الجمهوريــة الجزائريــة الديمقراطيــة الشعبيــة
Populaire et Démocratique Algérienne République
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيات المتقدمة
Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées

Département Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER 2

-Filière-

Génie des Procédés

-Spécialité-

Procédés Organiques

- Thème -

Tensioactifs anioniques : propriétés et domaines d'application

Réalisé par
TALEB Roumaissa

Les membres de Jury:

Mme ABDI Yamina	Présidente	M.C.A	E.N.S.T.A
Mme ZERROUKI Samira	Examinatrice	M.A.A	E.N.S.T.A
Mme SOUILAH Siham	Promotrice	M.A.A	E.N.S.T.A

Alger, le 25 /06 /2024

Année universitaire : 2023/2024

Dédicace :

Je souhaite dédier ce travail à plusieurs personnes spéciales qui ont été des piliers de soutien et d'inspiration tout au long de ce parcours académique.

À Allah : Tout d'abord, je remercie Allah pour Sa guidance, Ses bénédictions et Sa miséricorde infinie. C'est par Sa volonté que j'ai pu arriver jusqu'ici et accomplir ce projet.

À ma mère : Maman, ton amour inconditionnel, tes sacrifices innombrables et ton soutien indéfectible m'ont porté jusqu'à ce jour. Tu as été mon rocher, mon refuge et ma source d'inspiration. Tes prières et ton encouragement m'ont donné la force de persévérer dans les moments difficiles.

À mon père : Papa, ta sagesse, tes conseils avisés et ta foi en moi ont été essentiels pour mon succès. Ton exemple de travail acharné et de détermination m'a toujours inspiré à donner le meilleur de moi-même.

À ma sœur et à son fils : Ma chère sœur, ta présence réconfortante et ton soutien moral ont été inestimables. À ton fils, dont l'innocence et la joie m'ont souvent rappelé l'importance de rester positif et persévérant.

À mes frères : Mes chers frères Fateh, Salim et Ahmed, votre soutien constant, vos encouragements et votre confiance en moi m'ont énormément motivé. Merci d'avoir toujours été là pour moi, même dans les moments les plus difficiles.

À toi Mohamed : ta patience et ton soutien inébranlable m'ont porté à travers les défis de ce parcours. Ton soutien émotionnel et moral a été une source de grande force pour moi.

Et enfin, à moi-même : Pour la persévérance, les efforts et le dévouement investis dans ce projet. Ce travail est le fruit de nombreux sacrifices, de nuits blanches et de moments de doute, mais aussi de moments de satisfaction et de fierté. Je suis reconnaissante pour la détermination et la résilience qui m'ont permis de surmonter chaque obstacle.

Roumaissa.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

En premier lieu, je souhaite remercier sincèrement notre encadrante **madame SOUILAH Siham**, pour sa guidance, ses précieux conseils et son soutien indéfectible tout au long de ce parcours. Ses connaissances approfondies et sa rigueur scientifique ont été une source d'inspiration constante.

On est particulièrement reconnaissantes envers les membres du jury, **madame ABDI Yamina et madame ZERROUKI Samira** pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Leurs critiques et suggestions seront inestimables pour l'amélioration de ce projet.

On souhaite exprimer nos gratitudes à nos collègues et amis, pour leur soutien moral et intellectuel. Leurs échanges et discussions ont souvent apporté des perspectives nouvelles et stimulantes.

Un merci tout spécial à **nos familles**, pour leur patience, leur amour et leur soutien inébranlable tout au long de ces années. Leur présence à nos côtés a été une source inestimable de motivation.

Enfin, on remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

À toutes et à tous, merci infiniment.

ملخص :

خلال هذا العمل، اهتممنا بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الخافضة للتوتر السطحي الأنيونية، بالإضافة إلى التطبيقات المختلفة التي تستخدم هذه الفئة من المواد الخافضة للتوتر السطحي

كلمات مفتاحية : المواد الخافضة للتوتر السطحي الأنيونية، الخصائص الفيزيائية والكيميائية، تركيز الميسلار الحرج، التطبيقات، خليط المواد الخافضة للتوتر السطحي

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.

Mots clés : tensioactifs anioniques, caractéristiques physico-chimiques, concentration micellaire critique, applications, mélange de tensioactifs.

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.

Key words: anionic surfactants, physical and chemical characteristics, critical micelle concentrations, applications, surfactant mixture.

Sommaire

La liste des figure et des tableaux 1
La liste des abréviations 2
Introduction générale 3

Chapitre I : Généralité sur les tensioactifs

I-1-Généralité sur les tensioactifs 4
I-1-1-Définition des tensioactifs : 4
I-1-2-Structure chimique des tensioactifs : 5
I-1-3-Comportement des tensio-actifs : 5
I-1-4-Classification des agents tensioactifs : 6
I-1-4-1- Tensioactifs non-ioniques : **6**
I-1-4-2-Tensioactifs cationiques : **6**
I-1-4-3-Tensioactifs anioniques : **7**
I-1-4-4-Tensioactifs amphotères : **7**
I-1-4-5-Tensioactifs fluorés: **8**
I-1-5-Mélanges de tensioactifs : 8
I-1-5-1-Systèmes non-ionique/ionique : **9**
I-1-5-2-Systèmes cationique / anionique: **9**
I-1-6-Domaines d'application des tensioactifs : 11
I-1-6-1-Domaine cosmétique : 11
I-1-6-2-Domaine Détergence : 12
I-1-6-3-Domaine pharmaceutique: 13
I-1-6-4-Domaine Industrielles : 14

Chapitre II : Propriétés physico-chimiques des tensioactifs anioniques

II-1-Tensioactifs anioniques 15
II-1-1-Définition : 15
II-1-2-Classification des tensioactifs anioniques : 15
II-1-3-Les propriétés des tensioactifs anioniques: 16
II-1-3-1-Quelques propriétés des carboxylates (Savons): 16
II-1-3-2-Quelques propriétés des alkyles sulfates : 17
II-1-3-3-Quelques propriétés des alkyles sulfonates : 18

II-1-3-4-Quelques propriétés des tensioactifs des esters phosphates : 18
II-1-4-Adsorption des tensioactifs : 18
II-1-4-1-Notion sur la tension superficielle et interfaciale : 18
a-Tension superficielle 18
b-Tension interfaciale : 19
II-1-4-2-Adsorption de tensioactifs ioniques à la surface gaz-liquide : 19
II-1-5-Micellisation et la concentration micellaire critique : 20
II-1-5-1-Micellisation : 20
II-1-5-2-Concentration micellaire critique : 21
II-1-5-3-Les facteurs suivants contribuent à la diminution de la CMC : 21
II-1-5-4-Les facteurs suivants contribuent à l'augmentation de la CMC : 22
II-1-5-5-Mesure de la concentration micellaire critique : 22
II-1-5-6-Agrégations des tensioactifs en solution : 22
II-1-6-Solubilité des tensioactifs : 23
II-1-6-1-La solubilité : 23
II-1-6-2-Quelques paramètres influencent sur la température de kraft : 24
II-1-7-Propriétés fonctionnelles des tensioactifs : 24
II-1-7-1-HLB (Hydrophilie-lipophilie-Balance) : 24
II-1-7-2-Pouvoir moussant : 25
a-Définition de la mousse : 25
b-Structure multi-échelle des mousses : 25
c-Production de mousse : 26
d-Classification des mousses 26
e-Mécanisme de déstabilisation d'une mousse : 26
f-Les facteurs influant sur la stabilité de la mousse : 27
II-1-8-Critères de Choix des tensioactifsGroupe ionique : 27
II-1-8-1-Longueur de la chaîne hydrophobe: 28
II-1-8-2-Importance de la concentration micellaire critique: 28
II-1-8-3-Pouvoir detergent: 28
II-1-8-4-Pouvoir mouillant: 30
II-1-8-5-Pouvoir émulsionnant: 31
a-Définition des émulsions: 31
b-Types d'émulsion: 32
II-1-8-6-Pouvoir dispersant: 32

Chapitre III : les différents domaines d'applications des tensioactifs

III-les différents domaines d'applications des tensioactifs : 33
III-1-Les carboxylates (savons): 33
III-3-Les esters phosphatés: 33
III-4-Les paraffine sulfonâtes: 33
III-5-Les alpha-oléfines sulfonâtes (AOS): 33
III-6-Alkylbenzène sulfonâtes linéaires: 34
III-7-Alkyles sulfates: 34
III-8-Alkyles éthers de sulfates: 34
Conclusion générale : 35
Références bibliographiques : 36

La liste des figures :

