

Introduction :

Les progrès effectués dans le domaine de la recherche depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle ont permis un développement important de la chimie organique. Utilisée pour la fabrication de produits plastiques, caoutchouteux, médicaments, détergents, produits de beauté, elle est aujourd'hui indispensable à notre vie quotidienne.

La chimie organique peut être définie comme la chimie qui s'intéresse aux molécules possédant un squelette dit "carboné", organisé autour d'une chaîne d'atomes de carbone. Elle s'intéresse principalement à leurs structures, leurs propriétés, leurs compositions et aux mécanismes de leur formation.

Lors de ce chapitre, nous avons pu découvrir un aspect de la chimie organique qui est la formulation. La formulation "recouvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier des charges préétabli". Il s'agit d'une notion très large, puisqu'elle est utilisée par de nombreuses entreprises, qui fabriquent des produits intermédiaires, ou bien finis.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux tensioactifs -aussi connus sous le nom d'agent de surface, ou "surfactant" en anglais, et très utilisés dans le domaine de la formulation. Présents dans de nombreux produits de notre vie quotidienne : savons, shampoings, liquide vaisselle, détergents, les tensioactifs sont des molécules dites amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent un pôle hydrophile (affinité pour l'eau) et un pôle hydrophobe, plus particulièrement lipophile (affinité pour les lipides).

Cette propriété explique les nombreuses fonctions d'un tensioactif. En effet, ces molécules permettent la diminution de la tension superficielle entre deux surfaces. Leur faculté à s'organiser sous forme de micelles dans l'eau explique également l'importance de leur utilisation dans le domaine de la formulation (des savons, par exemple).

### **I. Les tensioactifs et la formulation**

La formulation "recouvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et à la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier des charges préétabli". Néanmoins, cette notion reste très large puisqu'elle concerne toutes les industries qui produisent des produits intermédiaires ou bien finis avec des matières premières. La formulation touche donc toutes les entreprises qui transforment de la matière. Les principales industries touchées par la formulation sont les industries de la pharmacie et de la parachimie, l'industrie agro-alimentaire, l'industrie des matériaux et l'industrie du textile.

Les entreprises se trouvant dans le domaine de la chimie sont très concernées par la formulation puisqu'elles sont amenées à mélanger diverses matières premières, d'origines synthétiques ou naturelles, afin de créer un produit fini.

Il existe deux types de matières premières dans la formulation :

- les matières actives : celles-ci remplissent la fonction principale recherchée
- les auxiliaires de formulation : ils permettent de remplir les fonctions secondaires telles que prolonger la durée de vie du produit ou faciliter sa préparation.

## CHAPITRE II : Caractérisation des surfactants

Détaillons un peu plus l'origine de ces différentes matières premières :

### - les matières actives :

Ce sont les constituants les plus importants de la formule, puisqu'ils remplissent la fonction d'usage recherchée. Par exemple, pour un médicament, la matière active correspond au principe actif de celui-ci.

On peut trouver plusieurs matières actives pour un même produit, même si pour les médicaments, elles se limitent à une ou deux. De plus, certaines matières premières peuvent être utilisées comme matières actives dans certaines spécialités, et comme auxiliaires dans d'autres. Par exemple, les solvants organiques sont des auxiliaires de formulation dans des produits comme la peinture ou les encres (ils agissent sur la viscosité des produits) mais sont des matières actives dans les décapants ou les dégraissants.

Les tensioactifs appartiennent à cette catégorie, et sont très utilisés comme matières actives dans les lessives, détergents, savons ou produits capillaires. On qualifie les tensioactifs de molécules actives, puisque dans un liquide vaisselle par exemple, sans aucun agent de surface, l'eau formerait des gouttelettes sur une assiette grasse, alors que la présence du tensioactif permet à l'eau de s'étaler sur l'assiette et de former une mousse.

### - les auxiliaires de formulation :

On lui ajoute donc un certain nombre d'auxiliaires de formulation pour le rendre utilisable et qu'il remplisse un certain nombre de fonctions d'usage : améliorer la texture, l'odeur, lubrifier, etc... Il peut s'agir des activateurs ou modérateurs, d'additifs sensoriels ou modificateurs d'aspect, des additifs de procédés (diluants par exemple) ou encore des stabilisants.

