

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE ENVIRONNEMENT

THEME

**Etude des propriétés moussantes de tensioactifs cationiques
éco-compatibles.**

Présenté par :

- **BELLALI NADIA**
- **HASSANI KAHINA**

Soutenu publiquement, le 10 / 07 / 2019, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme Amar Anissa</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mme Azira Hakima</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promotrice</i>
<i>Mme Fellah Amel</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme Kichou Nora</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-promotrice</i>



Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu tout puissant de nous avoir donnée la volonté, la force, le courage et la patience pour terminer ce travail.


Nous remercions notre promotrice Mme AZIRA Hakima, maitre de conférences classe « A » à l'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou de nous avoir permis de travailler sur ce thème ainsi que ses précieux conseils.

Nous remercions notre Co-promotrice Mme KICHOU Nora, de nous avoir guidées et pour tous les conseils indispensables et précieux quelle nous a donnée.

Nous remercions Mme Amar Anissa (MCB à l'université de Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou) de nous avoir fait l'honneur d'être la présidente de notre jury.

Nous remercions Mme Fellah Amel (MAA à l'université de Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou) d'avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous remercions les ingénieurs du laboratoire pédagogique de chimie de l'environnement, de nous avoir permis d'effectuer nos analyses, et d'avoir mis à notre disposition les matériels nécessaires et particulièrement pour leurs conseils et leur gentillesse tout au long de notre pratique.





Dédicaces

Je dédie ce travail qui est le fruit de nos efforts à :

*Mes très chers parents pour leur sacrifice, amour,
tendresse et encouragement.*

Mes frères Halilm, Azwaw et Mohand

*Et ma très chère sœur Katia, mon beau-frère Rabah, mon
neveu adoré Ilyas*

Et pour toute ma famille.

*Mes amis Fadhila, Djoher, Maria, Hassina, Nejm et Akli
qui n'ont jamais cessé de veiller sur mon devoir et qui ont
essayé de me soutenir d'une manière ou d'une autre au
cours de mon processus éducatif.*

*À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce
mémoire.*

Nadia





Dédicaces

Je dédie ce travail qui est le fruit de nos efforts à :

*Mes très chers parents pour leur sacrifice, amour,
tendresse et encouragement.*

Mes frères Slimane et Yacine

Et ma très chère sœur Sadia, mon beau-frère Samir

Et pour toute ma famille.

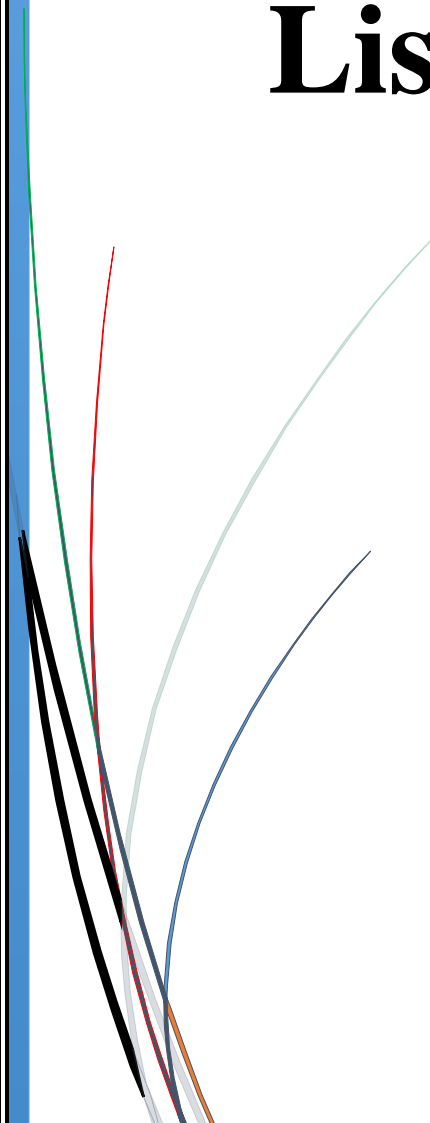
*Mes amis qui n'ont jamais cessé de veiller sur mon devoir
et qui ont essayé de me soutenir d'une manière ou d'une
autre au cours de mon processus éducatif.*

*À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce
mémoire.*

Kahina



Liste des figures



Liste des figures

Figure I.1	Schéma d'une molécule tensioactive.....	03
Figure I.2	Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution.....	10
Figure I.3	Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle.....	11
Figure I.4	Schéma du mouillage d'une surface par les gouttes de différentes solutions.....	11
Figure I.5	Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E.....	12
Figure II.1	Structure d'une mousse liquide.....	13
Figure II.2	Schéma d'une mousse liquide et mousse solide.....	14
Figure II.3	Effet Gibbs-Marangoni.....	15
Figure II.4	Mécanisme de répulsion électrostatique (a) et stérique (b) entre les couches adsorbées.....	16
Figure II.5	Maximum de moussabilité.....	16
Figure III.1	Mesure du pouvoir moussant selon la norme AFNOR NFT 73-404.....	24
Figure IV.1	Montage de mesure du pouvoir moussant	26
Figure IV.2	Hauteur de mousse initiale en fonction de la concentration des amides de glycine bétaine et des tensioactifs commerciaux à T= 25°C.....	28
Figure IV.3	Hauteur de mousse initiale en fonction de la concentration du SDS à T= 25°C.....	29
Figure IV.4	Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (amide stéarique brut).....	29