Figure 1: Représentation schématique d'une molécule amphiphile …… 04
Figure 2 : Comportement de tensioactifs …… 05
Figure 3 : Schéma de l'équilibre basique d'un système de tensioactifs anioniques/cationiques…….…….... 10
Figure 4 : Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015……. 12
Figure 5 : Exemples de tensioactifs anionique ……...……..… 16
Figure 6: Au sein du liquide la résultante des forces s'annule, à la surface la résultante deforce est dirigée vers l'intérieur du liquide ….……...……. 19
Figure 7 : Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (micellisation)……... 21
Figure 8 : Evolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonctionde la concentration en tensioactifs……..…… 22
Figure 9 : Structure des assemblages supramoléculaires formés en fonction du paramètred'empilement. ……...……...…… 23
Figure 10 : Structure multi-échelles des mousses. …….…….. 25
Figure 11 : Les étapes de la détergence. …….…….. 29
Figure 12 : Schéma du mouillage des surfaces solides ……..…... 31
Figure 13 : Différents types d'émulsion. ...…….. 32

La liste des tableaux :

Tableau 1 : Relation entre la valeur HLB et le domaine d'application d'un composé …….……... 12
Tableau 2 : Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leur HLB..……...…… 24

La liste des Abréviations :

HLB	**Balane hydrophile-lipophile.**
pH	**Potentiel hydrogène.**
SDS	**Dodécylsulfate de sodium.**
LABS (LAS)	**Alkylbenzènesulfonates Linéaires.**
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.**
DTAB	**bromure de dodécyltriméthylammonium.**
PVC	**chlorure de polyvinyl.**
AOS	**Alpha-oléfines sulfonâtes.**

Introduction Générale

Introduction générale :

Les tensioactifs anioniques représentent une catégorie essentielle de composés chimiques largement utilisés dans diverses industries, notamment les produits de nettoyage, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques. Ces molécules amphiphiles se caractérisent par la présence d'une tête hydrophile chargée négativement et d'une queue hydrophobe, ce qui leur confère la capacité de réduire la tension superficielle entre différents types de surfaces, telles que l'eau et l'huile.

L'architecture unique des tensioactifs anioniques leur permet de former des micelles, des structures colloïdales qui encapsulent les particules de graisse et de saleté, facilitant ainsi leur élimination lors du processus de lavage. Parmi les tensioactifs anioniques les plus couramment utilisés figurent le laurylsulfate de sodium (SLS), connus pour leur efficacité et leur capacité à produire une mousse abondante.

Ces composés jouent un rôle crucial dans l'amélioration de l'efficacité des détergents, des shampoings et des gels douche, en assurant une répartition homogène des ingrédients actifs et en augmentant leur capacité à solubiliser les impuretés. En outre, les tensioactifs anioniques sont également utilisés dans les formulations agricoles, les industries pétrolières et les traitements de l'eau, démontrant ainsi leur polyvalence et leur importance industrielle.

Cependant, l'utilisation des tensioactifs anioniques doit être équilibrée avec des considérations environnementales et de sécurité. Bien que ces composés soient efficaces, leur biodégradabilité et leur impact sur la santé humaine sont des aspects cruciaux qui nécessitent une attention particulière. Les recherches actuelles visent à développer des tensioactifs anioniques plus écologiques, qui conservent leur efficacité tout en réduisant leur empreinte environnementale.

En somme, les tensioactifs anioniques sont des composants indispensables dans de nombreux produits de la vie quotidienne, et leur étude continue d'être un domaine dynamique de la chimie industrielle, avec des implications significatives pour l'innovation et la durabilité.

Chapitre I: Généralité sur les tensioactifs

I-1-Généralité sur les tensioactifs

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 avant.J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. 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 servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique,le « Nekal a », fut cré en Allemagne [1]. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [2].

I-1-1-Définition des tensioactifs :

Les mots surfactant [3] ou agent de surface ou encore amphiphile, désignent tous la même substance : une molécule de structure amphiphatique constituée de deux parties de nature antagoniste. Une partie hydrophobe, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux comme schématisé sur la figure 1. La chaîne hydrophobe de la molécule amphiphile est une longue chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée qui peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor, alors que la tête polaire comporte toujours un groupement hydrophile chargé ou de nature polaire.

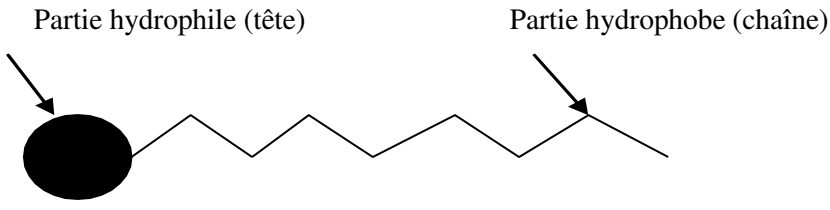


Figure 1: Représentation schématique d'une molécule amphiphile.

Cet antagonisme au sein de la structure de la même molécule confère des propriétés particulières et complexes aux solutions aqueuses de molécules tensioactives. En effet, ces

dernières se trouvent préférentiellement adsorbées [4] à l'interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés telles que la stabilisation des émulsions, des microémulsions et des miniémulsions [5] au niveau donc d'une interface liquide/liquide, un pouvoir détergent et mouillant au niveau d'une interface liquide/solide sans oublier la formation de mousse (liquide/gaz) etc.

I-1-2-Structure chimique des tensioactifs :

Les tensioactifs, quelle que soit la nature des têtes polaires, peuvent présenter des structures très diverses (tableau1). Dans le cas des tensioactifs monocaténaires, bicaténaires et tricaténaires, les têtes polaires portent respectivement une, deux ou trois chaînes carbonées. Les bolaformes, quant àeux, sont constitués de deux têtes polaires reliées par un ou deux segments hydrophobes. Enfin, les tensioactifs gémini sont constitués de deux têtes polaires portant chacune une chaîne alkyle et reliées par un segment hydrophile ou hydrophobe appelé espaceur [6].

I-1-3-Comportement des tensio-actifs :

Au contact de l'eau, les molécules de tensioactifs se regroupent à la surface. La partie polaire ou hydrophile restant dans l'eau tandis que la partie non polaire ou hydrophobe se dirige hors de l'eau.Le schéma1 montre cette disposition dans le cas de deux interfaces.

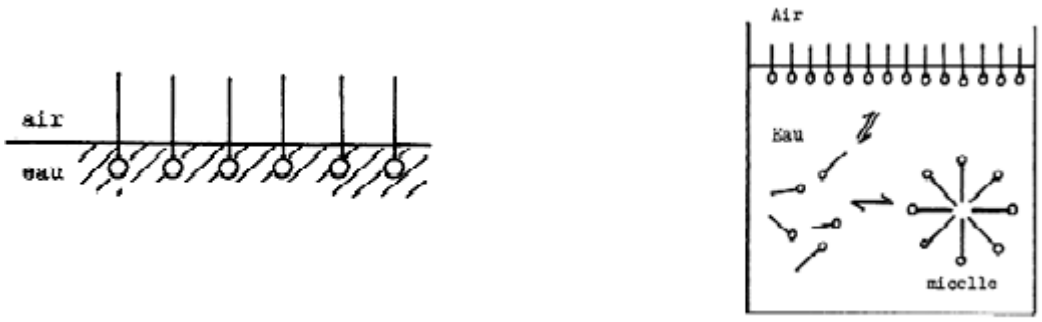


Figure 2 : Comportement de tensioactifs.

En augmentant la concentration en produit tensioactif, les molécules ne pouvant plus venir à l'interface, on observe alors la formation de micelles de diverses formes (sphériques, lamellaires oulinéaires). Ces micelles forment des agrégats de molécules tensioactives. Le schéma 2 représente l'équilibre de formation de micelles [7].

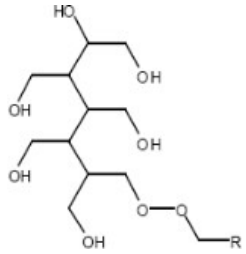
I-1-4-Classification des agents tensioactifs :

On utilise souvent une classification simple des agents de surface en fonction de la nature du groupe hydrophile. On peut distinguer quatre catégories de tensioactifs : anionique, cationique, amphotère et non-ionique.

I-1-4-1- Tensioactifs non-ioniques :

Au cours des dernières décennies, l'importance des tensioactifs non ioniques a augmenté de jour en jour, atteignant plus de 35 % [8] de la production mondiale. Il s'agit de substances qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse, ce qui signifie que leur charge est a priori négligeable. Toutefois, ils se distinguent par leur tête composée de longues chaînes polaires capables de former des liens hydrogène avec des molécules d'eau [9]. Ils se composent d'une chaîne hydrocarbonée saturée ou faiblement insaturée à laquelle sont attachés plusieurs groupements polaires tels que l'éther, l'alcool, le carbonyle, l'amine ou une chaîne polymérique, notamment une chaîne polyoxyéthyénée, comme par exemple [10] : les alkyles oxydes de polyéthylène R(OCH2CH2)nOH.

