

Durant les années 20 et 30, les développements en chimie ont permis des progrès dans le domaine des tensioactifs et des détergents, en augmentant le nombre de familles de matériaux utilisables.

Très importants aux niveaux économique et commercial, mais aussi les applications sont diverses que les produits pharmaceutiques, et la récupération du pétrole brut qui ont accentué la nécessité de compréhension et de manipulations d'interfaces par le biais de l'action de tensioactifs.

Pour avoir une définition assez claire, les tensioactifs sont des molécules aux propriétés spécifiques (détergente, mouillante, solubilisant, etc.) grâce à leur structure amphiphile, celles-ci sont mises à profit dans de nombreuses applications industrielles et notamment dans les formulations des détergents et des cosmétiques.

1. Les Tensioactifs

Il existe un type de substance chimique bien particulier; qui est à la fois soluble dans l'eau et soluble dans les huiles hydrocarbonées ou végétales appelé les « **tensioactif** » ou « **surfactant** ».

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui réduit la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules **amphiphiles** c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de **polarité** différente, l'une **lipophile** et apolaire (qui retient les matières grasses), l'autre **hydrophile** et polaire (miscible dans l'eau). Il permet ainsi de solubiliser deux phases non miscible; en interagissant entre la partie apolaire (c'est-à-dire lipophile donc hydrophobe) par sa partie hydrophobe tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire ; Il interagira par sa partie hydrophile. [1]

Les surfactifs sont des substances dont la molécule possède à la fois un groupe **polaire** et un groupe **apolaire** ; le groupe polaire et un groupe fonctionnel qui comporte des hétéroatomes d'oxygène, de soufre, d'azote. Et le groupe apolaire est composé d'une longue chaîne carbonée saturée ou partiellement insaturée. [2]

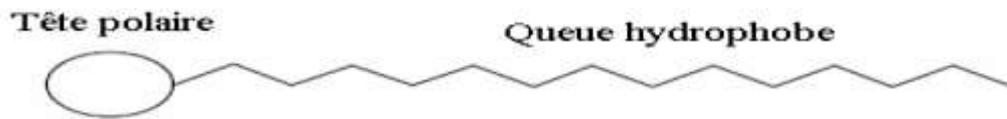


Figure II.1 : Schéma d'une molécule tensioactif.

Dans une solution aqueuse très diluée ; les tensioactifs se trouvent sous forme isolée ; cet état permet d'abaisser la tension superficielle par adsorption du tensioactif à la surface de l'eau lorsque la concentration en tensioactif augmente ; le caractère **hydrophobe** de la molécule devient plus marqué et sature la solution ; si cette concentration excède une valeur définie (0.001-0.1 %) les molécules se rassemblent sous forme de petits agrégats colloïdaux appelés **MICELLES**, la présence de ces micelles provoque la diminution de l'énergie libre du système, et une chute brutale de la tension superficielle de la solution. [3]

La plupart des tensioactifs sont d'origine synthétique mais certains ; de plus en plus utilisés ; sont d'origine naturelle. [4]

2. Classification des Tensioactifs :

On distingue les tensioactifs d'origine synthétique qui se divisent eux-mêmes en deux groupes ; tensioactifs ioniques et non ioniques ; et les tensioactifs naturels. [4]

Il existe de différentes classifications possibles des tensioactifs ; ils peuvent être classés en fonction de :

- La nature de leur tête polaire (non ionique ; anionique ; cationique ou amphotère)
- La longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10) ; détergents (C12-C16) ; émulsionnants ou adoucissants (C18-C22)
- De leur origine : naturelle ou synthétique.

Tableau I.1 : classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire.

Types de TA	Exemples de tensioactifs	Applications	Les avantages	Les inconvénients
Non ioniques	- Ethoxylates - Alkylpolyglucoside	- Emulsifiants - mouillants - non irritants	- les plus respectueux des cheveux - bon pouvoir détergent	- les plus coûteux - peu moussants.
Anioniques	- Savons - Carboxylates	- Agents nettoyants - Agents moussants	- Très bon pouvoir moussant - Bon pouvoir détergent	- Manquent de douceur. - Peu démêlant. - Difficiles à coiffer.
Cationiques	- Amines - Ammoniums quaternaires	- Adoucissants textiles - Bactéricides shampoings	- Apportent douceur et brillance - Pouvoir bactéricide	- Peu détergents - Peu moussants. - Tendance à alourdir le cheveu.
Zwitterioniques	- Bétaines - phospholipides	- Moussants - Détergents - Peu irritants	- Très bien tolérés par la peau - Ne pique pas les yeux	- Parfois ; on relève des cas de sensibilisation.