Le travail du formateur correspond donc à mettre les matières actives sous une forme adaptée aux conditions d'utilisation du produit. Néanmoins, tout au long du processus de production, il est nécessaire d'effectuer des tests sur ce produit.

Les premières mesures effectuées doivent permettre de connaître les caractéristiques et les spécifications du produit, que ce soit dans le domaine physique (granulométrie, viscosité, propriétés optiques), chimique (conformité de la pureté et des proportions des ingrédients) ou biologique (dosage des micro-organismes). Ces tests sont faits durant la phase de production. S'en suivent alors des tests de stockage, d'application et de dégradation du produit, pour vérifier que le produit soit conforme à l'utilisation :

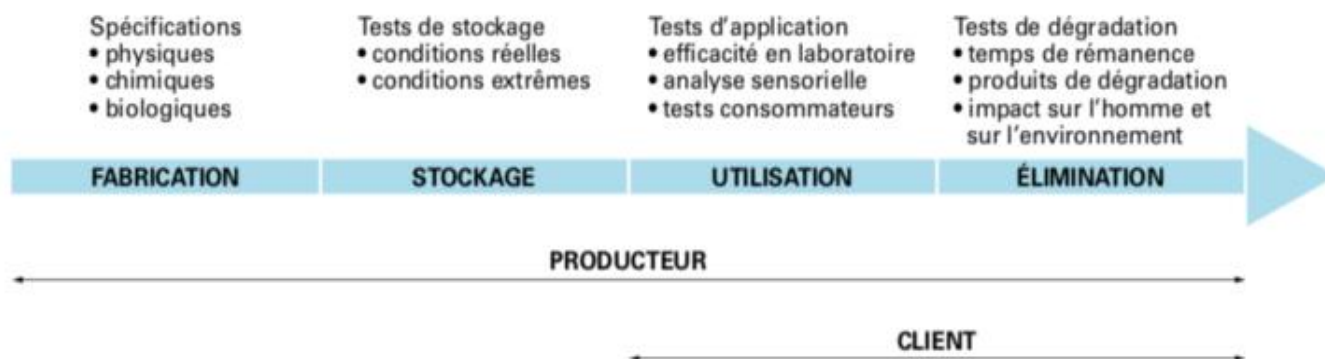


FIGURE 1 : GRAPHIQUE DES DIFFÉRENTS TESTS À RÉALISER

À la suite de ces tests, il est possible pour le formulateur d'améliorer sa formule ou bien de réaliser la formulation du produit à l'aide d'une nouvelle base. Il est également possible d'adapter la formule. Par exemple, si un des composants à utiliser dans la formulation du produit n'existe plus, il est alors nécessaire d'en chercher un autre, qui va remplir les mêmes fonctions.

Ainsi, les tensioactifs sont des composés très utilisés dans la formulation. En effet, ils permettent la coexistence dans un même milieu entre des substances ayant des caractères de solubilité différents. Ils forment des sortes de réservoirs sous forme de micelles qui permettent de disperser dans des milieux organiques des substances hydrosolubles, ou encore disperser de l'eau dans des produits liposolubles.

## II. Synthèse d'un tensioactif

### A. Les voies de synthèses

Dans cette partie, nous allons étudier les différentes voies de synthèses qui existent pour synthétiser un tensioactif.

Certaines voies de synthèse étaient inaccessibles. En effet, adapter une voie de synthèse de l'échelle de l'industrie à l'échelle du laboratoire peut se révéler difficile : manque de matériel, produits nécessaires non disponibles car trop coûteux, trop dangereux ou trop polluants.

#### 1. Dérivés de produits de synthèse

Les tensioactifs peuvent être d'origine synthétique et provenir de matières basiques telles que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines.

Pour obtenir la chaîne carbonée, il existe principalement trois procédés. Deux sont réalisés à partir d'éthylène, de propylène ou de benzène: SHOP (Shell Higher Olefins Process) et Ziegler. Grâce à ces procédés, nous obtenons majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne, c'est-à-dire comportant entre 12 et 14 atomes de carbone. Pour transformer cet alcool gras en tensioactif, il est nécessaire d'ajouter un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou oxyde d'éthylène. Les tensioactifs ainsi obtenus seront des alcools éthoxylés ou encore sulfatés.

Le troisième procédé, nommé OXO, s'effectue à partir des paraffines et permet de synthétiser des alkylbenzènes sulfonates, tensioactifs les plus utilisés.

