

CHAPITRE VII

**Objectifs: - Donner des notions sur la synthèse des tensio-actifs
- Leurs applications.**

VII. SAVONS ET DETERGENTS

VII.1. Généralités

Les savons et les détergents obtenus par synthèse ont des structures analogues. Tous comportent une chaîne carbonée relativement longue (en général 12 à 18 carbones), portant à l'une de ses extrémités un groupe de caractère polaire, ionique ou non. La partie hydrocarbonée est insoluble dans l'eau et communique à cette partie de la molécule un caractère «hydrophobe» ou «lipophile», alors que la partie polaire est «hydrophile» et introduit une certaine solubilité. Les propriétés tensio-actives de ces composés, et les pouvoirs détergent, moussant, mouillant ou émulsionnant qui en résultent ont pour origine l'antagonisme entre ces deux caractères.

Le savon est un produit liquide ou solide composé de molécules amphiphiles obtenues par réaction chimique entre une base forte, spécifiquement l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, et un ou plusieurs acides gras. Son caractère amphiphile lui donne des propriétés caractéristiques, notamment la capacité de ses composants moléculaires à se placer à l'interface entre la phase aqueuse (solvant hydrophile) et la phase lipidique (graisse hydrophobe), la formation de mousse et la stabilisation d'émulsions utiles pour le lavage.

Un détergent (ou agent de surface, détersif, surfactant) est un composé chimique, généralement issu du pétrole, doté de propriétés tensioactives, ce qui le rend capable d'enlever les salissures. La détersion est un élément d'hygiène fondamental, puisqu'il permet d'éliminer une grande partie des bactéries présentes en particulier sur la peau, et sur les ustensiles servant à la préparation et à la consommation des repas.

VII.2. Savons

Le savon est un produit connu et utilisé depuis fort longtemps ; les Romains, et les Gaulois qui leur avaient appris à le préparer, l'utilisaient déjà. Il est constitué d'un mélange de sels, de sodium ou de potassium, d'acides «gras», c'est-à-dire d'acides carboxyliques acycliques linéaires comportant 16 à 18 carbones. Ces sels sont obtenus par la « *saponification* » (terme signifiant étymologiquement « transformation en savon »), au moyen de soude ou de potasse de corps gras végétaux ou animaux, qui sont des esters de ces acides et du glycérol. Jusqu'à une époque récente (milieu du 20^e siècle), cette fabrication s'effectuait selon une technique longue et complexe, mise au point progressivement, de façon empirique

(entre autres, «méthode marseillaise»). Elle est actuellement industrialisée sur des bases scientifiques.

VII.2.1. Physico-chimie des savons commerciaux

Les savons commerciaux sont fabriqués par réaction de saponification à partir de mélange de corps gras, tri-ester de glycérol et d'acides gras, appelé couramment triglycérides d'acides gras, et d'une base forte. Les molécules des savons communs comportent une chaîne de huit à dix-neuf atomes de carbone, selon les variétés, associée à une tête polaire.

Depuis 1950, les savons tendent à être distingués des autres molécules détergentes. Toutefois, le langage familier des laboratoires et usines assimile par commodité savon (soap), détergent (detergent) ou tensioactif (surfactant). Ces derniers produits souvent pétrochimiques diffèrent plus par leurs compositions, conformations caractéristiques et propriétés d'usage que par les mécanismes. Ils se présentent sous des formes variées, selon leur teneur en eau, la présence de corps gras ou d'autres impuretés. Secs, ils forment des solides cassants. Humides ou gorgés d'eau, ces solides encore fermes glissent sur les surfaces, deviennent mous, voire perdent toute tenue dimensionnelle en déliquescence finale. Ces observations communes attestent leur nature de colloïdes, ainsi que leurs autres formes de mousses, de gels, etc.

Les savons, précisément les sels d'acides gras, ne sont en réalité pas solubles dans l'eau et dans l'huile, mais amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils se placent à l'interface des phases eau et huile non miscibles. En absence d'une des phases, ils forment des structures moléculaires singulières, appelées micelles dans l'eau et micelles inverses dans l'huile. Si la proportion des phases change jusqu'à une teneur volumique équivalente, des structures de phases, appelées « états mésomorphes », s'organisent, caractérisées par une morphologie topologique en gouttelettes, puis en cylindres et enfin en planches parallèles. Au-delà de l'inversion de phase, on retrouve des organisations similaires.

Dans un récipient ou bassin rempli d'eau savonneuse, les molécules de savon s'arrangent en couches monomoléculaires couvrant en premier lieu des surfaces considérables à l'interface eau/air, comme le prouvent les travaux des devanciers d'Irving Langmuir. L'air est analogue à une matière lipophile et permet la création de bulles et figures légères respectant le principe de moindre énergie de structures, à partir de très fins films liquides d'eau savonneuse.

