

## CHAPITRE III

### La parachimie

**Objectifs: - Donnez des détails sur les produits du domaine de la parachimie**

- **Matières premières,**
- **Voies d'obtention.**

### III. Parachimie

La **parachimie** ou **chimie de formulation** est un secteur industriel qui conditionne (ou « formule ») des produits issus de l'industrie chimique sous une forme utilisable par le consommateur final ou par une industrie spécifique.

Les produits ainsi élaborés sont fonctionnels. Il existe une très grande variété de produits fabriqués par la parachimie, ce qui en fait un secteur très hétérogène. Tandis que certains produits parachimiques sont directement conditionnés pour l'utilisation finale et ne seront plus transformés ( produits phytosanitaires, peintures décoratives, explosifs et colles), d'autres (huiles essentielles, encres d'imprimerie, additifs pour ciments ou bétons, huiles de lubrification, etc.)s'intègrent dans la fabrication en aval d'industries très diverses : agroalimentaire, emballage, etc. Le secteur de la parachimie regroupe les industries qui fabriquent huit catégories de produits :

- produits agrochimiques ;
- peintures, vernis et encres ;
- produits explosifs ;
- colles et gélatines ;
- huiles essentielles ;
- produits chimiques pour la photographie ;
- supports de données ;
- produits chimiques à usage industriel.

La fabrication de médicaments est une activité qui correspond à la définition de la parachimie, mais elle est en fait englobée dans l'industrie pharmaceutique.

#### III.1. Matières colorantes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les

pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat. Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns, les Égyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge).

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Des études ont montré que plusieurs colorants **azoïques** sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels.

Le traitement biologique constitue une alternative fiable; en effet, plusieurs microorganismes sont capables de transformer les colorants azoïques en sous-produits incolores. Les bactéries dégradent les colorants azoïques en deux étapes : un clivage de liaison azo, par l'intermédiaire de l'azoréductase, suivi d'une oxydation des amines aromatiques formées lors de la première étape. L'azoréduction constitue alors une étape clé du traitement des effluents chargés de ces colorants.

### **III.1. Origine des colorants.**

Les colorants sont présents chez différentes espèces végétales et animales, il est donc possible de les isoler en employant les méthodes d'extraction usuelles (en particulier l'extraction par solvant). La plupart des colorants organiques étant naturels on peut aussi les obtenir par synthèse chimique et cette dernière méthode permet aussi de produire des colorants artificiel (inexistant dans la nature).

**Facteurs influençant les colorants.** Ils peuvent être d'origine naturelle (animale, végétale ou minérale) dans ce cas il est nécessaire de faire appel aux méthodes de séparations (extraction

par solvant, distillation, chromatographie etc.) pour les extraire. Il est aussi souvent possible de les produire par synthèse chimique. Les colorants sont présents dans l'alimentation et en particulier dans les boissons et les bonbons. Ils sont aussi utilisés pour teindre les vêtements et sont le constituant principal des encres.

- **Influence du pH.** Certains colorants sont composés d'espèces chimiques sensibles au pH et possèdent une forme acide dont la couleur est différente de celle de leur forme basique (comme les anthocyanes par exemple) Dans ce cas leur couleur dépend du pH de la solution dans laquelle ils sont dissous et ils peuvent être utilisés comme indicateur coloré de pH.
- **Influence du solvant.** La couleur d'un colorant peut aussi dépendre du solvant dans lequel il est dissous. Par exemple le diiode colore une solution aqueuse en jaune-orangé mais si le solvant utilisé est du cyclohexène il donne une coloration violette.
- **Influence de la température.** Il arrive également que certains colorants soient sensibles à la température et que suite à un chauffage ils adoptent une nouvelle forme chimique de couleur différente.
- **Influence de la concentration.** La concentration de colorant dissout dans un solvant n'a pas d'influence sur la couleur de la solution mais sur sa teinte. D'une manière générale plus la concentration est élevée et plus la teinte est foncée. En dessous d'une certaine valeur limite (qui dépend du solvant et du colorant) la couleur n'est plus perceptible.

**Colorants organiques.** Les espèces chimiques organiques peuvent être des colorants à condition d'absorber une partie des lumières colorées du spectre visible. Une telle absorption est rendue possible grâce à des groupements dits "chromophores" constitués d'une série d'au minimum sept doubles liaisons conjuguées.

En général les espèces chimiques choisies pour être utilisées comme colorant ont un fort pouvoir de coloration, la concentration nécessaire pour obtenir une teinte considérée comme acceptable est assez basse et il est possible de les utiliser en quantité assez faible pour ne pas modifier de manière significative les autres propriétés physico-chimiques du milieu où elles sont introduites.

### III.2. Les pigments.

Tout comme un colorant, un pigment modifie la couleur du milieu qui le reçoit mais à la différence de ce dernier il se présente sous forme de poudre insoluble. Il est donc nécessaire de choisir un milieu qui puisse maintenir les pigments sans qu'il y ait décantation: un tel

milieu est appelé un **”liant”** et peut par exemple être constitué **d’huile**. Les pigments peuvent être d’origine **organique** (végétale ou animale) mais sont le plus souvent de nature **minérale**. On peut retrouver des pigments dans des produits cosmétiques même s’ils sont surtout présents dans les peintures.

- **Les groupes chromophores.** Exemple.  $[-C=N-]$   $[-N=N-]$   $[-C=C-C=O-]$
- **Les groupes auxochromes** Ces groupes caractéristiques, attachés à un groupe chromophore, décalent la perception de la couleur: ils déplacent le maximum d’absorption, ce qui engendre une modification ou une apparition de couleur.

Exemple de groupes caractéristiques auxochromes :

- Groupe hydroxyde OH
- Groupe amine NH<sub>2</sub>
- Groupe halogène: le Chlore (Cl), ou le Brome (Br) notamment.

### **Types de pigments.**

**-Pigments biologiques.** Le terme pigment désigne les substances qui communiquent une coloration plus ou moins sombre à la peau, principalement les mélanines. Le terme recouvre plus généralement toutes les substances synthétisées par des organismes vivants qui leur donnent une couleur. Les pigments sont, généralement, des poudres (de quelques dizaines de nanomètres pour les noirs de carbone à plusieurs dizaines de microns pour les plus grosses comme le rouge de cadmium). La nature du liant peut aussi dans certains cas transformer radicalement leur apparence, à cause des phénomènes de réfraction.

**Exemple. Le smalt :** le pigment bleu, le smalt, un verre teint en bleu par le cobalt, ne doit pas être broyé trop finement pour obtenir un bleu intense ; il donne des couleurs plus vives à l’eau qu’à l’huile. Le pigment est extrait de diverses parties constitutives de la plante : les feuilles (guède, chlorophylle, anthocyanes), les racines (garance) ou l’écorce (quercitron).

Parmi les plantes tinctoriales les plus connues figurent:

- l’indigotier d’où on tire l’indigo ;
- la guède ou *pastel des teinturiers* pour la production du bleu pastel ;
- la garance, pour la laque rouge de garance ;
- le safran tiré du *Crocus sativus* ;
- la gaude pour la laque jaune de gaude (ou des verts en association avec le bleu de guède) ;

- le nerprun des teinturiers, dont on tire des jaunes ou des bruns dits *stil de grain* ;
- l'orseille un lichen dont on obtient plusieurs teintes;
- le cachou qui sert pour la couleur kaki et pour la teinture brun-rouge des voiles des navires.
- le campêche, dont est extraite l'hématoxyline, un colorant qui peut prendre plusieurs teintes différentes selon le pH.

**-Pigments d'origine naturelle (Minéraux).** Ce sont les terres, ocres, lapis-lazuli, cinabre, oxydes de fer et de cuivre naturels, connus pour certains depuis la Préhistoire. La préparation des pigments minéraux naturels consiste uniquement en un broyage. Traditionnellement il s'est fait au mortier et au pilon. Les poudres étaient moulées entochisques qui étaient avant emploi broyées à la molette.

Les pigments de synthèse obtenus en chimie minérale sont issus de sulfures et oxydes métalliques, de fer, plomb, cadmium, chrome, cobalt, mercure ou titane. Certains pigments minéraux synthétiques sont connus depuis l'Antiquité (bleu égyptien, vermillon).

**-Les pigments végétaux.** Ils contiennent en général plusieurs colorants, mélangés. L'indigotier et la guède contiennent l'un et l'autre de l'indigotine ; mais la guède contient en plus des flavonoïdes, qui rapprochent du bleu-vert le pigment qu'on en tire, tandis que l'indigo contient un isomère de l'indigotine donnant une couleur rouge, et le pigment fabriqué à partir de la plante tire en général vers le bleu-violet.