2.1.LES TENSIOACTIFS IONIQUES :

Ils sont ionisés en solution aqueuse ; très hydrophiles, ils sont eux-mêmes partagés en trois sous-groupes : tensioactifs anioniques ; cationiques, amphotères.

- **Les tensioactifs anioniques :**

La partie hydrophile est chargée négativement. Ils sont surtout détergents ; mouillants ; moussants. [4]

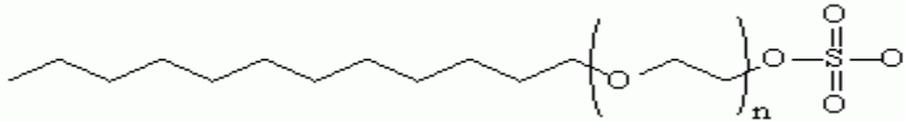


Figure II.2 : Exemple d'un tensioactif anionique (Sodium laureth sulfate).

- **Les tensioactifs cationiques :**

La partie hydrophile est chargée positivement. Ils sont surtout antiseptiques ; conditionneurs et substantifs à la kératine (ils se fixent solidement à la surface de la peau, des cheveux et des poils). [4]



Figure II.3 : Exemple d'un tensioactif cationique (fatty amine salt).

- **Les tensioactifs amphotères :**

La partie hydrophile porte une charge négative et une charge positive. La nature de la charge varie en fonction du PH ; ils sont cationique en milieu acide ; anioniques en milieu alcalin ; ils possèdent à la fois les propriétés des anioniques et celles des cationiques mais à un degré moindre. Ils sont compatibles (ils peuvent se mélanger) avec tous les types de tensioactif lorsque le PH du milieu est compris entre 5 et 8. [4]

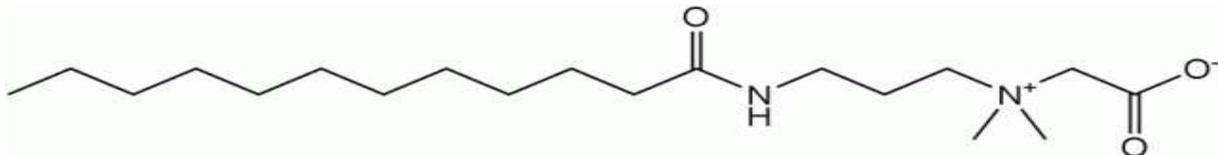


Figure II.4 : Exemple d'un tensioactif amphotère (cocamidopropyle betaine).

2.2.LES TENSIOACTIFS NON IONIQUES :

Ils ne sont pas ionisables ; leur partie lipophile est constituée par une chaîne grasse plus ou moins longue ; leur partie hydrophile est elle aussi variable. On peut donc trouver dans ce groupe des substances très lipophiles et d'autres très hydrophile ; ainsi que tous les intermédiaires. [4]

Les tensioactifs non ioniques sont surtout émulsionnants ; mouillants ; solubilisant ils ne sont pas sensibles aux variations de pH. Ils sont compatibles avec tous les types de tensioactifs. [4]



Figure II.5 : Exemple d'un tensioactif non-ionique (polyoxyéthylène POE).

2.3.LES TENSIOACTIFS D'ORIGINE NATURELLE :

De nombreux exemples pour ce type de tensioactifs tel que :

Le cholestérol : D'origine animale, utilisée en cosmétique, il rentre dans la composition des liposomes

La lécithine : D'origine végétale (glycérophospholipide); utilisée en cosmétique comme agent émulsionnants, elle rentre dans la composition des liposomes

La saponine : D'origine végétale, utilisée dans la cosmétique comme agents moussant à la place des tensioactifs synthétiques

Les protéines : Peuvent être d'origines différentes, utilisée principalement comme stabilisateurs de dispersion. [4]

3. PROPRIETES DES TENSIOACTIFS :

3.1.Propriétés physico-chimiques :

Ils s'adsorbent aux interfaces pour réduire la tension superficielle.