Figure IV.5	Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (amide stéarique semi purifié).....	30
Figure IV.6	Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (amide oléique).....	30
Figure IV.7	Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (SDS).....	31
Figure IV.8	Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (CTAB).....	31
Figure IV.9	Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (glucocon 215)	32
Figure IV.10	Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (glucocon 600)	32
Figure IV.11	Paramètre R ₅ en fonction de la concentration des tensioactifs cationiques et tensioactifs commerciaux à T= 25 ⁰ C.....	33
Figure IV.12	Influence de la température sur la hauteur de mousse initiale des amides de glycine bétaine synthétisés et des tensioactifs commerciaux (a) au-dessus de la CMC ; (b) à la CMC et (c) au-dessous de la CMC.....	34
Figure IV.13	Influence de la température sur la stabilité de la mousse des amides de glycine bétaine synthétisés et des tensioactifs commerciaux (a) au-dessus de la CMC ; (b) à la CMC et (c) au-dessous de la CMC.....	35
FigureIV.14	Influence de la longueur de chaine hydrophobe sur les propriétés moussantes des amides de glycine bétaine.....	36

FigureIV.15 Influence de la température sur la hauteur de mousse initiale des amides de glycine bétaine en fonction de la longueur de chaine.....**37**

FigureIV.16 Influence de la température sur la stabilité de la mousse des amides de glycine bétaine en fonction de la longueur de chaine.....**38**

FigureIV.17 Influence de la température sur la stabilité de la mousse des amides de glycine bétaine en fonction de la longueur de chaine..... **39**



Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1	Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire.....	04
Tableau I.2	Les différents secteurs d'application des tensioactifs.....	08
Tableau I.3	Application d'ammonium quaternaire.	08
Tableau I.4	Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB	09
Tableau III.1	Tensioactifs étudiés.....	21
Tableau III.2	La concentration micellaire critique et masses utilisées de chaque TA.....	22



Liste des abréviations

Liste des abréviations

CMC : Concentration micellaire critique

E/H : Eau dans Huile

H/E : Huile dans Eau

HLB : Balance hydrophile-lipophile.

PH : Potentiel hydrogène.

APG: Alkyl polyglucoside.

SDS: Sodium dodécylsulfate.

CTAB : Le bromure de Cetyl triméthyl ammonium.

Glucopon215 : Alkyle polyglucoside.

Glucopon650 : Alkyle polyglucoside.

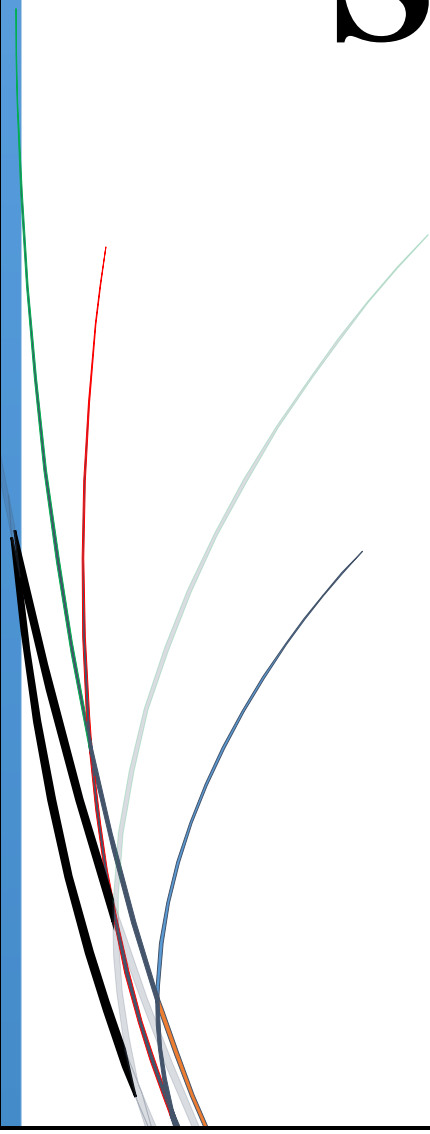
Amide oléique : Mésylate de bétainylamino octadéc-9-ène.

Amide Stéarique brut : Mésylate de bétainylaminooctadécane (brut réactionnel).

Amide stéarique semi purifié : Mésylate de bétainylaminooctadécane (semi purifié).

Amide myristique : Mésylate de bétainylaminotétradécane (brut réactionnel).