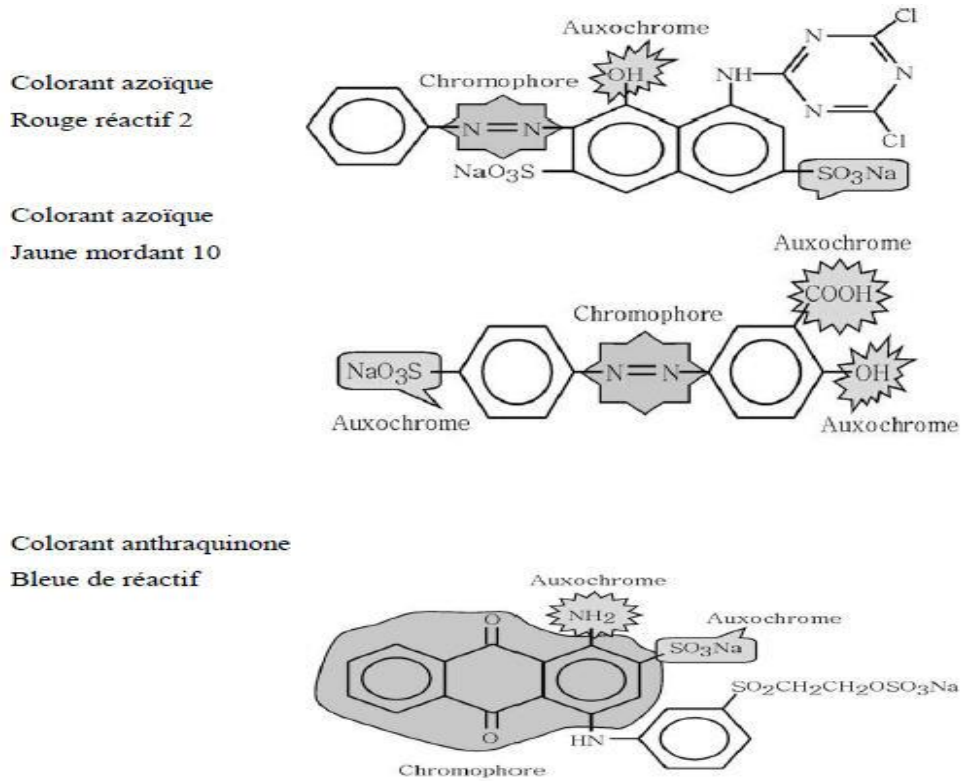
**-Pigments d'origine animale.**

- la cochenille *Kermes vermilio* pour des rouges carmin, écarlates ou cramoisis ;
- la cochenille *Dactylopius coccus*, également pour des carmin ;
- le murex pour la pourpre qui colorait dans l'Antiquité l'ourlet de la toge des sénateurs et le vêtement des empereurs à Rome ;
- le sépia ou encre de seiche.

**-Pigments synthétiques.** Le bleu Guimet reproduit l'outremer extrait du lapis-lazuli ; l'alizarine remplace la garance ; l'indanthrone l'indigo. D'autres pigments de synthèse n'existent pas dans la nature, comme la fuchsine, la mauvéine, les pigments azoïques,

les quinacridones, et de nombreux autres. La fabrication de pigments et autres matières colorantes est un secteur important de l'industrie chimique.

**-Pigments organiques.** La chimie organique fournit les pigments les plus utilisés aujourd'hui : pérylènes, quinacridones, phtalocyanines, azoïques.



### Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

#### III.3. Colles.

Une colle, ou glu, est un produit de consistance liquide, gélatineuse ou pâteuse servant à lier des pièces entre elles par contact. Ces pièces peuvent être de même nature ou de natures différentes. Le brai végétal est la plus ancienne colle utilisée par l'humanité. Il a été extrait de l'écorce de bouleau. C'est une sorte de colle végétale pour emmancher leurs outils (têtes de hache, de lance). Ce « goudron » obtenu à partir d'écorce de bouleau peut être obtenu par plusieurs méthodes sans qu'il soit nécessaire d'utiliser de pots en céramique ou de contrôler précisément la température. ( colle d'os, colle de peau, colle de peau de lapin).

#### Types de colles.

**a) Colles d'origine végétale .** A base de gui, de sève de résineux, d'écorce de houx, d'huile de lin cuite, d'amidon (à la base des colles blanches utilisées par des enfants, sans danger, lavables et comestibles).

**b) Colles d'origine animale .** Obtenues par cuisson de matières riches en collagène : colle de peau de lapin, colle d'os, colle de nerf, colle de tendons, colle de poisson, etc. Un ébéniste pourra mélanger diverses colles pour obtenir un produit sur mesure. Ce sont des colles réversibles (décollage possible dans certaines conditions sans dégradation des matériaux).

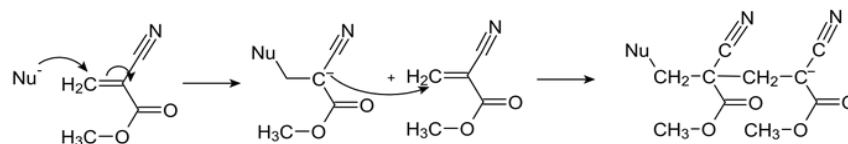
**c) Colles de synthèse.** Ce sont les colles modernes : colle vinylique, acrylique, aliphatique, cyanoacrylate, polyuréthane, époxyde, néoprène, colle thermofusible, silicone.

**d) Les colles de synthèse.** Les colles de synthèse regroupent les colles dites "modernes", on les trouve principalement dans les tubes du commerce. Il existe différents types de colle de synthèse, dont en voici quelques exemples :

- Les polyurethanes
- Les époxys
- Les cyanoacrylates
- Les acrylates
- Les vinyliques
- Les hotmelts (colles thermofusibles)

**Types de colles. Exemples.** les cyanoacrylates, les époxys et les polyuréthanes.

**-Les colles cyanoacrylates.** La colle cyanoacrylate, appelée également glue, est une colle puissante et rapide. Elle est plutôt utilisée pour coller des petites surfaces. Elle est capable de coller la plupart des matériaux. C'est l'une des colles les plus utilisées pour les travaux de précision. Mais attention, elle est légèrement toxique et irritante. Sous leur forme liquide, les cyanoacrylates sont sous forme de monomère. Pour une meilleure utilisation, les colles cyanoacrylates sont mélangées à des ingrédients pour rendre la colle plus visqueuse. Cette fluidité la rend très efficace car elle pénètre facilement dans les aspérités du matériau à coller. Au contact de l'humidité de l'air, des molécules d'eau, les cyanoacrylates se polymérisent très rapidement selon le schéma ci dessus qui montre la polymerization du 2-Cyanoacrylate de méthyle. Les polymères forment ainsi un réseau solide entre les deux matériaux.



#### **Polymérisation du 2-Cyanoacrylate de méthyl.**

**-Les colles époxys.** Les colles à base d'époxydes (appelé "époxy" par abus de langage) sont essentiellement utilisées pour coller des métaux par exemple pour la fabrication de containers car elles sont très résistantes (jusqu'à 40 MPa). Mais elles sont aussi capables de coller de nombreux autres matériaux.

**-les polyuréthanes.** Il existe deux types de colles à base de polyuréthane : les mono ou bi-composants.

**a) Les mono-composants.** Elle est utilisée pour coller des matériaux poreux comme le bois, la mousse polystyrène ... et de plastiques ou de métaux comme l'aluminium. Elle est composée d'isocyanates contenant des prépolymères qui vont se polymériser également sous l'influence de l'humidité ambiante, des molécules d'eau.

**b) Les bi-composants.** Elle est utilisée pour des collages de larges surfaces comme pour les véhicules, les éléments de façade, la construction navale ... Elle est composée d'un composant polyol, une résine et d'un composant isocyanate, un durcisseur. Ces deux substances doivent être mélangées selon un ratio bien défini pour que le collage soit efficace. Elles forment un réseau de polymères résistants.

Les colles à base de polyuréthanes sont très résistantes à l'humidité et à la chaleur et sont donc particulièrement adaptées au collage à l'extérieur et permettent le collage de nombreux matériaux. Les colles bi-composants (deux composants) à base d'époxydes sont constituées de monomères époxyde et d'un durcisseur qui, au contact de l'un et l'autre, vont engendrer une réaction de polymérisation et donc donner des polymères qui vont, comme nous l'avons déjà vu, former un réseau solide entre les deux matériaux. La colle Araldite en est un exemple. Cette colle est composée d'une résine époxyde et d'un agent polymérisant, **le 1,4,7,10-tétraazadécane**. Pour qu'elle puisse coller, il est nécessaire de mélanger à parts égales ces deux composants. Ce qui nous donne une résine qui durcit en quelques heures à température ambiante, elle est semi-transparente et très visqueuse.