Lorsque les molécules de tensioactif en solution sont suffisamment concentrées, s'associent entre elles ; on obtient la formation de micelles s'il s'agit d'un tensioactifs hydrophile ; le solvant est l'eau et les micelles sont dites **directes** ; si le tensioactifs est lipophile ; le solvant est l'huile et les micelles sont dites **indirectes**.

La concentration en tensioactif à partir de laquelle se forment les micelles est la concentration micellaire critique (**CMC**) ; cette valeur est caractéristique du tensioactif. [4]

3.2. Propriétés technologiques :

Ils peuvent être :

- **Mouillants** : ils diminuent la tension entre un liquide et un solide ; ils permettent donc de la mieux étaler le produit sur la peau.
- **Détergents** : ils facilitent l'élimination des impuretés en les décochant.
- **Moussant** : ils favorisent la dispersion d'un gaz dans un liquide ; et permettent ainsi de former de la mousse.
- **Dispersants ou dispersif** : ils permettent la solubilisation de substance en formant des micelles.
- **Emulsionnants** : ils diminuent la tension entre deux liquides pour favoriser la formation d'un mélange homogène.
- **Solubilisant** : ils stabilisent l'interface entre les gouttelettes de la phase dispersée et la phase dispersante ; ou ils limitent la rencontre des gouttelettes en créant une répulsion entre elles.

4. LES EMULSIONS :

5.1 Définition :

Une émulsion est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide ; les deux liquides étant non miscibles :

- Le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase **dispersée** ; phase **discontinue** ou phase **interne**.
- L'autre liquide est appelé phase **dispersante** ; phase **continue** ou phase **externe**. [4]

5.2 Les types d'émulsions :

4.1.1. Emulsions simples :

Elles sont constituées d'une phase aqueuse, une phase huileuse et un émulsionnant. Selon la nature chimique de cet émulsionnant, on obtiendra des émulsions d'eau dans l'huile E/H ou l'huile dans l'eau H/E, elles peuvent être fluides ou plus au moins épaisses (crème).

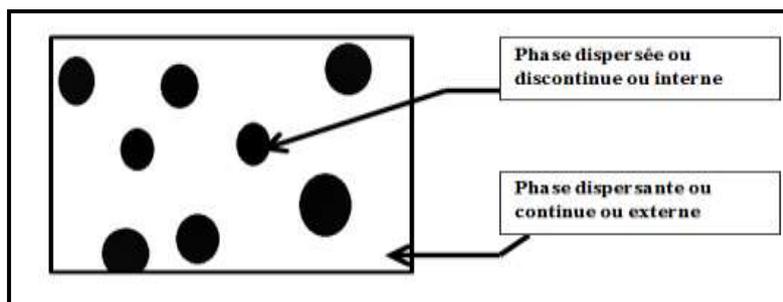


Figure II.6 : Emulsion simple (phase dispersée et phase dispersante).

Tableau I.2 : Les deux (2) types d'émulsions simples.

SENS DE L'ÉMULSION	PHASE DISPERSÉE	PHASE DISPERSANTE	SYMBOLES
Émulsion Huile dans Eau (= Huile/Eau = Oil/Water) = émulsion de type aqueux = émulsion à eau externe	lipophile	hydrophile	L/H, O/W, H/E
Émulsion Eau dans Huile (= Eau/Huile = Water/Oil) = émulsion de type huileux = émulsion à huile externe	hydrophile	lipophile	H/L, W/O, E/H

Les émulsions de type huileux étant les moins courants ; elles sont parfois appelées émulsions inverses. [5]

4.1.2. Emulsion multiples :

Il s'agit d'émulsion ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante :

- La dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H.
- A l'inverse ; la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L.
- Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et on cosmétique ; leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples. [4]