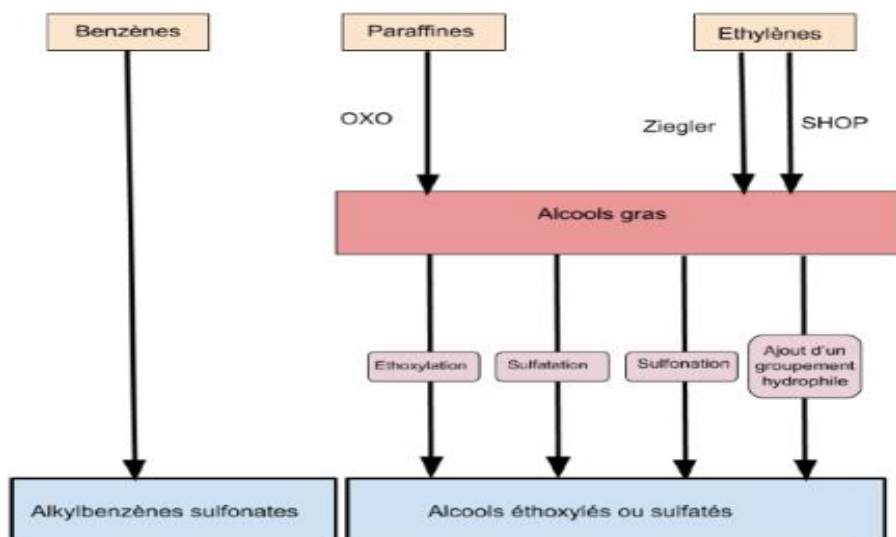


FIGURE 2 : VOIES DE SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS SYNTHÉTIQUES

### 2. Agro-tensioactifs

#### *a) Généralités*

Comme nous l'avons vu précédemment, un tensioactif possède une partie hydrophile et une partie lipophile-hydrophobe. Un agro-tensioactif est un tensioactif dont l'une des deux parties est d'origine végétale. Il peut s'agir de céréales, de colza ou même de la betterave à sucre. Les agro-tensioactifs sont principalement utilisés dans les détergents, les savons et les cosmétiques (et parfois même l'alimentation).

Ces tensioactifs sont de plus en plus populaires, dû au fait qu'ils ne sont pas toxiques. Ils peuvent donc être issus de nombreux végétaux :

- le groupement hydrophile peut être issu de co-produits de l'industrie tels que l'amidon, les sucres ou même le glycérol ;
- le groupement hydrophobe quant à lui est principalement issu des huiles (huile de palme, huile de coprah,...).

Ainsi, la production d'agro-tensioactifs peut se faire principalement à partir d'alcools gras, d'acides gras, d'amines grasses ou bien d'esters méthyliques d'acide gras qui sont issus des végétaux selon différentes voies de synthèse. On peut donc produire une variété importante d'agro-tensioactifs.

Dans le cadre du projet, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux voies de synthèse des tensioactifs sucro-esters et esters de glycérols. Nous pensions en effet pouvoir reproduire une de ces synthèses.

#### *b) Dérivés des sucres*

Les tensioactifs dérivés des sucres sont appelés les sucroesters. On peut définir un sucroester comme l'ester d'un acide gras et un sucre, généralement le saccharose. Ils sont d'origine végétale et proviennent d'un intermédiaire appelé les acides gras. Ceux-ci subissent une estérification pour produire des esters de sucres, ainsi que des esters de glycérol. Les sucroesters sont obtenus par réaction d'un acide sur les hydroxyles libres des produits de déshydratation du sorbitol (sucre). Ils sont très peu toxiques, ce pourquoi ils nous intéressaient.

Il existe différentes voies de synthèse pour les sucro-esters.

### 3. Dérivés des huiles

De nombreux tensioactifs sont des dérivés d'huiles. La figure ci-dessous récapitule les différentes voies de synthèse utilisées pour synthétiser ces tensioactifs.