**Origine des colles:** la colle d'origine végétale, animale, et de synthèse. Seules les colles végétales et animales sont considérées comme des colles naturelles.

**-La colle animale.** La colle naturelle animale est utilisée depuis des milliers d'années. On l'obtient en faisant macérer des matières animales riches en collagène, comme la peau de lapin ou de poisson. Or, le fait de devoir tuer un animal pour l'obtenir peut en rebuter certains.

**-La colle naturelle végétale.** Il est possible de fabriquer de la colle végétale facilement chez soi. Il vous suffit d'un peu de farine, d'eau et de sucre. Versez un verre de farine, deux verres d'eau et deux cuillères à soupe de sucre dans une casserole. Puis, faites chauffer à feu doux en remuant le mélange jusqu'à obtenir une pâte consistante. Cette colle de farine se conservera au moins deux à trois jours. Si la colle de farine est trop épaisse, ajoutez de l'eau. Inversement, si elle est trop liquide, remettez un peu de farine. On peut employer la même technique pour fabriquer de la colle à base de lait, de riz, de blé, de résine d'arbre, etc....

**-Les colles industrielles.** Le collage est une technique d'assemblage largement utilisée dans l'industrie automobile ou ferroviaire entre autres. Les pare-brise, moquette, joint, cache attelage sont des exemples de ce qui peut être collé. Il existe différents types de colles dans



les industries: colle à bois... En moyenne il faut 80 kg de colles dans le montage d'une automobile et près de 700 kg dans le montage de certaines voitures ferroviaires.

Certains types de colles ont été utilisés pour la conservation de la viande et pour la chasse. De la colle contenue dans un sac plastique ou une bouteille, consommée par le nez, est parfois utilisée comme drogue.

**III.4. Explosifs.** Un explosif est défini par un mélange de corps susceptibles lors de leur transformation, de dégager en un temps très court, un grand volume de gaz porté à haute température, ce qui constitue une explosion.

**Classification.** De l'explosion résulte la création d'un front d'onde de pression. La vitesse de ce front d'onde détermine la classification des explosifs. Il existe trois grands groupes d'explosifs:

les explosifs soufflants (régime **de déflagration**) ;

- les explosifs brisants (régime **de détonation**) ;

-les explosifs progressifs se situent entre les soufflants et les brisants.

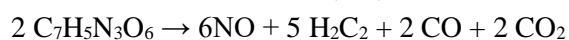
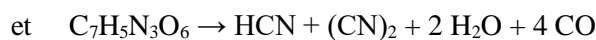
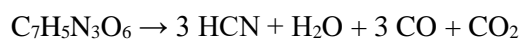
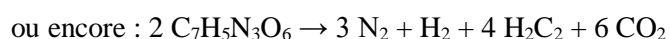
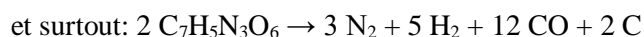
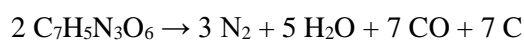
La différence entre les régimes de déflagration et de détonation n'est pas toujours simple. Selon les conditions d'utilisation, un explosif normalement déflagrant peut détoner, et un explosif normalement détonant peut déflagrer.

- Les explosifs soufflants sont conçus pour un régime de déflagration, c'est-à-dire une auto-combustion subsonique (la réaction chimique se propage à la vitesse de 10 à 400 m/s dans l'explosif lui-même).

-Les explosifs progressifs suivent le régime de détonation supersonique (de 2 000 à 3 500 m/s).

-Les explosifs brisants détonent également (de 4 000 à 9 000 m/s). Les explosifs peuvent aussi être utilisés pour la propulsion de projectiles ou fusées sous forme de poudre ou propergol. Le régime est alors la combustion qui doit être très bien maîtrisée (exemple, les deux propulseurs d'appoint à poudre de chaque côté de la fusée Ariane).

Lors de l'explosion, le TNT (trinitrotoluène) peut se décomposer selon différentes réactions



Un mélange est probable des équations.

**III.5. Huiles essentielles.**

On appelle huile essentielle, ou parfois essence végétale (« nature d'une chose »), le liquide concentré et hydrophobe des composés aromatiques (odoriférants) volatils d'une plante. C'est un produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement par la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, ou par un procédé mécanique approprié sans chauffage. L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition.

Il est obtenu par extraction mécanique, entraînement à la vapeur d'eau ou distillation à sec. D'autres extraits végétaux sont obtenus par extraction avec des solvants non aqueux volatils (hexane, éther...). L'extraction sans distillation par de l'alcool, de l'eau liquide ou un mélange des deux, porte différents noms selon les méthodes pratiquées : tisane, macération, décoction, extrait hydro-alcoolique, teinture, etc. Les huiles essentielles sont utilisées dans le cadre de l'aromathérapie.

**Composition chimique.** C'est un mélange de molécules variées, comprenant en particulier des terpènes (hydrocarbures non aromatiques), sont une classe d'hydrocarbures, produits par de nombreuses plantes, en particulier les conifères. Ce sont des composants majeurs de la résine et de l'essence de térébenthine produite à partir de résine.

Les terpènes ne sont pas formés à partir de l'isoprène  $C_5H_8$  bien qu'ils aient pour formule de base des multiples de celle-ci, c'est-à-dire  $(C_5H_8)_n$  : ils sont formés à partir d'isopentényl-pyrophosphate (IPP) qui réagit avec le diméthylallyl-pyrophosphate (DMAPP), géranyl-pyrophosphate (GPP), géranylgéranyl-pyrophosphate (GGPP), etc. En revanche, l'isoprène est facilement obtenu par dégradation des terpènes. On peut considérer l'isoprène comme l'un des éléments de construction préférés de la Nature.) c'est-à-dire dérivés de l'isoprène et non du benzène, et des composés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, ester).

**Classification.** Les huiles essentielles (HE) sont classées usuellement selon la nature chimique des principes actifs majeurs, plus rarement sur le mode d'extraction, ou les effets biologique. On retient huit classes principales (les carbures sesquiterpéniques et terpéniques, les alcools, les esters et alcools, les aldéhydes, les cétones, les phénols, les éthers et les peroxydes), avec les composants importants suivants :

- huiles essentielles riches en carbures terpéniques et sesquiterpéniques (alpha-pinène, camphène), de genévrier (alpha-pinène, camphène, cadinène), de citron (limonène);
- huiles essentielles riches en alcools (linalol), de bois de rose (linalol), de rose (géraniol);
- huiles essentielles mélanges d'esters et d'alcools de lavande (linalol, acétate de linalyle), de menthe (menthol, acétate de menthyle);

-huiles essentielles riches en aldéhydes de cannelle (aldéhyde cinnamique), de citronnelle (citral et citrannal), HE d'eucalyptus citriodora (citronellal) ;

-huiles essentielles riches en cétones de carvi (carvone), de sauge (thuyone), de thuya (thuyone), de camphrier (camphre) ;

-huiles essentielles riches en phénols de thym (thymol), de sarriette (carvacrol), d'origan (thymol et carvacrol), de girofle (eugénol);

-huiles essentielles riches en éthers d'anis vert, de badiane chinoise (anéthol), de fenouil (anéthol), d'eucalyptus globulus (eucalyptol), de cajeput (eucalyptol), de niaouli ;

-huiles essentielles riches en peroxydes de chénopode (ascaridol), d'Eucalyptus Globulus (Eucalyptol);

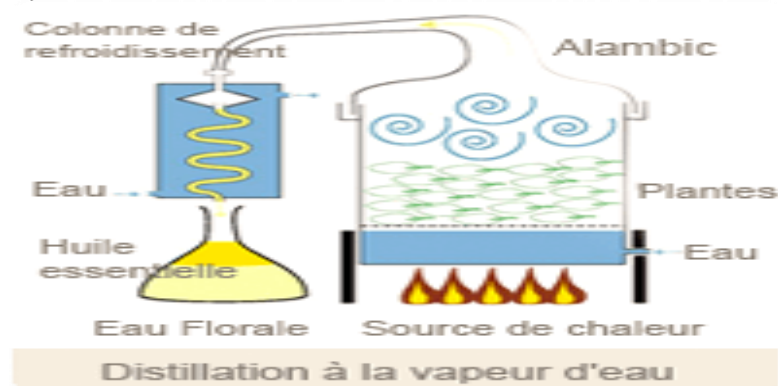
-huiles essentielles sulfurées d'ail (Diallyl Disulfide et Trisulfide), de crucifères et de liliacées.