La solubilité des surfactants non ioniques diminue lorsqu'on augmente la température alors qu'ils forment à froid des solutions limpides. Ces tensioactifs sont caractérisés par une température critique appelée température de trouble à partir de laquelle leurs solutions aqueuses deviennent diphasiques**.**

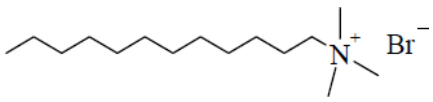


Monolaurate de sorbitol où R = CH_3-$(CH_2)_9$-CH_2

I-1-4-2-Tensioactifs cationiques :

Ce sont des sels d'ammonium quaternaire, d'imidizoline ou d'alkyls pyridinium qui ont une tête polaire chargée positivement. Grâce à leur charge positive, elles ont des propriétés exceptionnelles qui leur permettent de s'adsorber facilement sur des substrats naturels aux pH neutres. Ainsi, ils jouent un rôle efficace en dispersant les particules solides. Cette

caractéristique les rend antistatiques et adoucissants pour les produits de rinçage du linge, des cheveux et des textiles en général. Ils sont également des collecteurs de flottation, des agents d'hydrophobation et des inhibiteurs de corrosion. De nombreux d'entre eux ont des propriétés bactéricides qui les rendent adaptés à diverses applications, notamment dans l'industrie laitière [11]. En revanche, ils sont extrêmement vulnérables à la présence des ions Ca+2 et Mg^{+2}, leur efficacité est maximum à un pH allant de 7 à 9 et vers 40 à 50 °C.



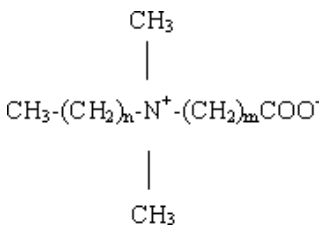
Hexatriméthyl d'ammonium de bromure

I-1-4-3-Tensioactifs anioniques :

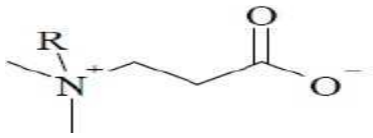
Les tensioactifs anioniques sont généralement des sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium qui se dissocient en milieu aqueux en libérant des ions chargés négativement. Parmi ces ions, on retrouve les sulfates RHOSO-3Na+, dont le dodecylsulfate de sodium (SDS), ainsi que les ions carboxylates RHCO-2Na+, dont le dodecylcarboxylate de sodium, avec RH étant un radical alkyl dont la longueur dépasse 8. Les savons traditionnels sont principalement représentés et représentent actuellement la plus grande quantité de production à l'échelle mondiale, notamment dans les formulations détergentes.

I-1-4-4-Tensioactifs amphotères :

Les tensioactifs Zwitterioniques, ou plus précisément les surfactants ampholytes, sont des molécules à tête polaire avec deux groupements fonctionnels chargés de manière différente, avec un caractère anionique ou cationique en fonction du pH. Au voisinage de leur point isoélectrique, ces entités sont porteuses à la fois d'une charge positive et d'une charge négative. Cela s'applique à de nombreuses substances naturelles d'origine végétale ou animale, notamment pour leurs propriétés adoucissantes de formule :



Des exemples supplémentaires [12], tels que les aminoacides carboxyliques et les lécithines de la famille des lipides, sont utilisés dans des domaines tels que les cosmétiques non agressifs, tels que les shampoings pour bébés et les formulations adoucissantes.



Cétylbétaine

I-1-4-5-Tensioactifs fluorés:

Les surfactants fluorés différent des composés hydrogénés par l'introduction d'un ou de plusieurs atomes de fluor dans la chaîne hydrophobe. Des propriétés remarquables telles que la réduction de la tension superficielle des milieux aqueux, ainsi que la formation de micelles à de très faibles concentrations ont été rapportées pour ce type de tensioactifs, d'où des applications diverses telles que celles dans les domaines pharmaceutiques et cosmétiques. Ceci est du aux propriétés particulières de l'atome de fluor qui est très électronégatif et possède une énergie d'ionisation et une affinité électronique des plus élevées [13].

I-1-5-Mélanges de tensioactifs :

La recherche sur les mélanges de tensioactifs présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications techniques, car les mélanges de tensioactifs améliorent les performances des applications par rapport à l'utilisation de tensioactifs séparément. Lors du mélange de tensioactifs, non seulement les propriétés des composants sont combinées, mais, dans de nombreux cas, de nouvelles propriétés sont découvertes, comme dans les mélanges de tensioactifs cationiques et anioniques. Ces propriétés présentent un intérêt à la fois fondamental et commercial, car les tensioactifs utilisés dans les applications industrielles sont souvent des mélanges. Malgré leur utilisation généralisée, les mélanges de tensioactifs ne sont pas bien compris au niveau fondamental. Les mélanges de tensioactifs pour des applications spécifiques sont souvent choisis sur la base de l'expérience, de preuves empiriques ou de recherches d'essais et d'erreurs [14].

I-1-5-1-Systèmes non-ionique/ionique :

Un bon nombre de tensioactifs ioniques étant toxiques il est avantageux de les mélanger avec des tensioactifs non-ioniques qui permettent d'obtenir une meilleure efficacité comme la diminution de la CMC et l'augmentation de la taille des micelles. L'incorporation d'un tensioactif non-ionique à un ionique provoque une diminution de la densité de charge ce qui a pour effet de réduire les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif ionique et peut mener à la prépondérance des interactions attractives ion-dipôles qui stabilisent le système et donc diminuent la CMC. Parfois les effets synergiques des systèmes mixtes ionique/ non-ioniques sont employés pour améliorer la stabilité de la suspension de particules colloïdales [15]**.**

I-1-5-2-Systèmes cationique / anionique:

Il est généralement connu que les tensioactifs cationiques et anioniques ne peuvent pas être mélangés sans risque de précipitation ou d'instabilité. Cependant, de nombreuses études ont montré qu'il est non seulement possible de combiner des tensioactifs cationiques et anioniques, mais également que cette combinaison peut présenter des propriétés synergiques. Les mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques possèdent de nombreuses propriétés uniques qui peuvent s'avérer très utiles lorsqu'elles sont utilisées correctement.

La Figure 3 montre l'équilibre qui peut exister lorsque de petites quantités de tensioactifs anioniques ou cationiques sont ajoutées à une solution aqueuse, elles n'existent que sous forme de monomères en solution. Lorsque la concentration augmente et atteint la CMC, des micelles commencent à se former. Si, toutefois, les concentrations des monomères anioniques et cationiques dépassent le produit de solubilité, une précipitation se produira. La précipitation rendant généralement le surfactant inefficace en solution, il est important de comprendre ce système [16].

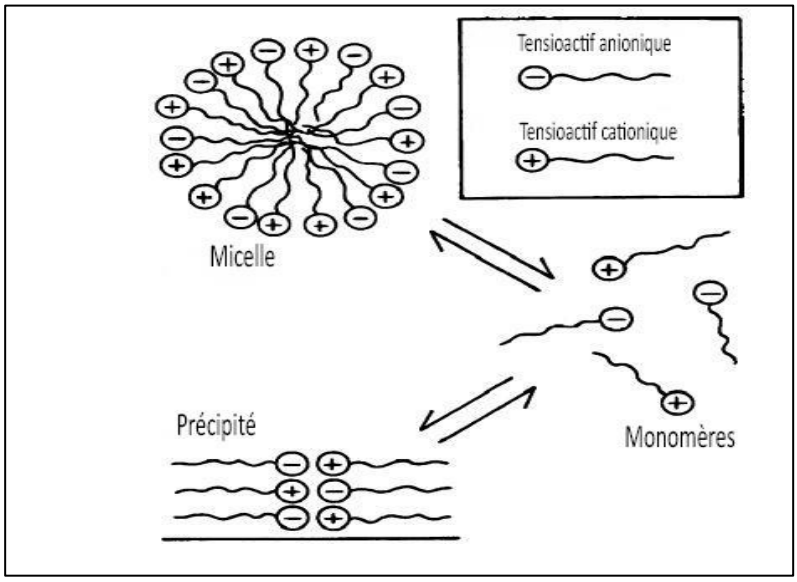


Figure 3: Schéma de l'équilibre basique d'un système de tensioactifs anioniques /cationiques.

La synergie des mélanges de tensioactifs augmente avec le degré de différence de charge entre eux, ce qui signifie que les mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques présentent le plus haut niveau de synergie. De nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre cela.

Des mélanges de SDS (dodécylsulfate de sodium tensioactif anionique) et de DTAB (bromure de dodécyltriméthylammonium tensioactif cationique) ont montré une forte synergie. En effet pour atteindre une tension superficielle de $50mN/m$ une concentration de $4{,}5mmol/l$ de SDS seul est requise. Cependant pour atteindre la même tension superficielle il ne faut que $9 \times 10^{-3}mmol/l$ du mélange équimolaire.

Une synergie est également observée dans la stabilisation des micelles. En effet la stabilité micellaire serait directement corrélée aux répulsions coulombiennes, la minimisation des répulsions des charge entre les micelles améliorerait considérablement la stabilisation des structures micellaires. L'ajout de tensioactifs cationiques à des tensioactifs anioniques améliore les propriétés de détergence des tensioactifs anioniques, les micelles mixtes formées présentent des temps de relaxation plus long ce qui signifie qu'elles sont plus stables.

