie

Bibliographie

1. **Ahmed. Hadj Mohammed**, Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant, Master en chimie, option chimie Macromoléculaire . s.l. : université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen, 2013.
2. **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.
3. **Jean-Louis. SALAGER**, TENSIOACTIFS types et usages .Universidad de los andres, laboratoire de formulation, interfacesrheologie et procedes. Mérida-Vénézuéla : FIRP , 2002 .
4. **Richard J. Farn**, Chemistry and Technology of Surfactants . s.l. : Blackwell Publishing Ltd, 2006.
5. **Tharwat F.Tadros**, Applied Surfactants: Principles and Applications . Weinheim(United Kingdom) : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
6. **René.Colson**, Les surfactifs en cosmétologie. Paris : EYROLLES, 1974.
7. **Naima. GUETTAF**, Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléique, Application à l'extraction du plomb, thèse Magister en génie des procédés, option: pétrochimie. 2011.
8. **Drew. Myers**, Surfactant science and technology:3rd edition . New Jersey : WILEY - INTERSCIENCE, 2006.
9. **Uri. Zoller**, HandBook of detergents, Part E. New york.BASEL : Marcel DEKKER, 1999.
10. **D.Mobius, V.B.Fairnerman and R. Miller**. Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications . s.l. : ELSEVIER, 2001.
11. **Chantal. LARPENT**, Tensioactifs. K342. s.l. : Technique de l'ingénieur, 10 juin 1995.
12. **Mohammed. NAOUS**, Effet de la longueur de la chaine sur les propriétés physico-chimiques d'un système tensioactif mixte cationique /non ionique, thèse de Magister. s.l. : Université d'Oran, 2010.
13. **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.

14. **Emmanuelle. Rio**, Stabilité des mousses : quelques expériences montrant l'influence de la rhéologie de surface. Paris : Université Paris Sud, 2013.
15. **Aissa. MAZOUZ**, Contribution à l'étude d'une pâte mousse d'impression par les colorants réactifs, Thèse magister, Génie Industrielle, option : Chimie textiles. Boumerdes : institut National Des Industries Manufacturières , 1995.
16. **L.CHOPLIN, J.L.SALAGER**, Mousse : Formation, formulation et propriétés. s.l. : Technique de l'ingénieur, 2008.
17. **TUAREZ, Emilio Alberto PARUTA**, Emulsions inverses très concentrées : Formulation, Comportement rhéologique et modélisation, thèse de doctorat, Génie des procédés et des produits . Lorraine : Institut National Polytechnique , 2010.
18. **N. PIERA**, Préparation d'émulsions par inversion de phase induite par agitation, Thèse de diplôme d'état de docteur en pharmacie. s.l. : université Henri Poincaré-Nancy 1, 2010.
19. **BROCHETTE, Pascal**. Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. j2150. s.l. : Techniques de l'ingénieur, 2013.
20. **A.M.SCHWARTZ, J.W.PERRY**, Chimie et technologie des agents tensio-actifs . Paris : DUNOD, 1955.
21. **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.



Annexes

Annexe 1. Valeurs de conductivité en fonction de la concentration

Tensioactifs anioniques			
Dodécylsulfate de sodium		Maranil Paste A55	
C (g/l)	σ(μS/cm)	C (g/l)	σ(μS/cm)
0	58,8	0	59,7
0,0347	61,8	0,0120	61,2
0,0686	63,1	0,0239	62,7
0,1019	64,3	0,0358	64,1
0,1346	65,1	0,0476	64,4
0,1667	66,1	0,0594	64,7
0,1981	69,2	0,0711	64,9
0,2290	70,1	0,0828	65
0,2593	73,8	0,0945	65,1
0,2890	74,6		
0,3182	75,4		
0,3468	77		
0,375	80,1		
0,4027	81,5		
0,4298	82,4		
0,4565	83,8		
0,4828	84,7		
0,5085	86,1		
0,5339	87,8		
0,5588	88,8		

Annexe 2. Valeurs de turbidité en fonction de la concentration

Tensioactifs anioniques			
Dodécylsulfate de sodium		Maranil Paste A55	
C (g/l)	Turbidité (NTU)	C (g/l)	Turbidité (NTU)
0	1,1777	0	1,6219
0,0347	1,9707	0,0299	3,1546
0,0686	2,4447	0,0594	7,1537
0,1019	2,5998	0,0887	15,241
0,1346	2,618	0,1176	35,671
0,1667	4,0599	0,1748	64,725
0,1981	5,5034		
0,2290	10,388		
0,2593	12,722		
0,2890	15,649		
0,3182	23,815		
0,3468	47,619		
0,3750	55,719		
0,4027	68,315		
0,4298	91,669		
0,4565	137,89		

Annexe 3. Formule proposée par Henkel Cognis

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 4. Dodécylsulfate de sodium

FABRIQUANT	MERCK
Tensioactif anionique	Dodécylsulfate de sodium ou laurylsulfate de sodium
Nom abrégé	SDS ou LSS
PURETE	>>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 ⁽⁵⁾ (mol.dm⁻³)	8 * 10⁻³
Température de fusion (°C)	205.5
Solubilité dans l'eau (mg/l)	150000 à 20°C