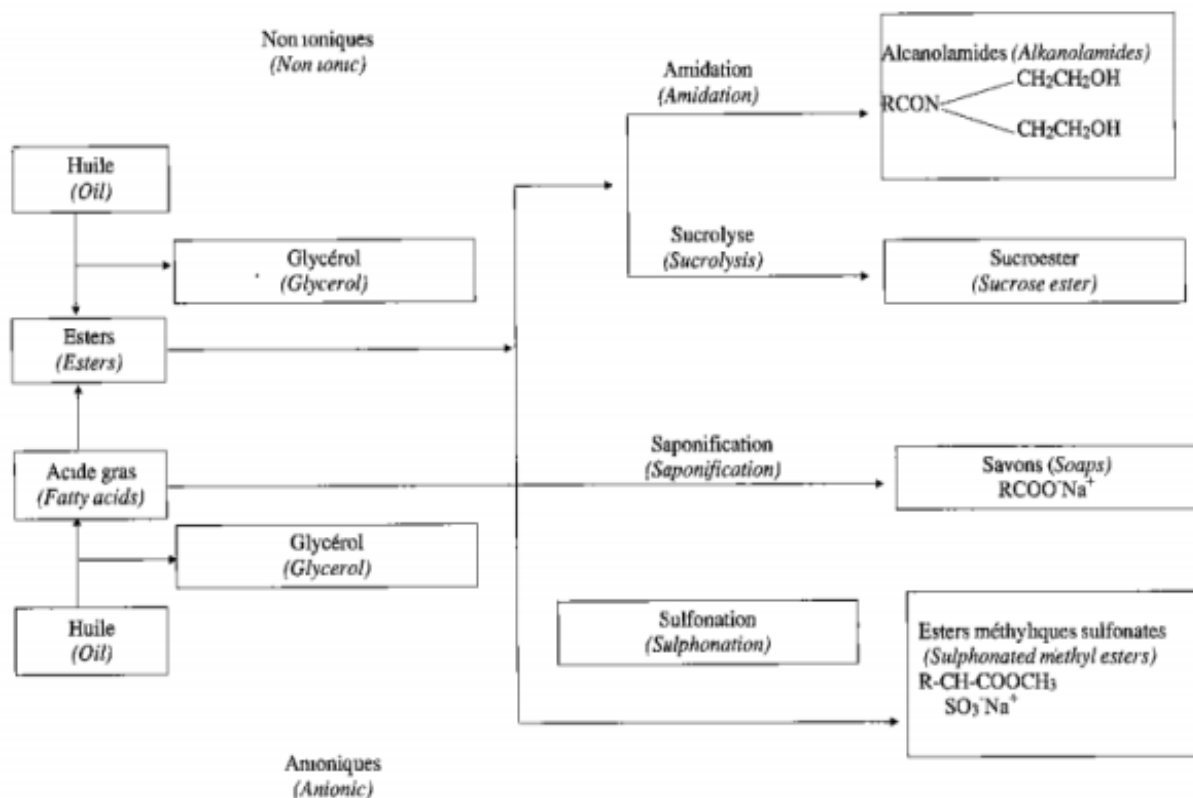


FIGURE 3 : DIFFÉRENTES VOIES DE SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS À BASE D’HUILE

Les huiles utilisées dans la synthèse de tensioactifs peuvent être d’origines végétales, animales ou minérales. Elles sont constituées à 98% de triglycérides, qui sont des triesters d’acides gras, et de glycérol.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la synthèse du Lauryl Sulfate de Sodium, tensioactif très populaire et très utilisé aujourd’hui, en espérant pouvoir le synthétiser, puis l’identifier. Nous avons également réalisé une synthèse d’un savon, qui contient un mélange de tensioactifs dérivés d’huile (dans notre cas, l’huile d’olive).

a) Le SLS

Nous nous intéresserons plus particulièrement au Lauryl Sulfate de Sodium (SLS), encore appelé le dodécylsulfate de sodium (SDS), qui est un tensioactif anionique sulfaté composé de 12 atomes de carbone rattachée à une tête chargée négativement. La synthèse du dodécylsulfate de sodium fait intervenir l’acide et l’alcool laurique. L’acide laurique est un acide gras que l’on retrouve principalement dans l’huile de coprah.

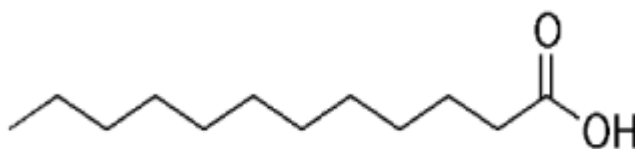


FIGURE 4 : STRUCTURE DE L’ACIDE LAURIQUE

## CHAPITRE II : Caractérisation des surfactants

Suite à la réduction de l'acide laurique, nous obtenons un alcool gras : l'alcool laurique, aussi appelé dodécan-1-ol. La réduction consiste à transformer l'acide carboxylique en alcool.