I-1-6-Domaines d'application des tensioactifs :

Les tensioactifs ont un impact significatif dans différents secteurs tels que l'alimentation, la métallurgie, la pharmacie, la médecine, les cosmétiques, l'industrie minière et bien d'autres encore, qui exploitent les propriétés spécifiques offertes par ces produits.

I-1-6-1-Domaine cosmétique :

Le marché mondial des tensioactifs devrait connaitre une forte croissance au cours des prochaines années, l'augmentation considérable de la demande de produits de soins personnels est l'un des facteurs clés permettant d'accélérer la croissance du marché dans un avenir proche.

Les produits cosmétiques et de toilette sont généralement conçus pour apporter un bénéfice fonctionnel et améliorer le bien-être psychologique des consommateurs en augmentant leur attrait esthétique. Pour attirer les consommateurs les formulations cosmétiques doivent respecter des normes esthétiques strictes telles que texture, consistance, couleur, parfum, il en résulte des systèmes complexes constitués de plusieurs composants : huile, eau, tensioactifs, colorants, conservateurs.

Les tensioactifs utilisés dans les formulations cosmétiques ne doivent pas être irritants, ni sensibilisants et ne produisent pas d'allergies, l'utilisation de tensioactifs polymères et d'autres matériaux d'origine naturelle ont été introduits ces dernières années car ils minimisent les risques médicaux et ils sont plus surs pour les formulations. Les tensioactifs classiques anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques sont également utilisés (**Figure 4**) tels que les carboxylates, les éthers sulfates, les sulfates, les sulfonates, les amines quaternaires, les bétaines. Les tensioactifs éthoxylés sont peut être les émulsifiants les plus largement utilisés dans les cosmétiques, non chargés ils ont un faible potentiel de sensibilisation de la peau [17].

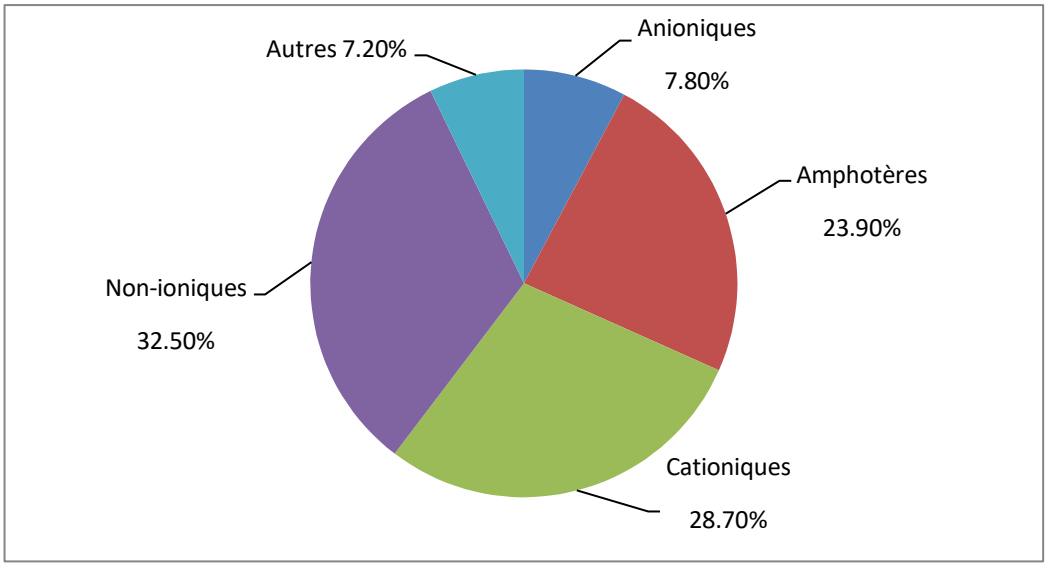


Figure 4: Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015 [18].

En cosmétique les tensioactifs sont classés selon leurs fonctions c'est-à-dire détergents, humidifiants, émulsionnants, solubilisants, moussants, ces pouvoirs sont directement en relation avec l'équilibre existant entre les parties hydrophile et hydrophobe de leur molécule (HLB) **(Tableau 1) [19]**.

Tableau 1 : Relation entre la valeur HLB et le domaine d'application d'un composé**.**

HLB	Solubilité dans l'eau	Propriétés
< 1	Insolubles (ou solubles dans l'huile)	Produits non tensioactifs
2-3	Insolubles (ou solubles dans l'huile)	Antimousants
4-6	Grossièrement dispersibles	Emulsifiants eau dans l'huile
7-9	Dispersion laiteuse	Mouillants
10-12	Dispersion translucide	Emulsifiants huile dans eau
13-15	Solubles	Détergents
15-20	Solubles	Solubilisants

I-1-6-2-Domaine Détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents, ils représentent en moyenne 20 % de leur composition. Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaité pour le détergent qui peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide. Il faut distinguer la détergence ménagère et la détergence professionnelle. Cette dernière concerne spécifiquement

les industries et les institutions (écoles, hôpitaux, etc.). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection, représente le plus gros marché. La détergence ménagère, quant à elle, regroupe plusieurs grandes classes de produits : les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et d'entretien. Le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs, il représente plus de 50 % du marché mondial.

I-1-6-3-Domaine pharmaceutique:

Le nombre total de tensioactifs disponibles dans le monde est vraiment vaste mais le nombre utilisé dans le domaine pharmaceutique est très faible.

Les tensioactifs non-ioniques sont les plus importants et les plus largement utilisés pour les émulsions et les suspensions pharmaceutiques en raison de leur capacité à solubiliser des substances peu solubles et de leur faible toxicité, cependant ils peuvent diminuer l'activité antimicrobienne de certains conservateurs. Les principaux groupes utilisés sont les dérivés des polyols et les polyoxyéthylène. Les tensioactifs anioniques sont reconnus comme de puissants irritants pour la peau tant dis que les tensioactifs cationiques présentent une irritation pour la peau plus faible mais avec une plus grande cytotoxicité.

Les principales classes de tensioactifs anioniques utilisés dans ce domaine sont ceux contenant des groupements hydrophiles carboxylates, sulfates et sulfonates. Les stéarates sont sans doute les émulsifiants les plus largement utilisés dans les émulsions huile dans l'eau, le monostéarate d'aluminium est utilisé comme émulsifiant dans les crèmes et dans les suspensions injectables huileuses.

Les tensioactifs cationiques sont très importants dans le domaine pharmaceutique en raison de leurs propriétés bactéricides ils sont utilisés sur la peau notamment pour le nettoyagedes plaies et des brulures et ils peuvent être utilisés comme agents conservateurs. Les principaux tensioactifs cationiques utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires [20].

I-1-6-4-Domaine Industrielles :

De nombreux domaines sont concernés : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, du cuir, des matières plastiques, du papier, des peintures, du pétrole, des textiles, etc… Quelques exemples d'utilisations techniques dans les industries sont donnés ci-dessous.

- Cuir : les diverses opérations effectuées au cours du traitement du cuir nécessitent l'utilisation des différentes propriétés des tensioactifs (mouillante et détergente), notamment lors de la préparation des peaux au tannage pour mouiller le cuir.
- Matières plastiques : les tensioactifs interviennent dans différentes opérations, notamment au cours des synthèses réalisées par polymérisation en émulsion et mini-émulsion, dans la formulation des plastisols PVC pour en modifier les caractéristiques rhéologiques, et enfin comme antistatiques.
- Métallurgie : ils sont utilisés pour le nettoyage et le dégraissage des matériaux mais également dans les formulations mises en œuvre pour les opérations de formage, d'emboutissage et de découpage fin.
- Peintures : les tensioactifs permettent de stabiliser les formulations, de favoriser le mouillage des pigments et de les maintenir en suspension. Ils donnent également leur caractère hydrophobe aux antirouilles.
- Pétrole : la plupart des opérations de l'industrie pétrolière, du forage au raffinage nécessitent l'utilisation d'agents de surface de toutes natures.
- Textile : de larges quantités de tensioactifs sont consommées, essentiellement au cours de l'opération de lubrification des fibres, mais aussi au cours du lavage ou de la teinture, en fonction du type de fibre traitée.

Chapitre II :

Propriétés physico-chimiques des tensioactifs anioniques.

II-1-Tensioactifs anioniques

II-1-1-Définition :

Historiquement, les tensioactifs anioniques ont été les premiers à être utilisés sous la forme de savon [21]. Les substances amphiphiles sont constituées d'un groupe polaire (partie hydrophile chargée négativement) qui peut être un carboxylate, une sulfonâte, un sulfate ou même un phosphate. La partie hydrophobe est généralement représentée par une chaine hydrocarbonée linéaire, ramifiée ou insaturée, qui est liée de manière covalente à ces terminaisons.