La plupart des huiles essentielles sont constituées dans leur grande majorité d'un mélange assez complexe de monoterpènes, de sesquiterpènes, d'alcools, d'esters, d'aldéhydes, d'oxydes, etc. Il y a quelques exceptions: huile essentielle de gaulthérie couchée composée à plus de 99,5 % de salicylate de méthyle (un ester aromatique).

### Extraction par distillation

La plupart des huiles essentielles sont obtenues par distillation et entraînement par la vapeur d'eau<sup>2</sup> (sauf les huiles essentielles des hespéridés : citron, orange, bergamote, etc.). Ce procédé est de loin le plus répandu, car il convient à la majorité des plantes. Comme les huiles essentielles sont insolubles dans l'eau (ce sont des huiles) mais soluble dans la vapeur, lorsqu'on envoie de la vapeur sur la plante, elle se charge au passage des huiles.

Dans un appareil spécial, la vapeur d'eau ainsi lestée de ces essences est envoyée dans un compartiment pour y refroidir.



**III.6.Encres.** Une encre est une substance liquide ou pâteuse fortement teintée qui sert à marquer le papier ou d'autres matériaux imprimables. Les encres peuvent être constituées de colorants dissous qui imprègnent ou mordent le support comme les teintures, ou de dispersions de pigments dans un liant comme les peintures, dont elles ne se distinguent que

par leur usage. On distingue les encres à écrire ou à dessiner des encres d'imprimerie, de propriétés et de composition très différentes.

Les encres conductrices (sont des encres particulières conçues pour conduire l'électricité. Elles sont à base d'ions métalliques ou de polymères organiques (moins bons conducteurs) tels que polythiophène ou PT ; polyaniline ou PANI ; polypyrrole ou PP, permettent d'imprimer des circuits électroniques sur divers types de matériaux et de rendre des objets communicants ou capables de mémoriser des informations), fluorescentes (une émission lumineuse provoquée par l'excitation des électrons d'une molécule (ou atome), généralement par absorption d'un photon immédiatement suivie d'une émission spontanée). Fluorescence et phosphorescence sont deux formes différentes de luminescence qui diffèrent notamment par la durée de l'émission après excitation: la fluorescence cesse très rapidement tandis que la phosphorescence perdure plus longtemps. La fluorescence peut entre autres servir à caractériser un matériau) phosphorescentes (phénomène observé lorsqu'une matière continue à émettre de la lumière après avoir été éclair, illuminer comme le phosphore).

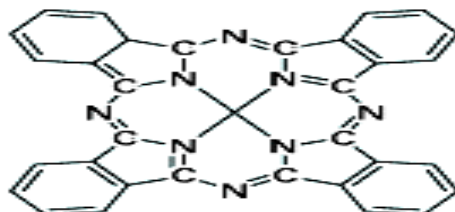
Des matières phosphorescentes comme les aluminates de terres rares sont utilisées pour peindre les aiguilles de certains réveils ou montres, ainsi que dans la fabrication de jouets lumineux.) ou thermochromiques (la capacité de certains matériaux de changer de couleur en fonction de la température. Les matériaux les plus répandus sont les cristaux liquides et les leuco-colorants, l'« effet thermochrome » décrit cette capacité), les cristaux liquides thermochromiques (montrent différentes couleurs à différentes températures en raison de la réflexion sélective des longueurs d'onde spécifiques de lumière de leurs structures, les changements de couleur (gamme de couleur réduite) s'opèrent dans une gamme de température comprise entre  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Caractéristiques générales.** Les pigments et colorants sont parmi les constituants les plus importants de l'encre, puisqu'ils lui confèrent ses caractéristiques optiques. Ce sont eux qui portent le message, créent le décor, apportent la couleur, le brillant, etc. Le pigment est, par définition, une substance colorée, généralement de structure cristalline, insoluble dans le véhicule de l'encre, et dispersée à un niveau de subdivision très poussé. Les pigments colorés sont choisis parmi une grande variété de produits d'origine minérale ou organique. La plupart des pigments utilisés aujourd'hui dans les encres d'imprimerie sont des pigments organiques de synthèse. Les pigments sont sélectionnés suivant leurs propriétés et leur prix, qui peut représenter jusqu'à 65 % du prix « matière » de l'encre.

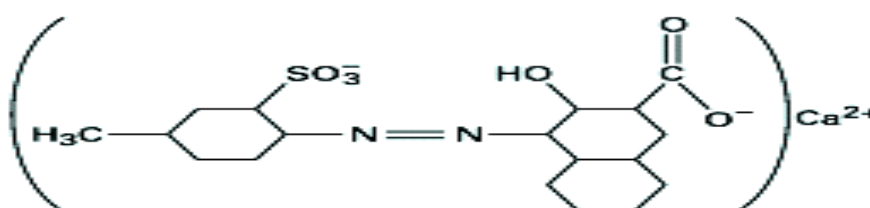
Leur couleur provient de la présence de groupements chromophores sur leurs molécules (typiquement :  $-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$  , groupements aromatiques,...). Le caractère conjugué ou non de ces groupements a une influence importante sur l'absorption de la lumière, donc sur la

teinte et l'intensité de la couleur. Des groupements auxochromes peuvent venir modifier l'intensité et la longueur d'onde d'absorption, et modifient donc la couleur obtenue.

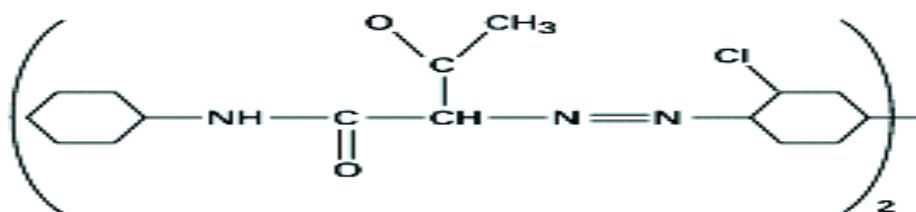
Les structures de pigments fréquemment rencontrés dans les encres primaires cyan, magenta et jaune, sont données ci-dessous:



**pigment de phtalocyanine PB Cl 15 – cyan**



**pigment de lithol rubine PR Cl 57 : 1 – magenta**



**pigment de diarylide PY Cl 12 – jaune**

**Composition.** les composants des encres peuvent être divisés en trois catégories.

**-Matière colorante.** Le plus souvent, elle est constituée de pigments très finement divisés, en *suspension colloïdale* dans la phase fluide de l'encre. Pour certaines encres (jet d'encre), des colorants solubles sont utilisés.

**-Véhicule.** Cette phase fluide, encore appelée « vernis », est composée d'un mélange de polymères (résines), qui jouent le rôle de liants, et de diluants et/ou de solvants. Les fonctions du véhicule sont multiples : transporter les pigments, les lier au support d'impression et, enfin, les protéger en formant un film continu. Le choix du véhicule de l'encre détermine son mode de séchage.

**-Additifs.** Ces produits, de nature variée, sont ajoutés à l'encre pour optimiser certaines de ses propriétés à l'état liquide comme à l'état de film sec, suivant le mode d'impression, le support, la finalité du produit imprimé...

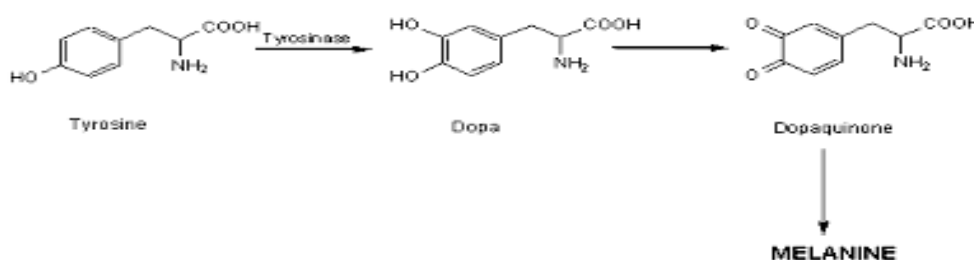
Les pigments peuvent représenter jusqu'à environ 20 % du poids de l'encre, le véhicule environ 70 % et les additifs environ 10 %.

Si les pigments sont généralement le dénominateur commun à toutes les encres d'imprimerie, le véhicule et les additifs ont, par contre, une composition et des propriétés entièrement déterminées par la nature du procédé d'impression et le mode de séchage envisagé.

Ainsi, on distingue deux grandes catégories d'encres d'imprimerie:

-les **encres dites « grasses »**, qui sont sous forme de liquide très visqueux, et concernent les procédés offset et la typographie (viscosité = 2 à 40 Pa · s, à température ambiante) ;

-les **encres dites « liquides »**, beaucoup plus fluides, utilisées en flexographie, en héliogravure et dans le jet d'encre .



