

Introduction :

Les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Cette particularité structurale autorise leur usage pour la formulation de produits de consommation courante.

Les polymères amphiphiles sont arrivés dans ce contexte, apportant de nouvelles solutions aux industriels du secteur des tensioactifs. Constitués d'un groupement hydrophile et d'un groupement hydrophobe. Cette caractéristique leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type air/eau et huile/eau et, en conséquent, la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces.

Les tensioactifs ont de telles propriétés qu'ils sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs opérations et procédés. Au cours de ces dernières années, un grand nombre de chercheurs ont consacré leurs recherches sur ce domaine.

I.1. Définition

Une molécule possède des propriétés tensioactives lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile, l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) (Figure1).

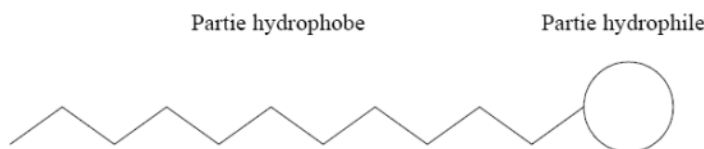
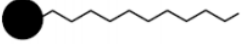
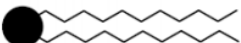
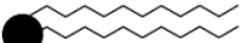
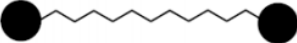

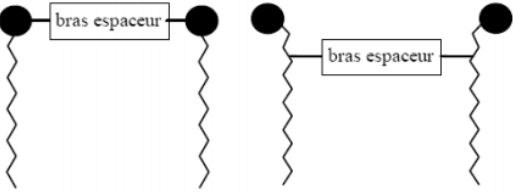


Figure 1 : Schéma d'une molécule tensioactive.

On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi *surfactants*, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés (Tableau 1).

structure du tensioactif	nom
	monocaténaire
	bicaténaire
	tricaténaire
	bolaforme simple chaîne
	bolaforme double chaîne
	gémisés



légende :  tête polaire, hydrophile
 chaîne apolaire, hydrophobe

Tableau 1 : Les différents types de tensioactifs.

I.2. Classification des tensioactifs

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles : les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques non chargés.

I.2.1. Les tensioactifs anioniques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.
- les composés sulfonés de formule générale RSO_3-Na^+ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol (Figure 2).

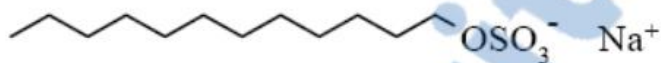


Figure 2 : Exemple de tensioactif anionique : SDS

I.2.2. Les tensioactifs cationiques

Les 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 (Figure 3).

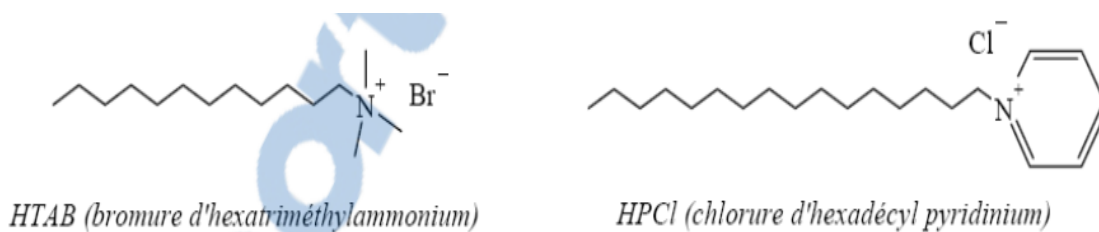


Figure 3 : Exemple de tensioactifs cationiques.

I.2.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (Figure 4). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique.

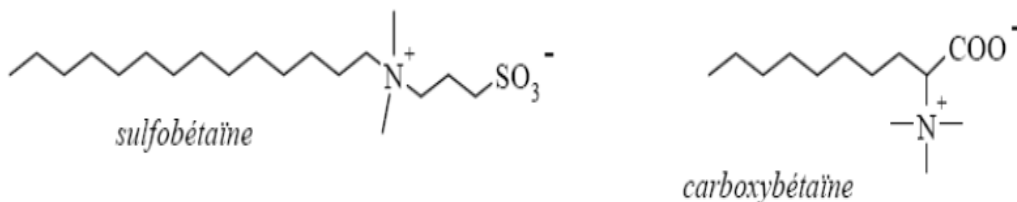
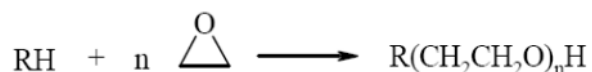


Figure 4 : Exemples de tensioactifs zwitterioniques.

I.2.4. Les tensioactifs non ioniques

Les tensioactifs non ioniques ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale :



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...(Figure 5).
- des éthers de polyols : éthers de glucose.
- des alcanolamines.
- des alkylpolyglucosides (APG).