Les chaînes carbonées utilisées pour fabriquer les tensioactifs anioniques proviennent de sources fossiles telles que le pétrole, le gaz naturel et le charbon. Dans l'eau, les tensioactifs anioniques se dissocient pour créer des anions tensioactifs et des cations hydratés, tels que des cations de métaux alcalins ou d'ammonium :

$$C_{12}H_{25}OSO_3Na + eau \longrightarrow C_{12}H_{25}0S0_3^- + Na^+$$

Ils ne sont généralement pas compatibles avec les tensioactifs cationiques [22].

Les agents tensioactifs de cette classe sont couramment employés dans les applications industrielles en raison de leurs coûts de fabrication relativement bas.

II-1-2-Classification des tensioactifs anioniques :

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

- Carboxylates (savons),
- Sulfates,
- Sulfonâtes,
- Esters phosphatés.

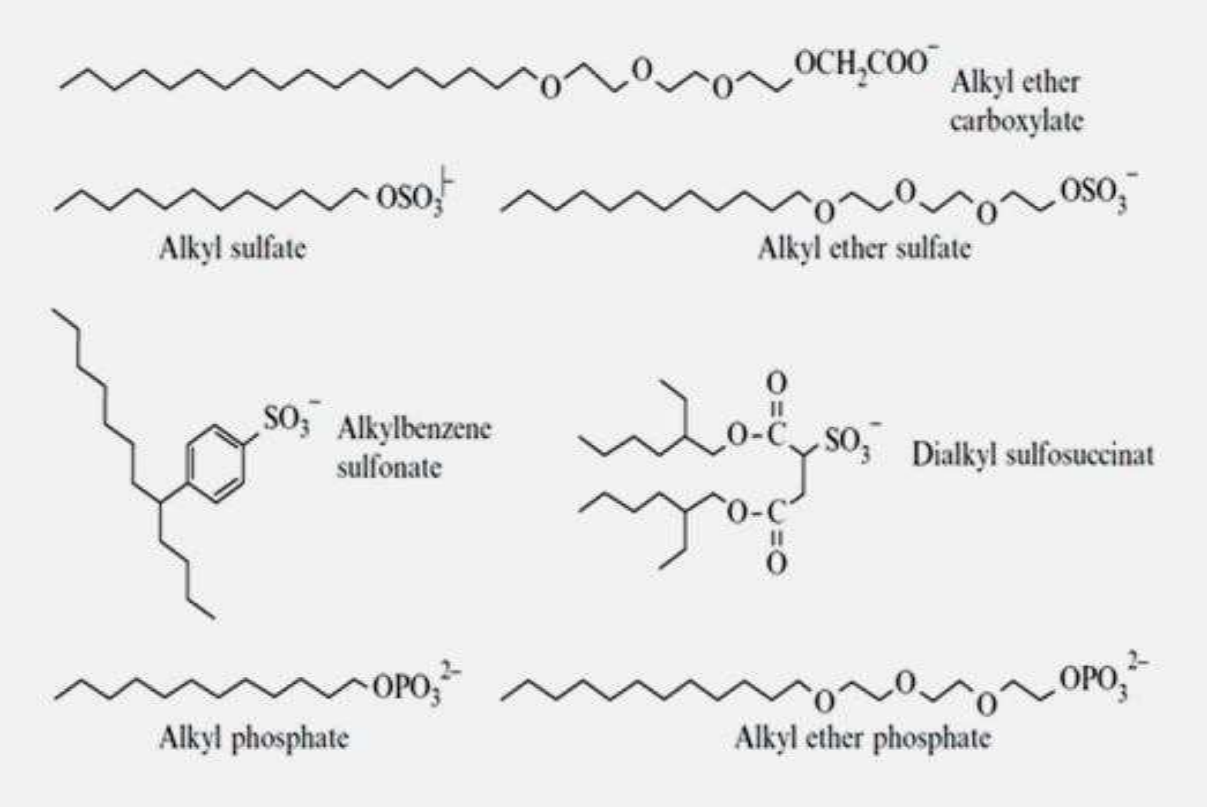


Figure 5 : Exemples de tensioactifs anioniques [23].

II-1-3-Les propriétés des tensioactifs anioniques:

II-1-3-1-Quelques propriétés des carboxylates (Savons):

- Les savons en C_{16}-C_{18} 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'eauest relativement dure.
- La solubilité du savon dépend de la distribution de la chaîne carbonée, qui est, à son tour déterminé par le choix des matières premières. C_{12}-C_{14} donne un savon plus soluble avec la génération d'une mousse très élevée alors que les savons ayant plus de 18 carbones (C_{18}), ils ont une solubilité beaucoup plus réduite.
- L'utilisation d'acides insaturés tels que les acides oléiques, donne une solubilitéaméliorée par rapport aux équivalents saturés.
- La mousse est une autre propriété clé contrôlée par la chaîne carbonée où le

moussage maximal est obtenu pour des savons saturés C_{12}. Généralement, les produits de poids moléculaires plus élevés donneront des propriétés moussantesinférieures 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.

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

- 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.

II-1-3-2-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.
- L'augmentation de la masse moléculaire d'un alkyle de sulfate à 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.
- 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 C_{12}, et le sulfate de C_{16}- C_{18} produit des niveaux de mousse significativement plus faibles.

II-1-3-3-Quelques propriétés des alkyles sulfonates :

- Le pouvoir détergent est optimum pour R= C_{12} à C_{18} et la position du SO_3Na

en bout de chaine. La relative insolubilité des sels de calcium et magnésium gêne leur emploi en eaux dures.

- 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.
- 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 C_{18}.

II-1-3-4-Quelques propriétés des tensioactifs des esters phosphates :

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.
- De bons dispersants, émulsifiants, solubilisants, régulateurs de mousse, agents antistatiques, inhibiteurs de corrosion et agents mouillants [24,25,26]

II-1-4-Adsorption des tensioactifs :

II-1-4-1-Notion sur la tension superficielle et interfaciale :

Afin de saisir le phénomène d'adsorption d'un tensioactif aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide ou liquide-gaz, il est essentiel de saisir le concept de tension superficielle et interfaciale.

a-Tension superficielle

Dans toutes les directions, les forces d'attraction entre les molécules dans le liquide en vrac sont équivalentes (zéro force nette). Toutefois, la distribution des molécules à la surface du liquide est inégale (force nette non nulle). Par conséquent, les molécules présentes à la surface du liquide ont une énergie potentielle libre plus importante que celles présentes à l'intérieur du liquide.

La tension de surface est définie comme l'excès d'énergie libre par unité de surface. (γ) [27].

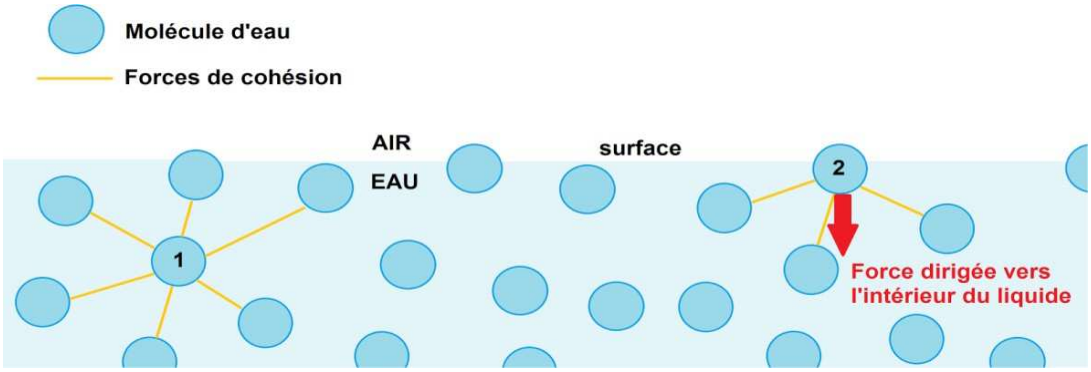


Figure 6 : Au sein du liquide la résultante des forces s'annule, à la surface la résultante deforce est dirigée vers l'intérieur du liquide

b-Tension interfaciale :

À l'interface des deux phases non miscibles (liquide-liquide) ou à l'interface (liquide-solide), il y a une tension. Elle a la même unité que la tension superficielle.

II-1-4-2-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 interactions moléculaires 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 attenions 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 [28]

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes suivants [29] :

- 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-1-5-Micellisation et la concentration micellaire critique :

II-1-5-1-Micellisation :

Il existe des monomères en solution aqueuse sous forme d'agents tensioactifs à faible concentration qui s'adsorbent principalement à l'interface (eau/air), ce qui réduit la tension superficielle. Plus la concentration en tensioactifs augmente dans la solution, plus les molécules d'agents de surface saturent l'interface (eau/air), ce qui entraîne un contact entre la tête hydrophile et l'eau, et la chaine lipophile avec l'eau.

Après une certaine concentration, les monomères tensioactifs se rassemblent dans la solution pour former des agrégats connus sous le nom de "micelles" (Figure 7).