### III.7. Les arômes et parfums.

Les arômes sont des substances qui agissent sur l'odorat et le goût, perçu au cours de la dégustation, ces produits constituent l'essentiel d'une préparation et permettent de donner une touche personnelle voire unique. Cet extrait est très peu utilisé en parfumerie mais reste un bon exemple de la complexité chimique des essences contenues dans les plantes. Les arômes sont composés de centaines de molécules, et il est impossible de toutes les répertorier. Cependant certaines substances ont des structures très proches ou bien possèdent des molécules identiques. Les arômes n'apportent aucune contribution énergétique aux aliments mais ils servent à les reconnaître, et en conséquent à les apprécier. Ils sont présents dans les aliments en très petites quantités sauf dans les épices et les aromates où leur concentration peut être parfois très élevée.

**Les substances aromatiques naturelles.** Les aromates (vanille, safran, menthe Les condiments : moutarde, vinaigre, câpres, Les épices : poivre, cannelle, girofle, muscade, cardamome, gingembre. Les produits aromatisants(caramel, noix, amande, café, cacao, orangeat et citronat). Les pâtes et crèmes d'aromatisation (mélanges de substances boostant les arômes).

L'arôme est un composé volatil qui permet une perception du goût et de l'odeur. On parle aussi de fumet, de parfum, de bouquet, la notion d'arôme s'appliquant plus particulièrement aux produits alimentaires.

Les fruits, légumes, épices, aromates, viandes, poissons, produits laitiers, ont des arômes, que les industriels de l'agroalimentaire souhaitent reproduire, standardiser, renforcer. Pour répondre à cette demande, des arômes sont développés par des aromaticiens(ne)s.

Une substance aromatisante naturelle est obtenue par des procédés physiques, enzymatiques ou microbiologiques appropriés, à partir de matières d'origine végétale, animale ou microbienne prises en l'état ou après leur transformation. Les substances aromatisantes naturelles correspondent aux substances qui sont naturellement présentes et identifiées dans la nature.

### **Exemples**

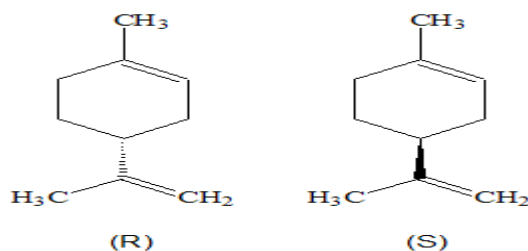
-La vanilline est une molécule aromatique présente naturellement dans la gousse de vanille, mais l'arôme de la gousse de vanille est due à de nombreux autres composants (on a pu isoler pas moins de 170 molécules aromatiques<sup>4</sup>).

-L'eugénol est une molécule aromatique présente naturellement dans le clou de girofle, et l'arôme du clou de girofle est très proche de la molécule d'eugénol pure car il en contient une très grande quantité.

Les substances aromatisantes peuvent également être issues d'autres sources naturelles que la source naturelle « première », il s'agit alors de synthétiser la molécule et de la reproduire. D'autres molécules, non identifiées dans la nature, peuvent également être plus puissantes en goût que les molécules naturelles. Par exemple, l'éthyl-maltol est 6 fois plus puissant que le maltol. On classe les arômes en fonction de leurs émissions volatiles. Il ya les :

- aromatiques (amande, camphre, citron)
- balsamiques (lilas, vanille)
- musqués, alliés (l-propénysulfénate)
- cacodylique (triméthylamine)
- empyreumatiques (benzène)
- rances (acide caproïque)
- narcotiques (pyridine)
- nauséabondes (indole)

**Composition chimique.** Les molécules aromatiques appartiennent aux différentes classes de la chimie organique: les hydrocarbures, les alcools, les esters, les sulfures, les acides, les aldéhydes, les éthers, et les amines. Elles sont composées de six atomes de carbone (C), et résistent aux transformations et aux dégradations chimiques, à conditions qu'elles ne soient pas trop brutales.



### Molécule de limonène appartenant aux terpènes, un hydrocarbure.

Les molécules des substances aromatiques contiennent des groupes osmophores qui sont responsables du 'goût' de l'arôme, comme : -OH, -CHO. Mais la présence d'un même groupe osmophore dans des molécules différentes n'entraîne pas nécessairement le même arôme. Ainsi, le propénal, ou acroléine ( $\text{CH}_2\equiv\text{CH-CHO}$ ) dégage une odeur âcre et irritante, tandis que l'aldéhyde cinnamique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}\equiv\text{CH-CHO}$ ), répand une odeur agréable de cannelle, bien que ces deux substances renferment le même groupe osmophore, représenté par -CHO. La position du groupe osmophore dans une même molécule possède aussi une importance.

Parmi les dérivés de la série benzénique portant deux substituants à la place de l'hydrogène, de nombreux isomères *ortho*- ou *para*- sont odorants, tandis que les isomères *mé*ta-correspondants le sont rarement. La géométrie des molécules intervient aussi dans l'arôme qu'elles ont : des molécules de mêmes dimensions ont souvent des odeurs voisines, sans considérer la nature des groupes osmophores qu'elles renferment. Ainsi, le benzaldéhyde ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ ), le nitrobenzène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$ ) et le benzonitrile ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N}$ ) présentent tous trois une odeur d'amande amère.

**III.7 1. Les arômes. a) les arômes naturels.** Les arômes naturels sont d'origine végétale ou animale. Ils n'ont subi qu'un nombre limité de transformations qui sont autorisées (extraction, concentration, distillation, torréfaction, fermentation ou réaction enzymatiques). On peut diviser les arômes naturels en deux catégories : les arômes X et les aromes gout X.

- arôme naturels "X" : Ce sont des arômes où X est une source aromatique naturelle. (ex : Fraise, Orange, Poivre ...). Ces arômes contiennent au minimum 90% de la source mentionnée, et les 10 % restants doivent venir uniquement de produits naturels extraits par des procédés de transformation ou d'extraction.

- arômes naturels gout "X": Ce sont des arômes naturels qui, associé vont donner le goût X sans pour autant avoir de relation avec la source mentionnée.

**b) les aromes à l'état naturel.** Les arômes qui sont présents à l'état naturel, apparaissent lors de fermentations, généralement à la suite d'action enzymatiques. De nombreux végétaux émettent des substances odorantes (le but de ces émissions est encore inconnu). Ces substances sont issues de réactions chimiques qui se déroulent dans les cellules des végétaux et parfois en dehors d'elles. Les arômes sont issus de réactions en chaîne: tout d'abord la



biosynthèse des terpènes, ensuite la biogenèse des composés aromatiques. Les mécanismes enzymatiques permettent ainsi d'obtenir toutes les compositions aromatiques présentes dans la nature. Les arômes évoluent au cours de la maturation des produits. Chez le fruit, cela correspond à un phénomène normal et continu. Les principaux composés émis par les plantes sont les alcocils, les esters, les hydrocarbures, les acides,... Ils sont le résultat d'un métabolisme interne aux plantes, et proviennent donc des acides aminés ou d'acides gras.

**c) les arômes identiques naturels.** Les arômes identiques naturels sont obtenus par synthèse: on les appelle aussi arôme de synthèse. Ils reproduisent exactement la composition chimique de l'arôme naturel et sont identiques au niveau du goût et de l'odeur. Pour produire ces molécules, on utilise des outils chimiques pour copier la molécule d'origine et la reproduire industriellement à partir de plusieurs substrats.

**d) les arômes artificiels.** Des molécules intéressantes au niveau aromatique ont été identifiées par des scientifiques mais n'ont pas encore été découvertes dans la nature, on les appelle les substances aromatisantes artificielles. Un arôme artificiel est un arôme dans lequel, il y a une ou plusieurs de ces molécules. En Europe, par exemple, il suffit qu'un arôme contienne une seule de ces molécules pour qu'il soit étiqueté « arôme artificiel ».

**e) les arômes de transformation.** Les arômes de transformation sont des arômes que l'on obtient grâce à la réaction de Maillard. Cela permet de copier les réactions qui se produisent naturellement lors de la cuisson des aliments. Dans les arômes de transformation, on trouve les arômes de fumée qui sont obtenus par combustion de bois odorants (hêtre, bouleau...) et par la récupération puis la condensation de ceux-ci. Le tableau ci-dessous présente pour quelques plantes les constituants odorants qu'elles produisent, et la partie où ils sont produits.