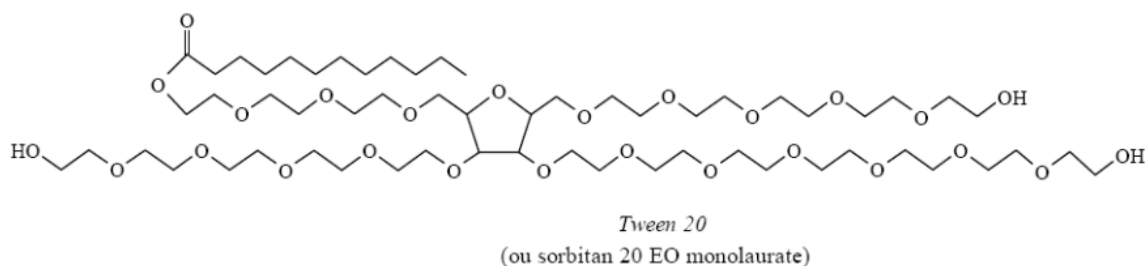


Figure 5 : Exemple de tensioactif non ionique.

I.2.5. Les tensioactifs bolaformes :

Les bolaformes symétriques constituent des molécules originales capables de conduire à des agrégats vésiculaires pouvant trouver des applications comme agents d'encapsulation concernant les bolaformes dissymétriques, ces molécules ont des têtes hydrophiles de nature différente présentes à chaque extrémité du segment hydrophobe. Dans la littérature, les exemples de bolaformes nonioniques, symétriques ou dissymétriques, à base de sucre, concernent des hexoses ou des disaccharides mais très peu de pentoses.

	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	savons (RCOO ⁻) carboxylates (RCO ₂ ⁻) sulfonates (RSO ₃ ⁻)	agents nettoyants (détergents) agents moussants
Non ioniques	éthoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	émulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	amines (R ₃ NH ⁺) ammoniums quaternaires (R ₄ N ⁺) esters d'ammonium quaternaire	adoucissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings
Amphotères	bétaïnes phospholipides	moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

Tableau 2 : Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire [1].

I.3. Propriétés des agents tensioactifs :

Les propriétés essentielles des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.
- L'auto-association en solution (micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.

I.3.1 la tension superficielle

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle), et à l'intérieur du liquide (Figure 6).

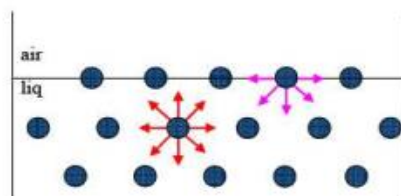


Figure 6 : Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.

Chapitre I : Généralités sur les surfactants

En revanche, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette dirigée vers l'intérieur du liquide puisque les forces d'attraction de la part des molécules d'air sont négligeables. La surface de contact entre l'air et l'eau est donc réduite à son minimum. A l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visé. De ce fait, la tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer.

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules de tensioactif ce qui va conduire à une réduction de la tension superficielle. Cette diminution de tension superficielle facilite de nombreux phénomènes tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc. Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité des deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre.

I.3.2. Adsorption aux interfaces

Les molécules de tensioactifs ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile / eau et partie lipophile/ phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée, comme le montre la figure 7.

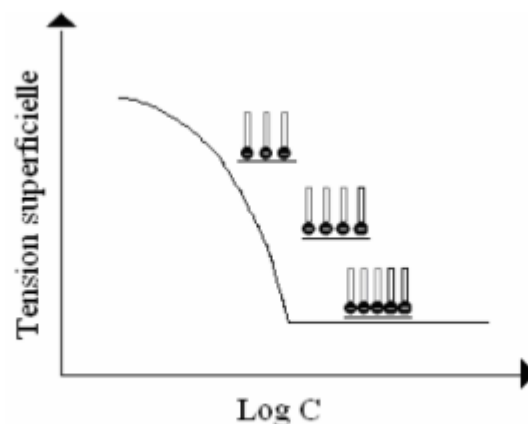


Figure 7 : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs.

Chapitre I : Généralités sur les surfactants

L'adsorption des tensioactifs à l'interface sera déterminée par les interactions qui existent entre eux. Les tensioactifs ioniques se repoussent entre eux, défavorisant leur proximité, en contrepartie les molécules de tensioactifs non ioniques s'adsorberont de façon plus rapprochée que les molécules de tensioactifs ioniques car elles ne présentent pas de répulsions électriques. La conformation des molécules de tensioactifs non ioniques est limitée par l'hydratation autour de leur tête polaire.