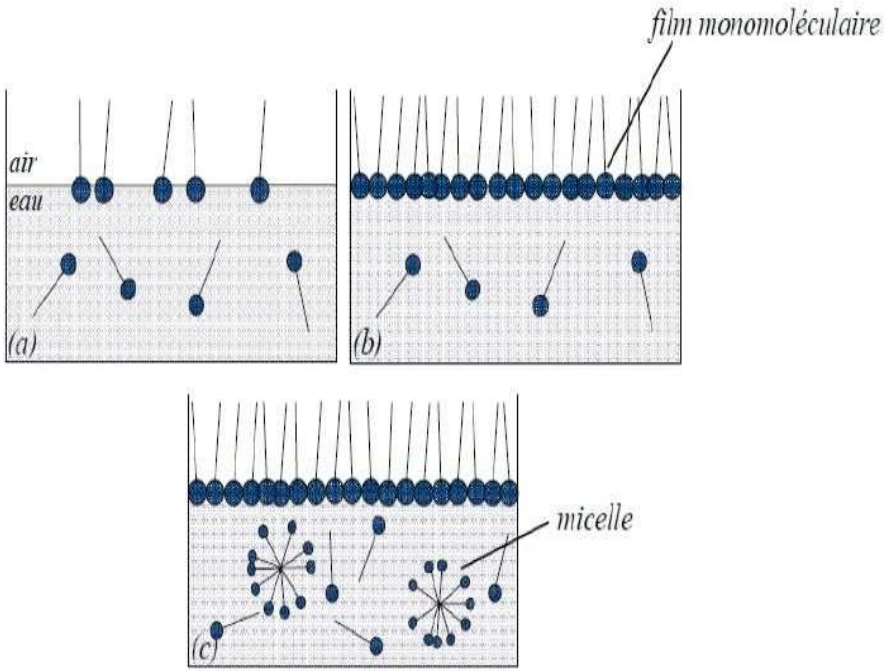


Figure 7 : Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (micellisation) [30]

II-1-5-2-Concentration micellaire critique :

On nomme « concentration micellaire critique (CMC) » la concentration à laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse. Le tensioactif possède une valeur de la CMC qui varie en fonction de sa nature chimique (longueur de la chaine lipophile, nature de la tête polaire), mais aussi de facteurs externes tels que la concentration des électrolytes ou la température [31].

II-1-5-3-Les facteurs suivants contribuent à la diminution de la CMC [32] :

- 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)

II-1-5-4-Les facteurs suivants contribuent à l'augmentation de la CMC :

- 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.

II-1-5-5-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 8.

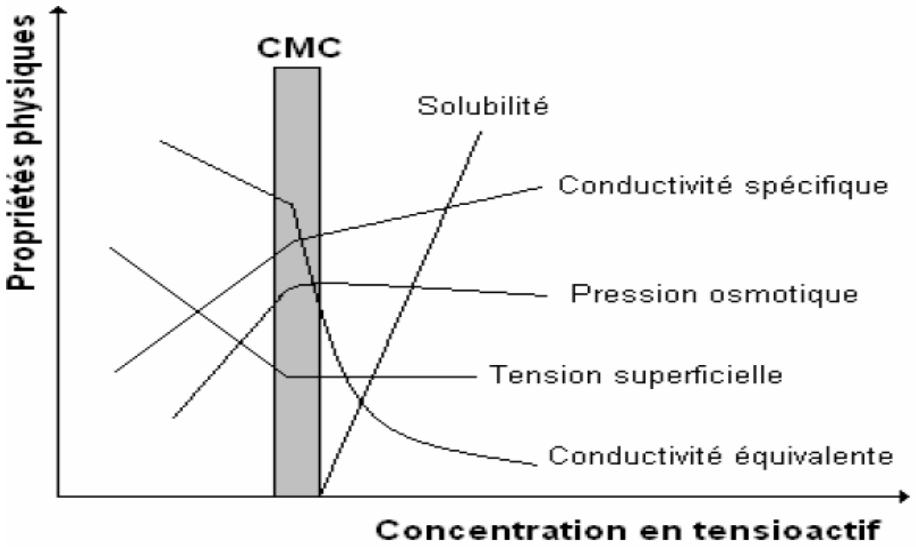


Figure 8 : Evolution de différentes propriétés physico-chimiques d'une solution en fonctionde la concentration en tensioactifs [33]

II-1-5-6-Agrégations des tensioactifs en solution [34] :

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 :

$$P = \frac{V}{a_0 * l_c}$$

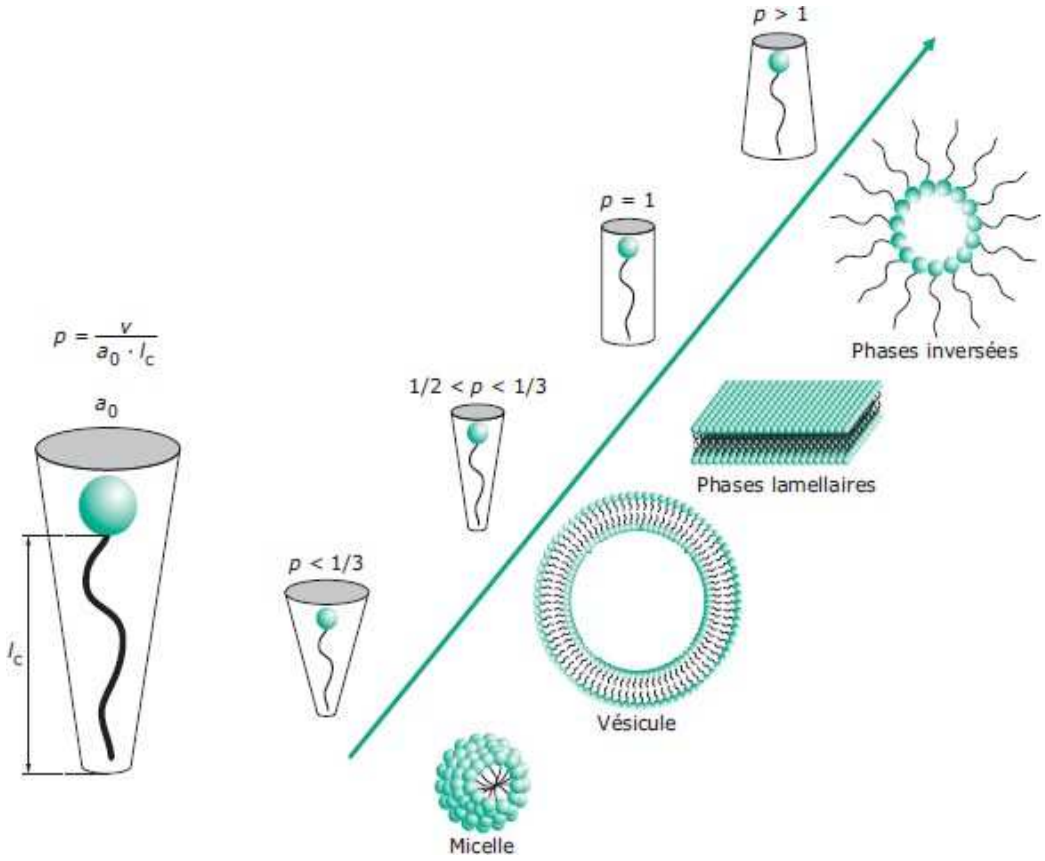


Figure 9 : Structure des assemblages supramoléculaires formés en fonction du paramètred'empilement.

II-1-6-Solubilité des tensioactifs :

II-1-6-1-La 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. Cette température est appelée « point de kraft » ou « température critique de micellisation [35].

II-1-6-2-Quelques paramètres influencent sur la température de kraft [36]:

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-1-7-Propriétés fonctionnelles des tensioactifs :

II-1-7-1-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 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 2)

Tableau 2 : Classification des agents de surface en fonction de la valeur de leur HLB [37]

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-1-7-2-Pouvoir moussant :

a-Définition de la mousse :

La mousse peut être définie comme étant une dispersion d'air dans l'eau stabilisée par l'actiondes 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 côtés desautres, nous pouvons décrire sa structure multi-échelle [38] (Figure 10)

- 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.