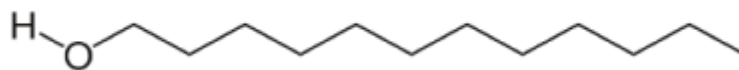


FIGURE 5 : STRUCTURE DE L'ALCOOL LAURIQUE

Ensuite, deux options se présentent. Un groupe sulfonate ou sulfate est ajouté à l'alcool laurique par une réaction de sulfatation ou sulfonation ce qui permet la synthèse du dodécylsulfate de sodium (SDS).

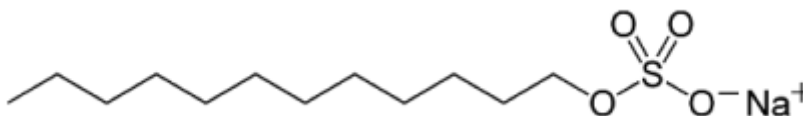


FIGURE 6 : STRUCTURE DU DODÉCYLSULFATE DE SODIUM

### b) Les savons (principe de la saponification)

Un savon est réalisé à partir d'un corps gras tel que les huiles végétales par exemple. Les corps gras sont essentiellement constitués de triglycérides ; qui sont des triesters provenant d'une estérification entre du propane 1,2,3-triol (glycérol) et des acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée).

La saponification est la réaction permettant la fabrication du savon. C'est une réaction d'hydrolyse d'un ester en milieu basique, elle est totale, rapide et a lieu à chaud. On introduit un ester d'un corps gras avec un excès d'ions hydroxyde (OH<sup>-</sup>) :

- le corps gras peut être de différentes natures ;
- les ions hydroxydes proviennent d'une solution de soude ou de potasse.

On obtient alors la réaction suivante : *Huile ou graisse + soude ou potasse → savon + glycérol.*

La saponification consiste en une hydrolyse au cours de laquelle un mélange de corps gras est hydrolysé avec une base.

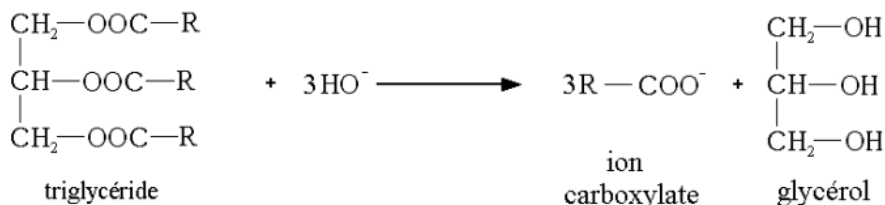


FIGURE 7 : SAPONIFICATION DES CORPS GRAS

La présence d'éthanol permet d'accélérer la saponification car l'huile est plus soluble dans l'éthanol que dans l'eau et favorise ainsi le contact entre la soude et le corps gras. La réaction de saponification est totale et n'a lieu que dans le sens direct. En effet, l'estérification n'est pas possible à partir des ions carboxylates et de l'alcool (l'éthanol).

## **CHAPITRE II : Caractérisation des surfactants**

Une fois la saponification effectuée, l'étape suivante est le relargage. Le relargage est une étape essentielle qui consiste à verser le mélange obtenu par saponification dans une solution saturée en sel, afin de mieux séparer la phase organique de la phase aqueuse.

En effet, lorsqu'une substance est en solution (ici notre savon), chaque molécule est entourée par des molécules de solvant qui l'empêchent de se regrouper avec ses congénères et donc de former un solide. Si on introduit dans une solution une autre substance (ici du sel) qui est plus soluble que la première, celle-ci va monopoliser les molécules de solvant, et ainsi permettre de séparer la première substance du solvant. C'est pour cela que notre savon précipite en se séparant de la phase aqueuse.

Le savon correspond à la phase organique, qui est récupérable grâce à une simple filtration (filtration sur Büchner). Enfin, on laissera le savon sécher à l'air libre.