I.3.3. Micellisation

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de la CMC en effet, l'association des molécules amphiphiles se traduit par des changements importants dans le comportement des solutions. Il existe deux types de micelles (Figure 8), micelles directes et les micelles inverses. Les premiers sont arrangés de telle sorte que les groupes polaires sont au contact de l'eau et que les chaînes hydrocarbonées restent isolées dans l'agrégat pour s'échapper d'une ambiance polaire défavorable. Dans le cas de micelles inverses leur partie hydrocarbonée est dirigée vers l'huile et les groupes polaire sont en contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau.

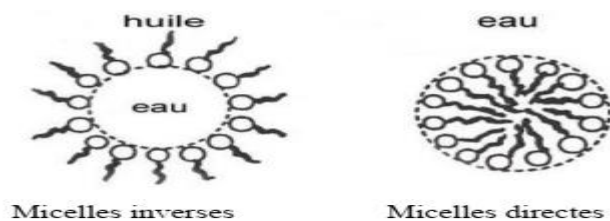


Figure 8 : types de micelles

I.3.4. Concentration Micellaire Critique (CMC)

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique. La concentration micellaire critique (CMC) est une grandeur physique qui caractérise le potentiel tensioactif d'un composé. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous avons choisi une méthode consistant à mesurer les tensions superficielles en fonction de la concentration. Ces tensions sont déterminées par une méthode statique, la méthode de Wilhelmy. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de tensioactif qu'il contient.

Chapitre I : Généralités sur les surfactants

Après avoir calculé la tension superficielle γ par cette méthode pour une concentration donnée, on trace la courbe de variation de la tension de surface en fonction du logarithme décimal de la concentration du tensioactif en solution. Cette courbe, dont l'allure est représentée dans la Figure 9, permet de déterminer graphiquement la CMC, propre à chaque composé étudié.

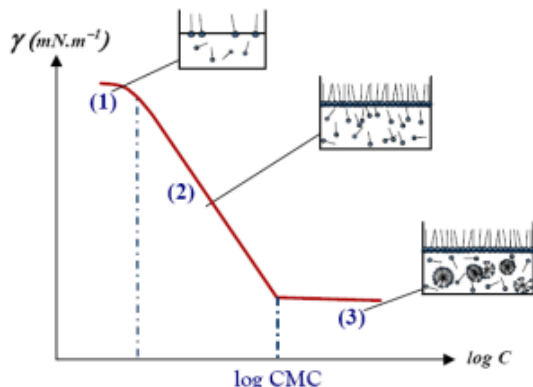


Figure 9 : Courbe de tension de surface en fonction de $\log C$ d'un tensioactif dans l'eau.

(C : concentration en tensioactifs en solution ; γ : tension superficielle).

Les molécules tensioactives possèdent la propriété d'abaisser la tension de surfaces de l'eau pure (72,8 mN/m) depuis des concentrations inférieures à la CMC jusqu'à la CMC. La micellisation observée à la CMC, correspond à une variation brutale des propriétés physicochimiques de la vsolution. Cela concerne non seulement la tension de surface mais aussi bien d'autre propriété de la solution (pression osmotique, turbidité, conductivité pour les tensioactifs chargés, etc ...). Cette variation se traduit par la cassure sur les courbes expérimentales de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs. Au-delà de la CMC, la tension de surface γ n'est presque plus affectée par l'augmentation de la concentration en tensioactifs.

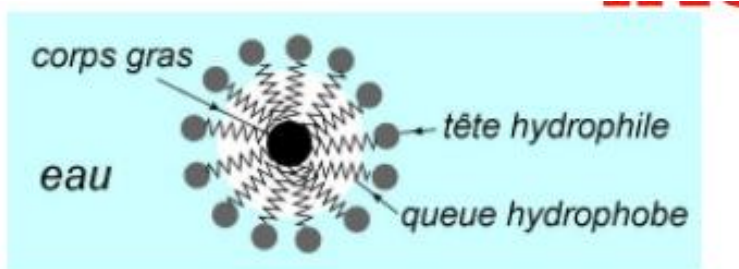


FIGURE 3 : SCHÉMA SIMPLIFIÉ D'UNE MICELLE DANS L'EAU

I.3.5. Point de krafft

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

Chapitre I : Généralités sur les surfactants

Cette augmentation de solubilité est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères appelés micelles. La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée point de Krafft ou température de Krafft (TK) à laquelle est associée une concentration minimale qui est la concentration micellaire critique (CMC) définie précédemment. Le phénomène de micellisation est visible sur le diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau ci-après (Figure 10).