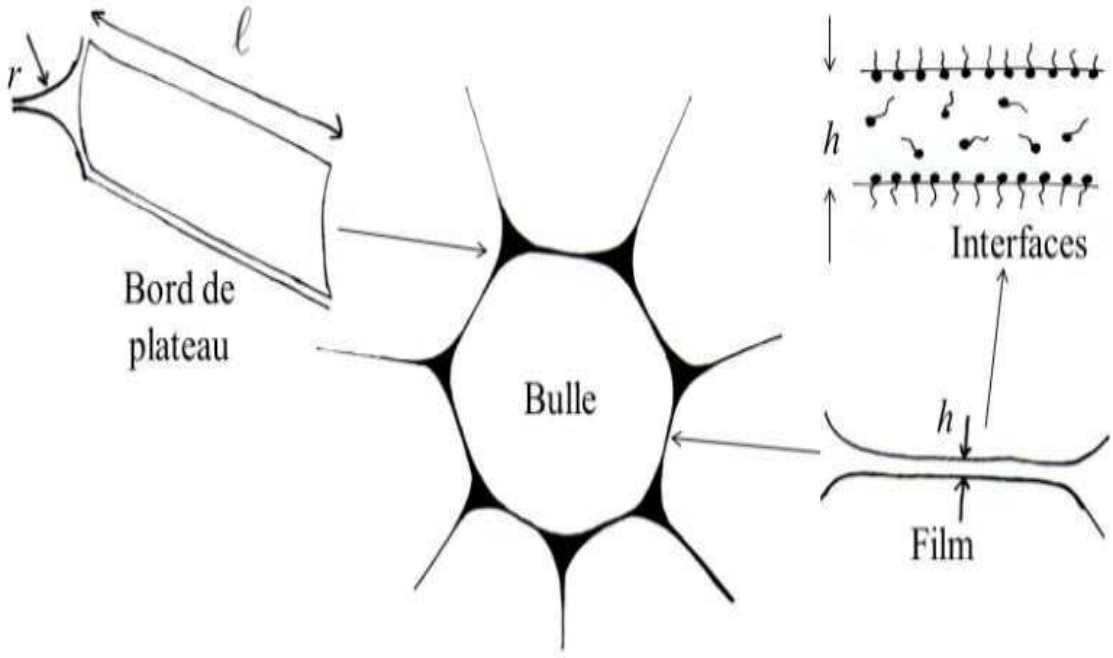


Figure 10 : Structure multi-échelles des mousses. (14)

c-Production de mousse [39] :

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 stabiliserles interfaces liquide/gaz et, dans une deuxième étape, stabiliser les films minces liquidesentre 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 m^2/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 cetemps 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-Mécanisme de déstabilisation d'une mousse :

La mousse est un système instable, elle vieillit irréversiblement. En effet, il existe plusieursmécanismes 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)

- **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 minces 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-Les facteurs influant sur la stabilité de la mousse [40]:

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 lemoussage 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.

II-1-8-Critères de Choix des tensioactifsGroupe ionique [41] :

- 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.

II-1-8-1-Longueur de la chaîne hydrophobe:

- En ce qui concerne la longueur de la chaîne hydrophobe, son augmentation favorisela cohésion et augmente l'élasticité, ce qui augmente la stabilité, mais, par contre,elle tend aussi à diminuer la solubilité dans l'eau.
- Pour une série homologue de tensioactifs, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaine hydrocarbonée augmente.

II-1-8-2-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-1-8-3-Pouvoir detergent:

La détergence est un mécanisme très complexe qui fait appel à d'autres phénomènes tels que : la mouillabilité, l'adsorption aux interfaces, l'émulsification, la solubilisation et la dispersion des salissures. 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 11.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 11.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 11.c)

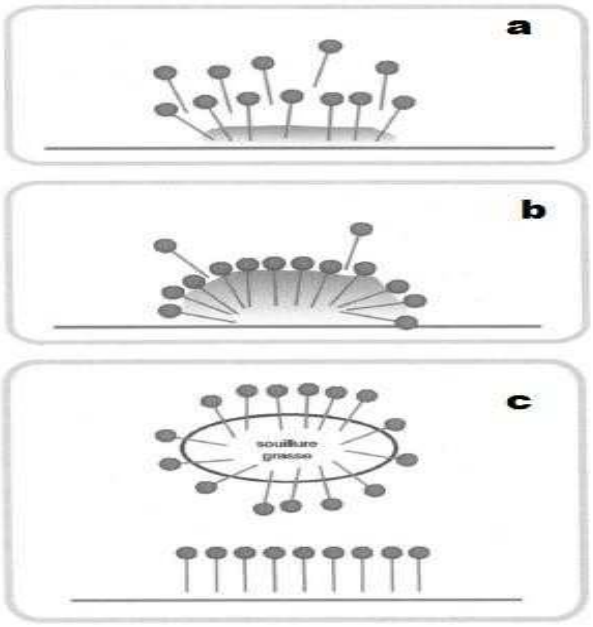


Figure 11 : Les étapes de la détergence.

II-1-8-4-Pouvoir mouillant:

Le pouvoir mouillant est l'aptitude d'un agent de surface à mouiller et s'étaler sur une surfacedonnée. 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 [42] :

- Les tensioactifs ayant des valeurs intermédiaires de HLB (7≤ HLB ≤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 chaine 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 aupouvoir mouillant par rapport à un atome de carbone d'une chaine linéaire.

Le mouillage peut être décrit par l'équation de Young : $Cos\theta = \frac{Y_S - Y_{SL}}{Y_L}$.

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

aire, en d'autre terme il dépend de la valeur de « j », sachant que pour (Figure 12)

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

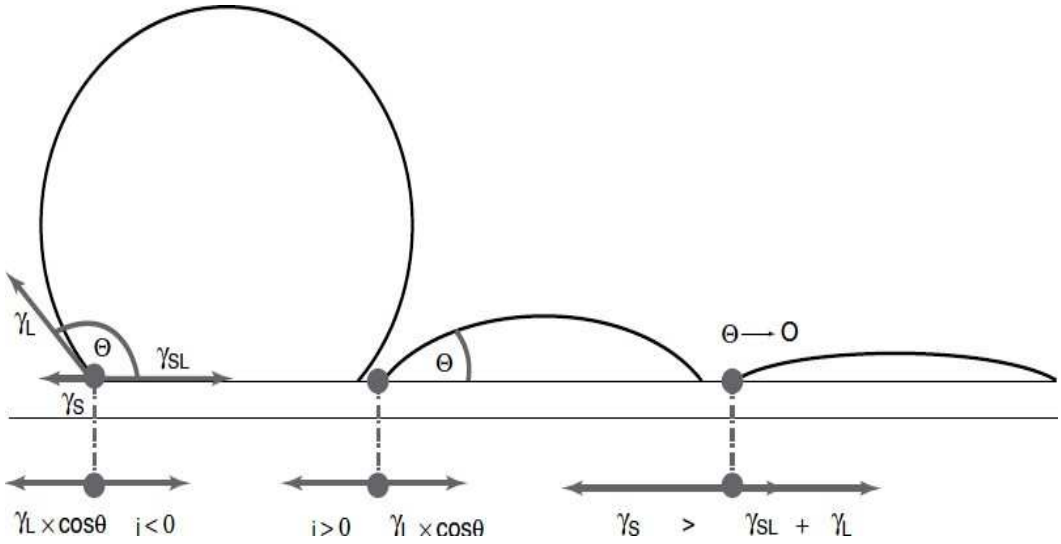


Figure 12 : Schéma du mouillage des surfaces solides [(4)]

II-1-8-5-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.

b-Types d'émulsion:

Les émulsions les plus connue sont : (Figure 13)

- Emulsions huile dans eau (H / E), qui consistent à la dispersion microscopiqued'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)

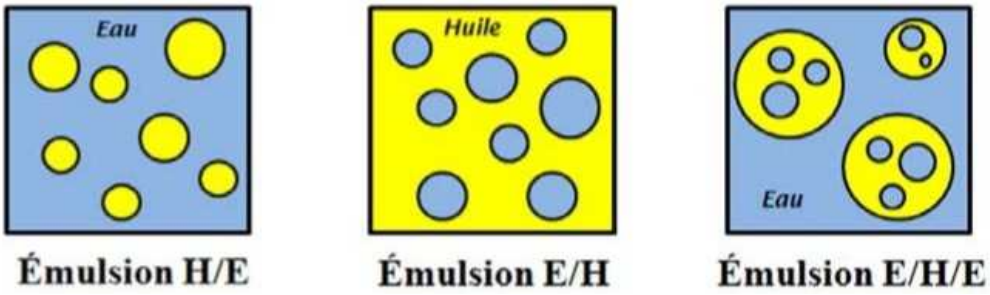


Figure 13 : Différents types d'émulsion [43]

II-1-8-6-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 réagrégation des particules.

Préparation des suspensions liquides solides

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.

Chapitre III

les différents domaines d'application des tensioactifs

III-les différents domaines d'applications des tensioactifs :

Les tensioactifs anioniques sont une catégorie de substances chimiques essentielles dans divers secteurs (dans des quantités importantes) qui affectent notre quotidien où elles sont présentes dans notre nourriture, nos boissons, les produits de nettoyage domestique et de soins personnels, etc. Il est possible de conclure que la qualité de nos vies et notre santé est directement liée à la disponibilité et à l'utilisation sécurisée de ces médicaments. C'est pourquoi nous allons mentionner certaines applications de ces agents de surface. Par exemple :

III-1-Les carboxylates (savons):

Les formulations de soins personnels nécessitent une quantité de mousse, une solubilité et des propriétés non irritantes, c'est pourquoi les savons sont employés dans la fabrication de mousses à raser et de gels.