### **III. Caractérisation des tensioactifs**

Afin de caractériser au mieux les tensioactifs, de part leur CMC ou leur tension superficielle, on peut opter pour trois expériences différentes :

- mesurer la CMC d'un tensioactif par conductimétrie ;
- mesurer la CMC par la méthode de l'anneau de Du Noüy ;
- mesurer la CMC grâce à la méthode de la goutte pendante.

#### **Mesure de la CMC d'un tensioactif par conductimétrie**

Le principe est simple : en dessous de la CMC, les tensioactifs introduits dans une solution n'en contenant pas, ou peu au départ, se dispersent dans la solution ou vont se placer à la surface. Ces surfactants sont alors considérés comme des ions libres et la conductivité augmente. La CMC est atteinte lorsque toute la place à la surface de la solution est occupée par des surfactants. Les nouveaux surfactants alors introduits dans la solution se retrouvent obligés de former des micelles pour diminuer les interactions entre les parties lipophiles et l'eau, ils ne sont alors plus considérés comme des ions libres et la conductivité continuera d'augmenter mais de façon moins rapide (une partie des tensioactifs introduits restera tout de même libre dans la solution).

Comme tensioactif, nous avons choisi d'utiliser le SDS (dodécylsulfate de sodium) décrit précédemment, beaucoup utilisé dans les dentifrices, la mousse à raser ou encore les shampooings, dû à sa capacité de créer de la mousse assez facilement. Il a d'ailleurs fallu faire attention à cette propriété lors de la manipulation.

Cette manipulation consiste donc à mesurer la conductivité d'une solution pour différentes concentrations de ce tensioactif. Pour cela, nous avons réalisé le même montage que lors d'un dosage par titrage en plaçant dans notre burette le SDS, et dans le bécher de l'eau distillée désionisée. Nous allons ensuite introduit mL par mL la solution contenant le SDS dans le bécher, en mesurant à chaque fois la conductivité de cette solution (celle présente dans le bécher).

#### **Mesure de la tension superficielle grâce à la méthode de l'anneau Du Noüy**

Par la suite, nous avons réalisé la méthode de l'anneau de Du Noüy afin de calculer de nouveau la CMC d'un tensioactif. Cette méthode peut aussi être utilisée pour mesurer leur tension superficielle.

## CHAPITRE II : Caractérisation des surfactants

Le tensiomètre Du Noüy est un instrument de précision utilisé pour mesurer les tensions superficielles des liquides. Il est basé sur la méthode de l'arrachement au moyen d'un anneau, ce qui permet de faire des mesures en 15 à 20 secondes (les mesures sont obtenues par lecture directe). Cette méthode est la seule donnant des résultats satisfaisants pour les suspensions colloïdales (solutions liquides qui contiennent un corps dispersé formé de particules de très petits diamètres appelées micelles, 2 à 200 nm, représentant de rapides changements de tension superficielle). De plus, elle est rapide et ne nécessite aucun calcul.

Nous réalisons un bilan des forces sur l'anneau de Du Noüy afin de calculer la tension superficielle. Ainsi, nous remarquons que la force  $F$  nécessaire pour arracher l'anneau est égale au poids  $P$  de l'anneau auquel on ajoute la force  $f$  de tension superficielle en appliquant le Principe Fondamental de la Statique (PFS) :  $F = P+f$ .