Piégées dans l'eau, elles forment des micelles qui peuvent solubiliser les graisses, c'est-à-dire stabiliser les gouttelettes d'huiles, enrober les matières grasses en formant des émulsions ou et

des suspensions stables. Ces extraordinaires propriétés de surface, la mouillabilité macroscopique du fait de l'abaissement de tension d'interface et surtout la stabilisation microscopique des poussières ou salissures grasses, facilement enlevées au cours du rinçage avec la phase aqueuse englobante et prépondérante, expliquent l'emploi de savons depuis l'antiquité pour le lavage ou le nettoyage des surfaces.

Les agents lavant d'un savon traditionnel sont très puissants, d'où cette sensation unique de propreté. Son pouvoir nettoyant est supérieur à celui du gel douche. Il est, par essence, bactériostatique et fongistatique: il empêche le développement des bactéries et des champignons.

VII.2.2. Propriétés physiques et chimiques

Les savons commerciaux sont des mélanges de sels de sodium ou de potassium et d'acides gras. La longueur de la chaîne carbonée et surtout la présence d'insaturation, c'est-à-dire d'une double liaison induisant une conformation spatiale, une rigidité ou une mobilité spécifique, affectent les propriétés. Le principe d'action des carboxylates ($R-CO_2^-$) d'alcalins (Na^+ , K^+) à longue chaîne carbonée est dû à leur amphiphilie. Ils présentent:

- une chaîne apolaire donc hydrophobe (lipophile). C'est la queue de l'acide gras d'origine qui se mêle facilement aux graisses;
- et à leur extrémité (la « tête »), un groupe carboxylate polaire donc lipophile (hydrophile), qui minimise son énergie en étant en contact avec la solution aqueuse.

Par la présence d'un nuage de solvation ionique en double couche, au-dessus de la surface hydrophile, la micelle est stabilisée.

Les propriétés détergentes de l'eau savonneuse, agitée ou brassée, s'expliquent par leurs queues lipophiles se fixant à la salissure grasseuse ou à la tache d'huile, l'extraient du tissu ou support en l'enveloppant dans des colloïdes ou gouttelettes sphériques qui se séparent et coalescent avec des myriades de micelles. Au cours de l'agitation, les gouttelettes ou les micelles peuvent éclater à l'instar de bulles de savon dans l'air, mais la séparation est éphémère. Elles reforment aussitôt des gouttelettes ou micelles dans ces phases liquides et condensées. On remarque que la présence de savon abaisse notablement la tension superficielle de l'eau et facilite le déplacement des molécules et corps dans la phase eau, donc le recouvrement par le savon des micelles éclatées. Le savon tensioactif accroît le pouvoir mouillant.

VII.3. Agents tensioactifs. Détergents

Depuis quelques dizaines d'années s'est développée la synthèse industrielle de composés ayant, en solution dans l'eau, des propriétés analogues à celles du savon, avec l'avantage sur celui-ci de ne pas donner un précipité en présence des ions de métaux lourds, comme Ca^{2+} . Ils peuvent donc, contrairement aux savons, être utilisés dans les eaux «dures» (calcaires). On les regroupe sous l'appellation *d'agents tensioactifs* car, comme le savon, ils diminuent la tension superficielle de l'eau. Mais, en fonction de leur nature chimique, ils peuvent présenter de façon renforcée l'un des pouvoirs que possède le savon: - pouvoir détergent, - ou émulsionnant, - ou mouillant, - ou encore moussant, ce sont des agents tensioactifs qui provoquent la rupture des liaisons entre les saletés et les supports.

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, shampooings, 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:

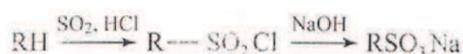
- ✓ pH élevé: détergent dégraissant alcalin (soude, potasse, ammoniacque, silicates) pour l'élimination des graisses, détergents ammoniacqués, décapants, solvants ;
- ✓ pH équilibré (entre 6 et 8): produit neutre comme les détergents d'entretien, pour le lavage manuel ou mécanisé des sols, à base d'ammonium 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:

1. 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 RCOO^-Na^+ entrent dans cette catégorie et, pour les produits synthétiques, il peut s'agir de :

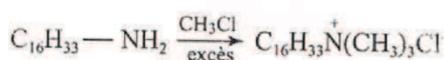
- sulfates d'alkyle $\text{R-OSO}_3^-\text{Na}^+$, obtenus par action de l'acide sulfurique sur un alcool (estérification) ou sur un alcène (addition), puis neutralisation par la soude de la seconde fonction acide. Les alcools proviennent de la réduction d'acides gras, et les alcènes ont une origine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

Voici quelques exemples de molécules de synthèse: -Dodécylbenzènesulfonate de sodium :

$C_{18}H_{29}SO_3Na$;

-SDS (dodécylsulfate de sodium) : $NaSO_4(CH_2)_{11}CH_3$; -CTAB

(bromure d'hexadécyltriméthylammonium ou bromure de cétrimonium)

$(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Br$;

-CTAC (chlorure d'hexadécyltriméthylammonium ou chlorure de cétrimonium)

$(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Cl$.

VII.3.2. Biodégradabilité

Elle est définie comme étant la capacité d'une molécule à être dégradé biologiquement c'est-à-dire par l'action d'organismes biologiques. La détermination du taux de biodégradabilité nécessite des mesures en laboratoire ou en milieu naturel.