III-2-Les ethers carboxylates:

Les éthers carboxylates à chaîne courte (C_4) sont des agents mouillants à faible moussage utilisés dans l'industrie de dégraissage des métaux et dans le lavage de bouteilles

III-3-Les esters phosphatés:

Dans les détergents, l'utilisation de l'ester de phosphate est assez limitée en raison de leur coût par rapport à un sulfate/sulfonâte ou non ioniques. Cependant, les diesters à longue chaîne peuvent être utilisés comme des anti-mousses efficaces dans les systèmes anioniques.

III-4-Les paraffine sulfonâtes:

Les paraffines sulfonâtes sont utilisées dans divers domaines industriels, tels que la récupération améliorée du pétrole, le traitement du cuir et le nettoyage des métaux, en tirant parti de leurs propriétés hautement solubles, de leur stabilité chimique et de leur tolérance aux électrolytes.

III-5-Les alpha-oléfines sulfonâtes (AOS):

De nombreux produits de lessive japonais font appel à l'AOS comme agent tensioactif principal, et l'utilisation de C14-C16 de l'AOS a également augmenté aux États-Unis, où ils sont principalement utilisés dans des applications de retouche.

III-6-Alkylbenzène sulfonâtes linéaires:

Les alkylbenzènes sulfonâtes linéaires (LAS) sont des agents tensioactifs primaires dans la plupart des formulations 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 [44].

III-7-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.

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.

Les alkyles sulfates sont utilisés industriellement comme des agents mouillants, dispersants, etégalement dans la polymérisation en émulsion.

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

III-8-Alkyles éthers de sulfates:

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. Dans les formulations liquides, les sulfates d'éther 3-mol peuvent être utilisés pour donnerune 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.

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles de différentes classes de tensioactifs anioniques (carboxylates, sulfates, sulfonâtes et phosphates) sont l'objectif principal de ce mémoire.

Nous avons consacré la première partie de notre travail à l'analyse bibliographique de diverses catégories de tensioactifs anioniques.

- La structure moléculaire de chaque classe, les techniques de préparation, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques et fonctionnelles (capacité de moussage, capacité de détergent, solubilité, etc.) sont les éléments clés de sa recherche.
- Les systèmes mixtes de tensioactifs anioniques leurs synergies où nous avons données quelques exemples de ces mélanges.

Nous avons consacré la deuxième partie de notre travail aux sections suivantes :

- L'adsorption des tensioactifs et leurs propriétés à la surface (gaz-liquide), la micellisation des tensioactifs dans les solutions aqueuses, ainsi que les divers facteurs qui influencent la concentration.
- Le CMC et les techniques de mesure de celui-ci permettent de déterminer la solubilité des tensioactifs anionique et l'importance de la température de kraft.
- Les diverses caractéristiques fonctionnelles telles que la capacité à mouvoir, à détergent, à émulsionner, à mouiller, etc. Nous avons examiné en profondeur ces concepts ainsi que les divers paramètres ou mécanismes qui contribuent à l'amélioration optimale de ces caractéristiques.

Finalement, nous avons présenté quelques exemples d'applications de diverses catégories de tensioactifs anioniques dans les différents secteurs d'application cosmétologique.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] Mathis. A. Surface-active products. Bulletin de l'Union des Physiciens86 :749-1487; (1992).

[2] Noiret. N. Benvegnu T. and Plusquellec D. Surfactants from renewableresources. Actualite Chimiqu,. 11 :12-70 ; (2002).

[3] J.H.Clint, Surfactant Aggregation, Blackie Chapman and Hall, New York, 1992.

[4] C. Zelmat, . Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/non-ionique, Thèse de Magister,Université d'Oran, 2008.

[5] F.Bouanani, D.Bendedouch, P. Hemery, B.Bounaceur, Col. Surf. A: Phys.chem. Eng. Aspects, 317, 751, 2008.

[6] Menger, F.M. and C.A. Littau, J. Am. Chem. Soc., 1991. 113: p. 1451-1453.

[7] Alfred MATHIS « Les produits tensioactifs » Lycée Jean Rostand 67000 Strasbourg (1992).

[8] G. Bognolo, « Tensioactifs non ioniques : Mise en œuvre industrielle. Techniques de l'ingénieur », Paris,J2265. 2004.

[9] J.L.Salger, Surfactifs : Types et Usages, cahier FIRP 300A, 2002.

[10] F.Boukraa, « propriétés physico-chimiques de phase micellaire d'un surfactant cationique partialement fluoré », Thèse de Magister, Univ d'Oran, 2000

[11] M.G.Marti, « Nouvelle voie de synthèse de tensioactifs zwiterioniques et mésoioniques, étude comparative de leur agrégation moléculaire en solution dans l'eau, le formamide et le 3-méhtylsydnone », thèse de doctorat, Univ de Toulouse, 1989.

[12] D.Sirieix, A. Nicolas-Robin, J. Baron, Revue du Sang Thrombose Vaisseaux, 8, 8, 511, 1996.

[13] T.Fergoug « Etude du comportement physico-chimique d'un surfactant partiellement fluoré à têtepyridinium », Thèse de Magister, Univ. Oran, 2000.

[14] Schulz.P.C, Rodríguez.J.L, Minardi.R.M, Sierra.M.B, Morini.M.A « Are the mixtures of homologous surfactants ideal? » Journal of Colloid and Interface Science 303, (2006) pages 264–271.

[15] ZELMAT.C « Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/ non ionique. », thèse de magister, Université d'Oran, ES-SENIA, (2008).

[16] Kume.G, Gallotti.M, Nunes.G « Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures », Journal of Surfactant and Detergents ,(2008), pages 1-11

[17] Rieger.M,.Rhein.L.D « Surfactants in Cosmetics » (Surfactant Science), 2^{nd} $Edition$, CRC Press, (1997).

[18] Acmite Market Intelligence, Market Report, « Global Surfactant Market » 4^{th} Edition, April (2016).

[19] KOUMBI MOUNANGA.T, « Tensioactifs antioxydants originaux pour la formulation de produits de préservation du bois », thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, (2008).

[20] Nielloud.F, Marti-Mestres.G « Pharmaceutical emulsions and suspensions » Marcel Dekker, (2000).

[21] Ahmed. Hadj Mohammed, Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant, Master en chimie, option chimie Macromoléculaire . s.l. : université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen, 2013.

[22] 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.

[23] Jean-Louis. SALAGER, TENSIOACTIFS types et usages .Universidad de los andres, laboratoire de formulation, interfacesrheologie et procedes. Mérida-Vénézuéla : FIRP , 2002 .

[24] René.Colson, Les surfactifs en cosmétologie. Paris : EYROLLES, 1974.

[25] René.Colson, Les surfactifs en cosmétologie. Paris : EYROLLES, 1974.

[26] D.Mobius, V.B.Fairnerman and R. Miller. Surfactants: Chemistry, InterfacialProperties, Applications . s.l. : ELSEVIER, 2001.

[27] Richard J. Farn, Chemistry and Technology of Surfactants . s.l. : Blackwell Publishing Ltd, 2006.

[28] D.Mobius, V.B.Fairnerman and R. Miller. Surfactants: Chemistry, InterfacialProperties, Applications . s.l. : ELSEVIER, 2001.

[29] Chantal. LARPENT, Tensioactifs. K342. s.l. : Technique de l'ingénieur, 10 juin 1995.

[30] Ahmed. Hadj Mohammed, Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant, Master en chimie, option chimie Macromoléculaire . s.l. : université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen, 2013.

[31] Chantal. LARPENT, Tensioactifs. K342. s.l. : Technique de l'ingénieur, 10 juin 1995.

[32] Richard J. Farn, Chemistry and Technology of Surfactants . s.l. : Blackwell Publishing Ltd, 2006.

[33] 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.

[34] 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.

[35] 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.

[36] Tharwat F.Tadros, Applied Surfactants: Principles and Applications . Weinheim(United Kingdom) : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

[37] 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.

[38] Emmanuelle. Rio, Stabilité des mousses : quelques experiences montrant l'influence de la rhéologie de surface. Paris : Université Paris Sud, 2013.

[39] 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.

[40] Aissa. MAZOUZ, Contribution à l'etude d'une pate mousse d'mpréssion par les colorants réactifs, Thèse magister, Génie Industrielle, option : Chimie textiles. Boumerdes : institut National Des Industries Manufacturières , 1995.

[41] L.CHOPLIN, J.L.SALAGER, Mousse : Formation, formulation et propriétés. s.l. : Technique de l'ingénieur, 2008.

[42] Chantal. LARPENT, Tensioactifs. K342. s.l. : Technique de l'ingénieur, 10 juin 1995.

[43] TUAREZ, Emilio Alberto PARUTA, Emulsions inverses tres concentrées : Formulation, Comportement rhéologique et modelisation, these de doctorat, Génie desprocédes et des produits . Lorraine : Institut National Polytechnique , 2010.

[44] Richard J. Farn, Chemistry and Technology of Surfactants . s.l. : Blackwell Publishing Ltd, 2006.