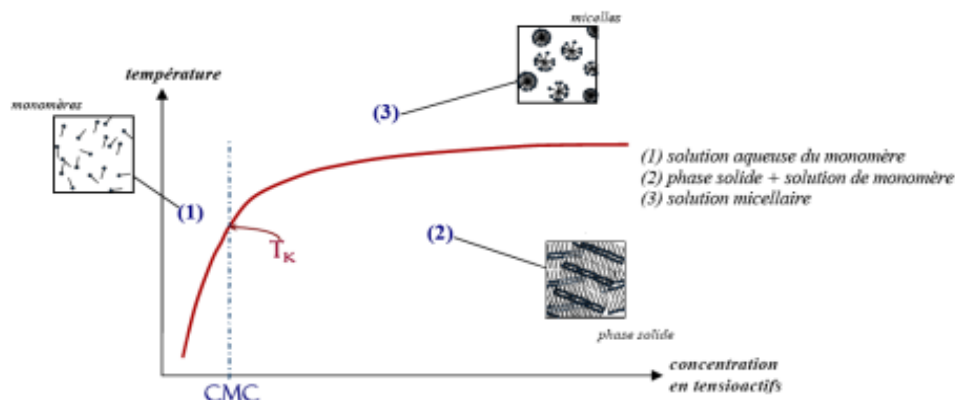


Figure 10 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.

CMC : concentration micellaire critique ; TK : température de Krafft.

Lorsqu'on se situe à une concentration inférieure à la concentration micellaire critique CMC (zone 1), les molécules de monomères sont en solution dans l'eau et ceci pour n'importe quelle température. Une fois la CMC atteinte, deux comportements sont observés: en-dessous de la température de Krafft TK, les monomères constituent une phase solide que l'on pourrait définir comme le mélange de composés organisés tels que des cristaux ou des cristaux liquides au sein de la solution (zone 2). Cela se traduit par une solution d'aspect trouble. Puis, au-delà de la température de Krafft, les monomères adoptent une organisation en micelles rendant les molécules solubles dans la solution (zone 3), se traduisant par le passage d'une solution trouble à une solution limpide.

I.3.6. Point de trouble

Dans le cas de tensioactifs non-ioniques, un autre paramètre, le point de trouble, est à considérer. En augmentant la température d'une solution de tensioactifs non ioniques. Celle-ci devient trouble et une phase riche en tensioactifs peut se séparer de la solution à une température déterminée, liée à la concentration en agent de surface. Avec l'augmentation de la température, les micelles s'agrègent « super micelle » et provoque ainsi la formation de deux phases. Cet effet est dû à une diminution du degré d'hydratation de la partie hydrophile. La figure 11 montre le point de trouble $T=f(C)$.

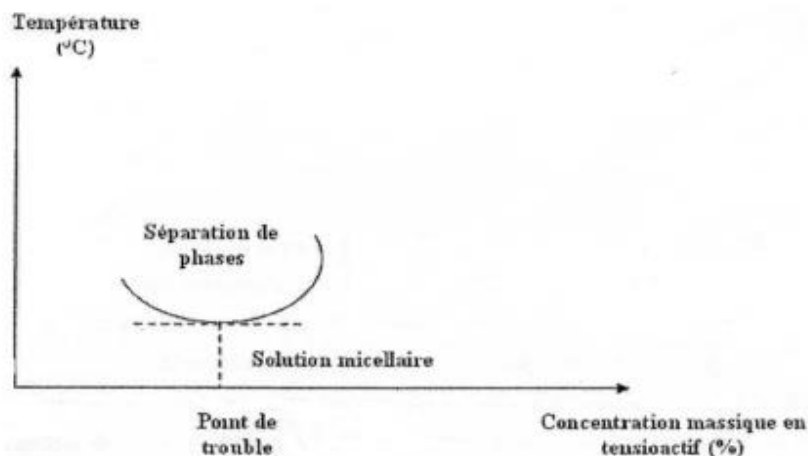


Figure 11 : Diagramme $T=f(C)$.

I.4. Domaine d'application des tensioactifs

Sachant que la consommation annuelle mondiale de tensioactifs représente 12 millions de tonnes en 2009, dont environ 3 millions pour l'Europe, ce qui représente un chiffre d'affaire mondial de 13 milliards d'euros. 75 à 80% de ces composés amphiphiles sont issus de la pétrochimie.

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

I.4.1. Secteur de la détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Parmi ces détergents on cite : les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. Le secteur de lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

I.4.2. Secteur de la cosmétique

On distingue deux grands domaines :

- La cosmétique rincée, tels que les produits d'hygiène lavants, les shampooings, les dentifrices....
- La cosmétique blanche, tels que produits de beauté, les crèmes, laits, maquillages....

I.4.3. Secteur industriel

Les domaines d'applications des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaires et engrais, et également la métallurgie et le textile.

<i>type d'activité</i>	<i>mode d'utilisation des tensioactifs</i>
CUIR	propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
MATIERES PLASTIQUES	dispersion de PVC, caractère antistatique
METALLURGIE	nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
PEINTURES	stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille
TEXTILE	lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traitées
PHYTOSANITAIRE ET ENGRAIS	maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

Tableau 3 : Exemple d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.