Noms	Partie de la plante	Constituants aromatiques principaux
Ail	Bulbe	Divers sulfures
Café	Graine torréfiée	Furfural, sulfures
Cannelle	Ecorce	Aldéhyde cinnamique
Citron	Ecorce du fruit	Limonène, pinène, citral
Citronnelle	Partie aérienne	Geraniol, d-citronella
Eucalyptus	Feuilles	Eucaliptol
Girofle	Bourgeon	Eugénol, Acétate d'eugényl, caryophyllène
Laurier	Feuilles	Cinéol, l-linalol, Alpha-pinène

Menthe	Partie aérienne	Menthol, pinène, limonène, cinéol, linalol, menthone, péritone
Muscade	Noix	Pinènes, camphène, dipentène, linalol, safrol, eugénol
Orange	Ecorce du fruit	D-limène, aldéhydes
Poivre	Graines	Pipérine, pinènes, caryophyllène
Thym	Partie aérienne	Thymol, carvacrol
Vanille	Gousse	Vanilline, aldéhyde anisique

**-concentration par déshydratation.** Cette technique consiste à éliminer la plus grande partie de l'eau contenue dans la source (principalement végétale). Le produit obtenu ainsi est soit un produit sec utilisé comme matière première aromatique, soit un concentré aqueux.

**-la torréfaction.** Cette technique consiste à griller, rôtir pour développer des arômes (exemple: la torréfaction du café).

**-l'expression.** Cette technique consiste à récupérer les composés volatils par des moyens mécaniques. On obtient ainsi une huile essentielle. (On l'utilise industriellement pour obtenir des huiles essentielles d'agrumes.)

**-la distillation.** procédé de séparation de mélanges de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes grâce à une évaporation suivie d'une condensation,

**-la distillation sèche.** Cette technique consiste à entraîner les composés volatils avec la vapeur d'eau produite par chauffage de la matière végétale. Le produit obtenu est une huile empyreumatique. Grâce à cette méthode, on fabrique principalement des arômes de fumées malgré son importance limitée.

**-l'entraînement à la vapeur d'eau .** C'est la plus ancienne technique d'extraction de composés volatils, qui reste cependant la plus utilisée. Elle consiste à percoler la matière première par de la vapeur d'eau.

**-extraction par solvants.** On distingue plusieurs types d'extraits en fonction de la nature du solvant et de sa présence ou non à la fin de l'extraction.

\*L'infusion ou teinture est le résultat d'une macération à chaud ou à froid, dans l'eau ou dans l'alcool ou dans un mélange des deux, le solvant étant évidemment conservé.

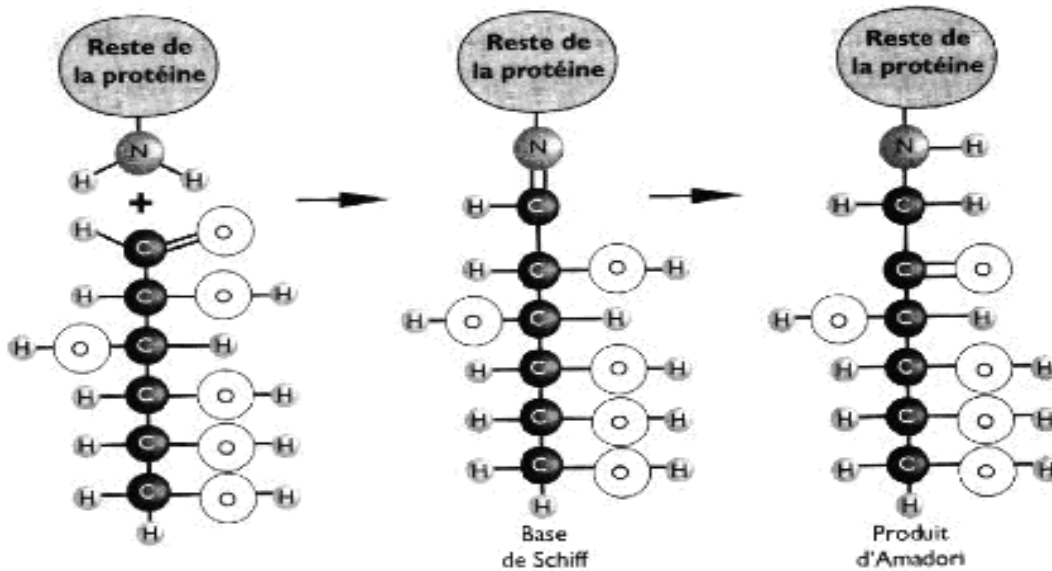
\*La pommade est un extrait obtenu à partir de fleurs et de matières grasses solides qui constituent le solvant (ex: mélange suif/saindoux encore appelé axonge), soit par macération à chaud soit par enfleurage. L'enfleurage consiste à mettre en contact des fleurs et une matière grasse, le parfum qui s'exhale des fleurs venant s'adsorber sur la matière grasse solide. Il est possible de séparer la fraction volatile de la matière grasse solide par dissolution à chaud dans l'alcool éthylique suivie d'un glaçage aux alentours de  $-18^{\circ}\text{C}$  puis filtration, ce qui élimine les matières grasses solides.

\*L'absolu est le résidu liquide contenant tous les composés volatils qui est issue de la distillation de la solution alcoolique obtenue lors de la création d'une pommade. (ex : absolue de rose).

\*Les oléorésines (concrètes et résinoïdes) sont des extraits obtenus par macération d'une matière végétale aromatique avec un solvant organique qui sera éliminé par distillation sous pression réduite en fin d'opération. Les concrètes concernent des végétaux frais alors que les résinoïdes concernent des végétaux séchés ou des résines. Cette technique d'extraction présente l'avantage de récupérer non seulement les matières organiques volatiles, mais aussi des matières sapides non volatiles (ex : composés piquants et brûlants du poivre, du gingembre ou du piment) ainsi que certains colorants lipidiques, triglycérides et résines. C'est donc un extrait beaucoup plus complet, mais également plus difficile à utiliser puisqu'il faudra résoudre de délicats problèmes de solubilisation lors de la fabrication d'un arôme (ex : arôme de vanille pour glace).

Les solvants organiques utilisés doivent posséder un certain nombre de propriétés: être peu sélectifs vis-à-vis des composés d'arôme, être dépourvus de toxicité, être chimiquement inertes et stables et enfin être facilement éliminables par distillation sous pression réduite sans entraîner la perte de composés volatils. Citons parmi les plus utilisés l'hexane, l'alcool éthylique, certains solvants chlorés (dichlorométhane) et le dioxyde de carbone à l'état supercritique. Ce dernier solvant nécessite d'utiliser des appareils résistants à des pressions pouvant aller jusqu'à 400 fois la pression atmosphérique, l'avantage en étant que lors du retour à pression atmosphérique le solvant est automatiquement éliminé (vaporisation).

Exemple. La réaction de Maillard. Dès que des molécules contenant un groupe chimique amine  $\text{NH}_2$  (un atome d'azote lié à deux atomes d'hydrogène), tels les acides aminés de toutes les protéines, sont chauffés en présence de sucre, une molécule d'eau est éliminée et les deux réactifs sont liés en une "base de Schiff". Ce composé est plus ou moins rapidement remplacé par un produit d'Amadori, qui réagira avec d'autres composés pour former des molécules cycliques, aromatiques.



Or ces cycles aromatiques, confèrent des propriétés aromatiques aux composés qui les contiennent; certains ont une couleur soutenue. Cette réaction a lieu à de hautes températures, supérieur à 100°C; d'où l'intérêt de la graisse, par rapport à l'eau, qui permet d'atteindre ces températures. Certaines recettes s'expliquent alors, en particulier les associations sucres-protéines, comme le canard laqué; il est nécessaire de chauffer vivement pour que la réaction aît lieu, puis plus prudemment afin que la cuisson proprement dite aît lieu, sans que les composés volatils ne soient éliminés.