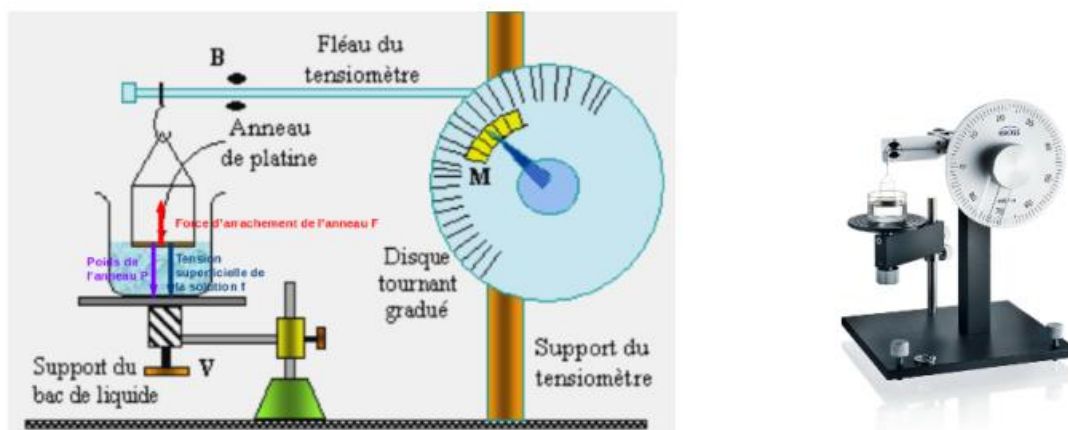


FIGURE 8 : SCHÉMA ET PHOTOGRAPHIE DU TENSIONNÈTRE DE DU NOÜY

### Mesure de la Concentration Micellaire Critique par la méthode de la goutte pendante

La troisième méthode pour calculer la CMC d'un tensioactif se trouve être la méthode de la goutte pendante. Cette méthode consiste à mesurer la masse maximale d'une goutte suspendue au bout d'une burette. C'est la force de tension de surface ( $2\pi r\gamma$  avec  $r$  le rayon de la goutte) qui retient une goutte au bout d'une burette. À cette force s'oppose la force gravitationnelle, c'est-à-dire le poids de la goutte ( $mg$ ). Lorsque la force gravitationnelle est plus importante que la force de tension de surface, la goutte tombe. On a donc, au moment où la goutte commence à tomber :  $mg = 2\pi r\gamma$ . La masse de la goutte qui se détache de la burette dépend donc de la tension de surface et donc de la concentration en tensioactif. Plus la tension de surface est élevée, plus la goutte formée sera grosse avant qu'elle ne tombe. La mesure de la masse d'une goutte permet donc de déterminer la CMC (et également la tension superficielle) du tensioactif.

Il faut savoir qu'en dessous de la CMC, la masse des gouttes diminue quand la concentration s'approche de la CMC. En effet, les tensioactifs se placent à la surface de la goutte et la tension superficielle diminue donc. Au-dessus de la CMC, la masse des gouttes reste constante car il n'y a plus de places à la surface des gouttes pour les tensioactifs qui forment alors des micelles, ce qui n'influe pas sur la tension superficielle.

Afin de mesurer la masse d'une goutte, il suffit de mesurer la masse d'un bécher vide et propre puis d'y verser 30 gouttes de la solution à tester à l'aide d'une burette. Nous mesurons ensuite la masse du bécher rempli de gouttes. Puis nous calculons la différence entre la masse du bécher rempli et la masse du bécher vide pour finalement diviser le résultat par le nombre de gouttes, ce qui nous donnera la masse d'une goutte.



### La balance HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) :

La HLB est une méthode, proposée en 1949 par Griffin, qui permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule de tensioactif, équilibre lié à la solubilité dans l'eau. L'échelle varie de 0 à 20 (bornes exclues sinon les molécules ne sont plus des tensioactifs) : plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande.

D'après la méthode de Davies :

$$HLB = \sum HLB_{groupes\ hydrophiles} - \sum HLB_{groupes\ hydrophobes} + 7.$$

Il existe des tables de HLB pour différents groupes classiques. Si on obtient une HLB comprise entre 1 et 6, on a typiquement affaire à un tensioactif hydrophobe qui donnera préférentiellement des émulsions inverses (de type eau dans l'huile, E/H). Pour une HLB supérieure à 10, il aura clairement un caractère hydrophile et donnera surtout des émulsions directes (H/E).

### Propriétés :

Le principal avantage de la HLB est son additivité, très utile lorsque deux tensioactifs doivent être utilisés en mélange pour obtenir une formulation stable. En effet, il existe une HLB requise par la phase hydrophobe pour une stabilité optimale, par exemple l'huile de paraffine nécessite une HLB de 11 ; s'il n'existe pas de tensioactif adéquat ayant cette valeur de HLB, il suffit de mélanger deux tensioactifs de manière que la HLB du mélange soit à la valeur requise. En revanche la HLB ne permet pas de tenir compte de l'ensemble des paramètres du système (température, proportion et nature de l'huile...).

### Classification des tensioactifs en fonction de leur HLB :

HLB 0 à 3 = antimousse

HLB 4 à 6 = émulsion eau dans huile

HLB 7 à 9 = mouillant

HLB 8 à 20 = émulsion huile dans eau

HLB 13 à 15 = détergents

HLB 10 à 20 = solubilisant

Tous les émulsifiants, graisses et huiles ont une HLB.