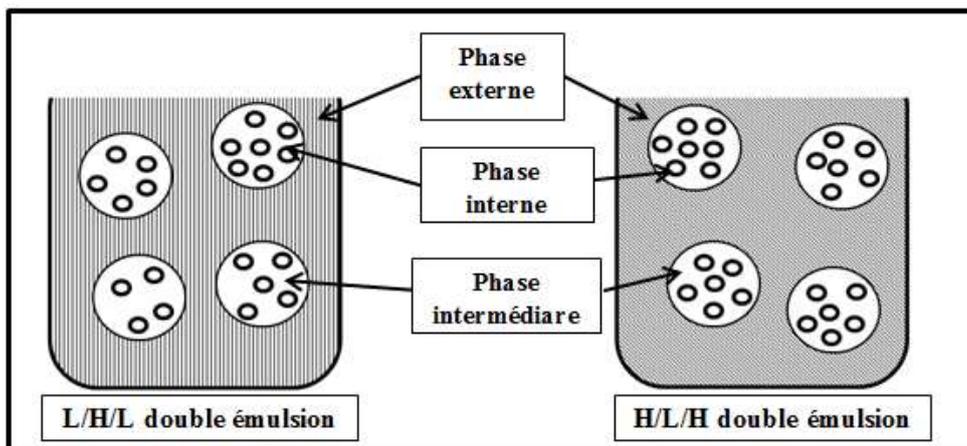


Figure II.7 : Emulsion multiples.

4.1.3. Les microémulsions :

Les microémulsions sont un mélange quaternaire d'eau ; d'huiles, de tensioactifs, et de Co tensioactifs et se forment ; contrairement aux émulsions, sans apport extérieur d'énergie. [5]

Les microémulsions sont stables dans le temps, mais leur stabilité thermodynamique est contestée, et sont transparents en raison de la faible taille des gouttelettes dans les microémulsions (5-10 nm). [5]



Figure II.7 : Structure bi-continue des microémulsions.

4.1.4. la tension superficielle ou inter-faciale :

Le phénomène physique principal responsable de la rupture des émulsions est la tension superficielle qui se développe à l'interface air/liquide suite de la différence d'attraction des molécules entre elles.

Lorsqu'on divise la phase dispersée en multiples gouttelettes, on augmente considérablement la surface, plus la différence entre les tensions superficielles des deux liquides est grande, plus les deux liquides auront tendance à se séparer. [4]

5.3 Stabilisation des émulsions :

Pour éviter la rupture des émulsions ; il est nécessaire d'introduire dans le mélange deux types de substances : un tensioactif et un épaississant.

5.3.1 Les épaississants :

L'épaississant est introduit dans la phase continue ; il supprime ou ralentit le déplacement vers le haut ou vers le bas des gouttelettes dispersées sous l'effet de la pesanteur. Il empêche donc la sédimentation ou le crémage.

Les épaississants d'une phase continue aqueuse sont des substances d'origine le plus souvent végétale : extraits d'algues (alginates) ou de graines (galactomanannes, pectines) ; mais aussi synthétiques (carbomère = carboxol).

Les épaississants d'une phase continue huileuse sont d'origine minérale : silice et dérivés.
[4]

5.3.2 Les tensioactifs :

Les molécules de tensioactif se disposent entre l'huile et l'eau ; en orientant leur partie hydrophile vers l'eau et leur partie lipophile vers l'huile. Les tensioactifs constituent une véritable liaison entre la phase aqueuse et la phase grasse.

Selon leur nature chimique ; ils permettent d'obtenir des dispersions d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau ; ils empêchent le rassemblement des gouttelettes dispersées et le phénomène de coalescence ; ce sont des émulsionnants. [4]

6 Application des tensioactifs :

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ces substance jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation des produits détergents ; cosmétiques et autres ; soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile ; des métaux ; du cuir ; du pétrole etc....

6.1 Détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents ; ils représentent en moyenne 20% de leur composition. Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaité pour

le détergent qui peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide. Il faut distinguer la détergence ménagère et la détergence professionnelle ; cette dernière concerne spécifiquement les industries et les institutions (écoles ; hôpitaux ; etc...). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection représente le plus gros marché. La détergence ménagère ; quant à elle ; regroupe plusieurs grandes classes de produits : les lessives ; les adoucissants ; les produits vaisselle et d'entretien ; le secteur des lessives est plus gros consommateur de tensioactif ; il représente plus de 50% du marché mondial. [6]

6.2 Cosmétique :

Il faut distinguer deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée englobe les produits d'hygiène lavant, tels que les shampooings ; gels douche et dentifrices, dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif est recherchée.

La cosmétique blanche met à profit les propriétés dispersantes et stabilisantes ; et concerne les produits de beauté ; les maquillages et d'autres produits de soins. [7]