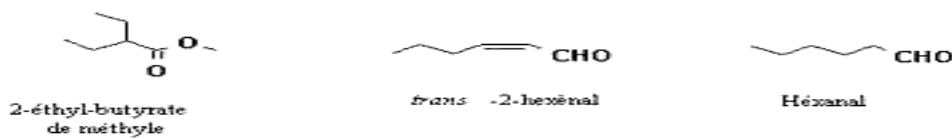
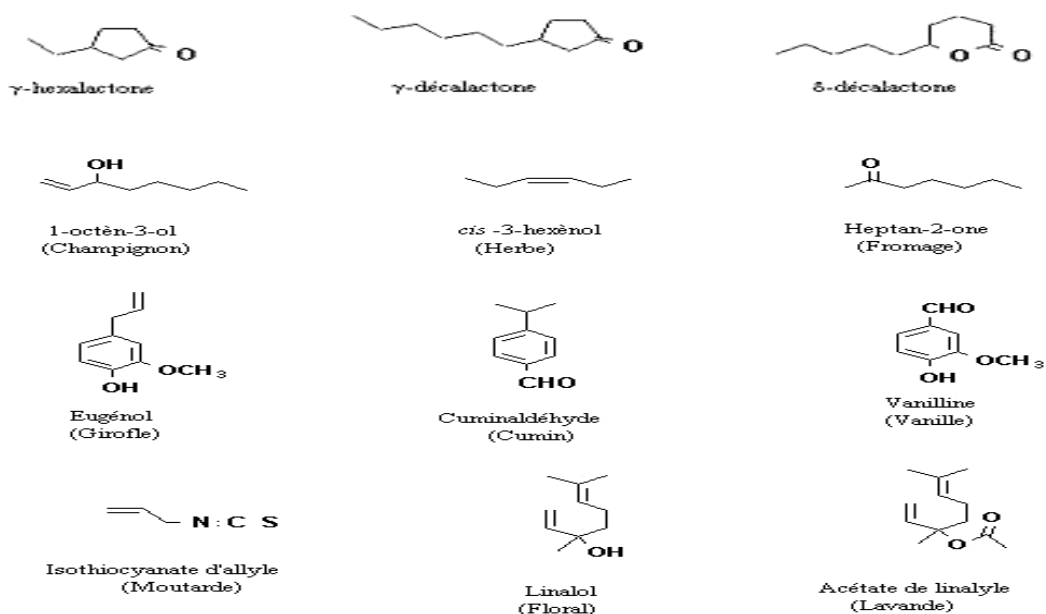


Figure 4.- Quelques composés clef de l'arôme de pêche



### III.7.2. Parfums.

C'est l'emploi de composés naturels et (ou) artificiels dans le but de créer, de modifier ou de répandre une odeur. Historiquement les produits utilisés étaient évidemment naturels, et cela remonte sans doute aux origines de l'homme. On retrouve des traces de ces usages dans les livres les plus anciens (par exemple la Bible). Les parfums et arômes ont accompagné la vie de l'homme dans toutes les civilisations, et on retrouve des traces partout, souvent en relation avec la médecine et la religion. Actuellement la part des produits naturels ne fait que diminuer et la parfumerie moderne doit être tributaire pour plus des deux tiers des produits de synthèse.

**Les origines de la parfumerie de synthèse.** Les molécules de synthèse ont fait leur apparition dans le secteur de la parfumerie dans le même temps que se développait la chimie organique. Pour vous donner un ordre d'idées, elle est apparue plus exactement grâce à la découverte de la coumarine par le chimiste britannique Sir William Henry Perkin, en 1870. En l'occurrence, il s'agit d'une molécule à l'odeur de foin, d'amande et de tabac, très utilisée encore aujourd'hui en parfumerie. En outre, nous estimons aujourd'hui que seulement 5 % des compositions de parfum en moyenne contiennent des ingrédients naturels.

**Extraction à la vapeur** Les matériaux subissant l'entraînement sont mis dans un alambic, où une grille empêche les produits de tomber dans le fond, qui est alimenté en eau ou en vapeur. La vapeur sort en passant à travers les matériaux et entraîne les produits que l'on veut extraire. Après refroidissement du distillat on obtient l'huile essentielle par décantation dans un séparateur florentin (décanteur). Les améliorations techniques apportées depuis des siècles n'ont pas fondamentalement changé cette méthode. Ainsi à Grasse (Sud est de la France) on prépare : vétiver, encens, myrrhe, benjoin...

**Extraction directe par des solvants** Contrairement aux autres, cette technique est récente, parce que les solvants sont issus de l'industrie pétrolière. On utilise le butane (à basse température), le pentane, les hexanes (y compris cyclo), mais les normes de sécurité de plus en plus strictes qui ont éliminé le benzène vont limiter leur emploi, car on a aussi utilisé des solvants chlorés dans certains cas.

Les essences concrètes sont ainsi obtenues à partir de fleurs (jasmin, rose, narcisse, mimosa...) ou à partir de la tige aérienne de certaines plantes (lavande, verveine, sauge sclérée...). Leur nom vient du fait que l'extrait est solide : c'est un mélange homogène (en général) de cires souvent inodores et des constituants odorants. L'extraction par l'alcool éthylique, dans lequel les cires sont insolubles, donne les essences absolues. Ce sont ces

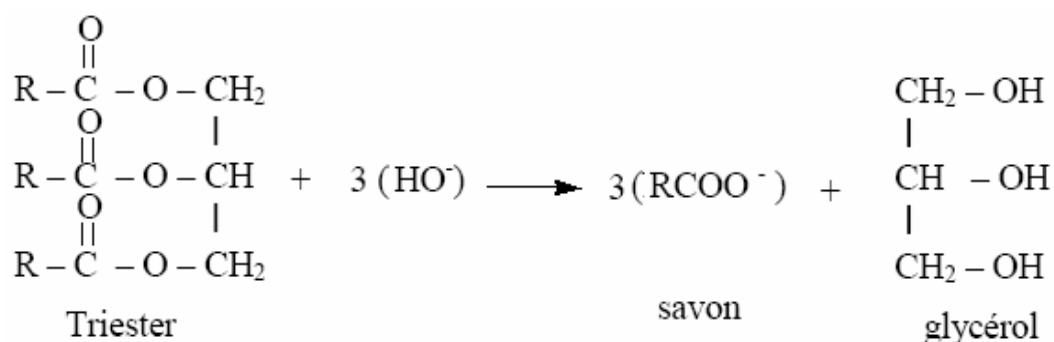
dernières qui sont utilisées en parfumerie. Si par la même technique on extrait des végétaux secs (lichens, gommes, résine...) on obtient des **résinoïdes**, souvent utilisés tels quels dans la composition de savons. Le nombre de constituants d'une odeur naturelle est souvent très important (plusieurs centaines).

### III.8. Savons et Détergents.

#### III.8.1. Les savons.

Sous forme solide, ce sont des mélanges: - de carboxylate de sodium  $\text{RCOONa}^-(s)$  de carboxylate de potassium  $\text{RCOOK}(s)$ . Dans une solution d'eau savonneuse, le savon est dissout dans l'eau. Le savon s'écrit alors:  $(\text{Na}^+_{(aq)} + \text{RCOO}^-_{(aq)})$  ou  $(\text{K}^+_{(aq)} + \text{RCOO}^-_{(aq)})$  avec:  $\text{RCOO}^-$ : ion carboxylate, c'est l'espèce active du savon. L'ion carboxylate est la base conjuguée de l'acide gras naturel  $\text{RCOOH}$  (voir tableau). R est une longue chaîne carbonée non ramifiée possédant plus de 10 atomes de carbone.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ : cation métallique; si l'ion est  $\text{Na}^+$  le savon est dit "dur", si l'ion est  $\text{K}^+$  le savon est "mou".

- La réaction de saponification d'un ester est la réaction entre l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  issu des bases  $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$  et un ester. Elle donne un alcool et un ion carboxylate
- La réaction de saponification des esters est lente à température ambiante mais totale.



**Fabrication « en chaudron » d'un savon**. Les premiers savons dits durs ont été élaborés dans le nord de l'actuelle Syrie au VIII<sup>e</sup> siècle. Le savon d'Alep est obtenu par traitement à chaud d'huile d'olive par de l'hydroxyde de sodium (ou soude). Le processus chimique qui permet d'obtenir du savon est : **huile d'olive + soude → savon + glycérol**.

Les deux produits de la réaction sont séparés lors de l'opération de relargage. La technique, pratiquée à l'ancienne, dure plus d'une semaine et comprend les quatre phases suivantes :

1. **l'empâtage** : il consiste à mettre en présence l'huile d'olive et la soude et à les mélanger en les faisant bouillir en présence d'eau dans une cuve pour qu'elles réagissent ensemble ;

2. **le relargage** : les deux produits formés sont séparés en ajoutant de l'eau salée. L'ensemble se divise en deux couches. La partie inférieure, mélangée avec de l'eau, est retirée par le fond du chaudron à travers une tubulure ;
3. **la cuisson** : la pâte de savon restant dans le chaudron est chauffée à ébullition pendant de nombreuses heures avec un excès de soude pour compléter la transformation ;
4. **les lavages** : ils éliminent l'excès de soude restant dans le savon ainsi que le glycérol et les impuretés.

Enfin, la pâte chaude du savon d'Alep est sortie de la cuve pour être étendue sur une feuille de papier, afin qu'elle refroidisse et perde une partie de son eau.

### III.8.2. Détergents

Un détergent est une substance qui permet d'éliminer les graisses et autres salissures à la surface de matériaux. Il existe trois grandes catégories : les détergents anioniques, non ioniques et cationiques selon la partie de la molécule douée de propriétés détergentes. Depuis le début des années 1970, les détergents vendus dans les magasins français doivent avoir un taux de biodégradabilité d'au moins 80%. Outre les savons, les détergents sont des solvants, des dispersants (tensio-actifs). Ils servent à nettoyer, dégraisser mais aussi à désinfecter. Ce sont des composés chimiques qui, introduit dans un liquide, en abaissent la tension superficielle, ce qui a pour effet d'en augmenter les propriétés mouillantes. Ils permettent la formation d'émulsions, de mousses, ainsi que le transport de molécules hydrophobes dans l'eau. Les modes d'action : - dispersion, - ou émulsion.

Les utilisations de ces produits sont extrêmement diverses : usages ménagers (85% de la consommation), sous la forme notamment de lessives et autres produits de nettoyage, shampoings, mousses à raser, cosmétiques, usages industriels (décapage, filature et tissage, galvanoplastie, industries du cuir, extincteurs «à mousse», etc.).

Ils se composent de :

**-eau:** détermine la concentration du produit final, entraîne les salissures détachées par le lavage et permet de donner la température nécessaire.

**-tensioactifs (agents de surface):** ce sont les produits actifs du mélange qui vont provoquer la rupture des liaisons entre saletés et supports.

**-adjuvants:** produits moussants surtout utilisés en agro-alimentaire, pour lavage des véhicules, ..., produits anti-mousse pour les autolaveuses, sequestrants pour empêcher la précipitation d'ions métalliques, d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les machines à laver, ou dans les détartrants, de produits bactéricides, d'enzymes, etc.

**-colorants et (dé)odorants:** pour colorer, déodoriser ou conférer une odeur. La caractéristique majeure d'un détergent est son squelette, mesurable par le pH:

**pH élevé:** détergent dégraissant alcalin (soude, potasse, ammoniacale, silicates) pour l'élimination des graisses, détergents ammoniacaux, décapants, solvants ;

**pH équilibré (entre 6 et 8):** produit neutre comme les détergents d'entretien, pour le lavage manuel ou mécanisé des sols, à base d'ammonium quaternaire ;

**pH bas:** détergent détartrant ou désincrustant acide (acide chlorhydrique, phosphorique, ...).

Les agents tensioactifs de synthèse ont très largement supplanté le savon. Ils représentent près de 90 % de la consommation en produits détergents. La présence en quantités importantes de ces composés dans les eaux résiduaires constitue une forme grave de pollution des cours d'eau et des lacs. La législation prévoit que les agents tensioactifs doivent être «biodégradables», c'est-à-dire destructibles par des processus bactériens naturels; pour cela, ils doivent posséder une chaîne carbonée linéaire et non ramifiée. Mais la pollution résulte aussi des autres composés entrant dans la formulation des produits commerciaux livrés aux consommateurs (phosphates, entre autres). La synthèse des agents tensioactifs a toujours pour base des matières premières d'origine pétrochimiques (alcène, benzène, ..).

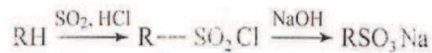
**On les classe en quatre catégories:**

**Agents anioniques** (ou «à anion actif») : principalement utilisés dans les lessives et produits de nettoyage. Ce sont les plus courants (74% de la consommation); les savons  $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$  entrent dans cette catégorie et, pour les produits synthétiques, il peut s'agir de :

-sulfates d'alkyle  $\text{R-OSO}_3^-\text{Na}^+$ , obtenus par action de l'acide sulfurique sur un alcool (estérification) ou sur un alcène (addition), puis neutralisation par la soude de la seconde fonction acide. Les alcools proviennent de la réduction d'acides gras, et les alcènes ont une origine pétrochimique.

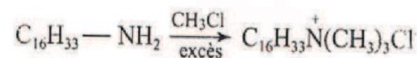


- alcanesulfonates  $R-SO_3^-Na^+$ , préparés à partir d'alcanes (pétrochimie) selon le schéma:



- alkylarènesulfonates, comme le dodécylbenzènesulfonate de sodium  $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ , obtenus par sulfonation d'un hydrocarbure benzénique comportant une longue chaîne latérale.

**2. Agents cationiques** (ou « à cation actifs ») : principalement utilisés dans les milieux industriels et hospitaliers, en raison de leur propriété désinfectante. Ce sont essentiellement des chlorures d'amines « grasses » ( $R-NH_3^+Cl^-$ ) et des sels d'ammoniums quaternaires obtenus en « quaternisant » une amine grasse à longue chaîne par un halogénure d'alkyle léger:



ils sont en outre bactéricides.

**3. Agents non-ioniques** : ils résultent de la condensation (polyaddition) de l'oxyde d'éthylène et d'un alcool, d'un phénol ou d'une autre molécule à hydrogène labile ; les « éthers de polyéthylène-glycols »  $R(OCH_2CH_2)_nOH$  en sont l'exemple le plus courant. Ils sont utilisés dans l'industrie textile, la métallurgie et en cosmétologie (hygiène corporelle et beauté) en raison d'une moindre agressivité et d'un faible pouvoir moussant.

Exemple : les lécithines, qui sont des phosphoaminolipides se trouvant dans tous les tissus végétaux ou animaux (notamment dans le jaune d'œuf), sont des tensioactifs naturels.

**4. Ampholytes** : s'ionisant négativement (anions) ou positivement (cations), selon les conditions du milieu.

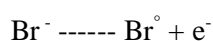
### VII.3.1. Action chimique

La molécule du détergent est amphiphile, c'est-à-dire dotée d'une tête polaire, hydrophile (ou lipophobe), attirant l'eau, et d'une longue chaîne hydrocarbonée, apolaire, hydrophobe (ou lipophile), attirant les lipides (huiles et graisses). L'extrémité hydrophile est miscible à l'eau tandis que l'extrémité lipophile de la molécule est miscible au solvant apolaire.

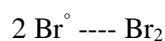
Les molécules du détergent peuvent donc s'insérer à l'interface et détacher les graisses d'une surface. Les groupements polaires peuvent être chargés positivement, négativement ou neutres. La présence conjointe de groupes fonctionnels possédant une affinité, et pour l'eau, et pour les graisses, permet la formation de micelles.

**Chimie du développement photographique.** La chimie de la photographie n'est pas simple. De la prise de la photo à la contemplation du résultat, les réactions chimiques sont nombreuses et les conditions opératoires du développement parfois délicates à justifier.

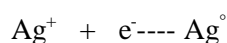
**La pellicule** est faite d'une gélatine imprégnée de microcristaux d'halogénure d'argent, chlorure ou bromure. Formation de l'image latente La lumière parvient sur la pellicule sous la forme d'un photon. Ce photon vient réagir sur un des composants de la pellicule : l'halogénure d'argent. Le photon vient éjecter un électron de l'halogénure, ici un bromure :



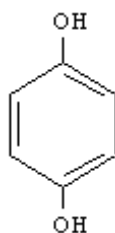
Le radical brome formé se combine avec un autre radical brome pour former du dibrome :



tandis que l'électron vient réduire les ions  $\text{Ag}^+$  en argent colloïdal  $\text{Ag}$  ou  $\text{Ag}^\circ$  : il y a réduction photochimique.



Il y a donc formation d'argent colloïdal sur les zones éclairées. Une fois la pellicule impressionnée, il existe des zones denses en grains d'argent,  $\text{Ag}^\circ$ , d'autres denses en ions  $\text{Ag}^+$  non réduits en suspension dans le gel. A ce stade, l'image n'est pas perceptible. Il faut amplifier la quantité d' $\text{Ag}^\circ$  pour que le contraste apparaisse entre les zones éclairées et les zones non-éclairées. Cette amplification se nomme agrandissement, c'est-à-dire augmenter l'étendue des îlots de cristaux de  $\text{Ag}^\circ$ . Ce processus est celui du développement proprement dit. Il faut ensuite réaliser l'opération d'agrandissement qui permet de multiplier la quantité de grains d' $\text{Ag}^\circ$ . Le principe de la révélation est basé sur le fait que lorsqu'un cristal se forme, il s'agrandit autour des cristaux déjà formés. Les cristaux de  $\text{Ag}^\circ$  déjà formés l'ont été par les photons. L'image latente déjà formée va donc se contraster si on réduit les ions  $\text{Ag}^+$  en ions  $\text{Ag}^\circ$ . Cette opération est réalisée par un réducteur, l'hydroquinone.



Cette opération doit impérativement être limitée dans le temps pour éviter de noircir tout le négatif. L'opération se déroule en milieu basique, l'hydroquinone est sous forme diphénolate.