Sommaire



Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I : Généralités sur les tensioactifs	
I.1-Qu'est-ce qu'un tensioactif ?.....	03
I.1.1- Un peu d'histoire.....	03
I.1.2- Définition	03
I.1.3- Classification	04
I.1.3.a- Les tensioactifs cationiques	04
I.1.3.b- Les tensioactifs anioniques	04
I.1.3.c- Les tensioactifs amphotères.....	05
I.1.3.d- Tensioactifs non ioniques.....	05
I.1.4- Les tensioactifs naturels.....	05
I.2- La voie de production des tensioactifs synthétiques.....	06
I.2.1- La synthèse des agrotensioactifs cationiques	06
I.3- Applications de tensioactifs.....	07
I.3.1- Quelques applications des tensioactifs cationiques	08
I.4- Propriétés des tensioactifs.....	09
I.4.1- Balance hydrophile-lipophile (HLB)	09
I.4.2- Concentration micellaire critique et tension de surface	09
I.4.2.a- Tension de Surface	09

I.4.2.b- Concentration Micellaire Critique (CMC).....	10
I.5- Les différents pouvoirs des tensioactifs	11
I.5.1- Pouvoir solubilisant	11
I.5.2- Pouvoir Mouillant	11
I.5.3- Pouvoir Emulsifiant	12
I.5.4- Pouvoir Moussant	12
 Chpitre II : Notions fondamentales sur le pouvoir moussant	
II.1- Description d'une mousse	13
II.2- Caractérisation de la mousse	14
II.3- Les trois étapes dans la vie d'une mousse et les phénomènes associés	14
II.3.1- Formation de la mousse	15
II.3.1.a- Adsorption du tensioactif à la surface gaz-liquide.....	15
II.3.1.b- Séparation du gaz par gravité.....	15
II.3.1.c- Effet de Gibbs-Marangoni.....	17
II.3.1.d- Effets cinétiques.....	16
II.3.2- Mûrissement de la mousse	17
II.3.2.a- Ségrégation des bulles et drainage gravitationnelle du liquide.....	17
II.3.2.b- Succion capillaire.....	17
II.3.2.c- Diffusion gazeuse interbulles.....	17
II.3.3- Mousse persistante à films minces.....	18
II.4- Rôle de la formulation.....	18
II.4.1- Tensioactifs et additifs	18
II.5- Choix des surfactifs	18

II.5.1- Supermoussants cationiques.....	18
II.5.2- Taille et structure des groupes hydrophile et lipophile.....	19
II.5.3- Longueur de la chaîne optimale des savons d'acides gras naturels.....	19
II.6- Mesure du pouvoir moussant	19

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1- Matériel	20
III.1.2- Matériel du laboratoire	20
III.1.2.a- Appareillages.....	20
III.1.3- Produits.....	20
III.2.1- Préparation des solutions aqueuses de tensioactifs.....	21
III.2.2- Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussante	22

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1- Etude des propriétés moussantes.....	24
IV.1.2- Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes	24
IV.2- Propriétés moussantes des tensioactifs cationiques synthétisés	27
IV.2.a- Pouvoir moussant	27
IV.2.b- Stabilité des mousses	29
IV.2.c- Effet de la température sur les propriétés moussantes.....	34
IV.2.d- Influence de la longueur de la chaîne hydrophobe sur les propriétés moussant	38

Conclusion générale	40
----------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Résumé



Introduction

Générale

Introduction générale

La consommation annuelle mondiale des tensioactifs rencontre aujourd'hui une augmentation importante dans plusieurs secteurs, 75 à 80% de ces composés amphiphiles sont issus de la pétrochimie. Il s'avère que dans le contexte de développement durable et en réponse à la mise en place actuelle de la réglementation mondiale, de nouveaux tensioactifs sont à développer à partir des matières premières naturelles renouvelables. Les prévisions de leur consommation incitent un accroissement significatif de leur production. Pour satisfaire cette demande, il est nécessaire de développer de nouvelles molécules amphiphiles répondant aux nouveaux besoins et exigences des industriels, produits performants à coût réduit, et des produits éco-compatibles ayant un impact réduit sur l'environnement.

Les tensioactifs cationiques représentent qu'environ 7% du volume mondial de production de tensioactifs. Toutefois, ils sont extrêmement utilisés pour leurs propriétés particulières et sont employés dans un large domaine d'application. Les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires généralement obtenus par quaternisation d'amines grasses à l'aide d'agents de méthylation. Afin d'éviter cette étape généralement toxique et répondre au besoin de plus en plus pressant des consommateurs pour des produits naturels, des agro-tensioactifs cationiques composés uniquement de dérivés naturels biocompatibles ont été synthétisés par un procédé *One pot* respectant au mieux les principes de la chimie verte à partir des matières premières d'origine végétale et renouvelables à savoir la glycine bêtaïne (sous-produit de l'industrie du sucre) et les amines grasses issues d'huiles végétales telles que le colza et le tournesol.

En vue d'une application de ces derniers dans les domaines de la détergence et cosmétique, nous nous sommes intéressées à l'étude des propriétés moussantes de ces tensioactifs de synthèse et comparé leur pouvoir à ceux de produits commerciaux.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons quelques généralités sur les tensioactifs (les cationiques en particulier) ainsi que les différents domaines d'application de ces agents de surface.

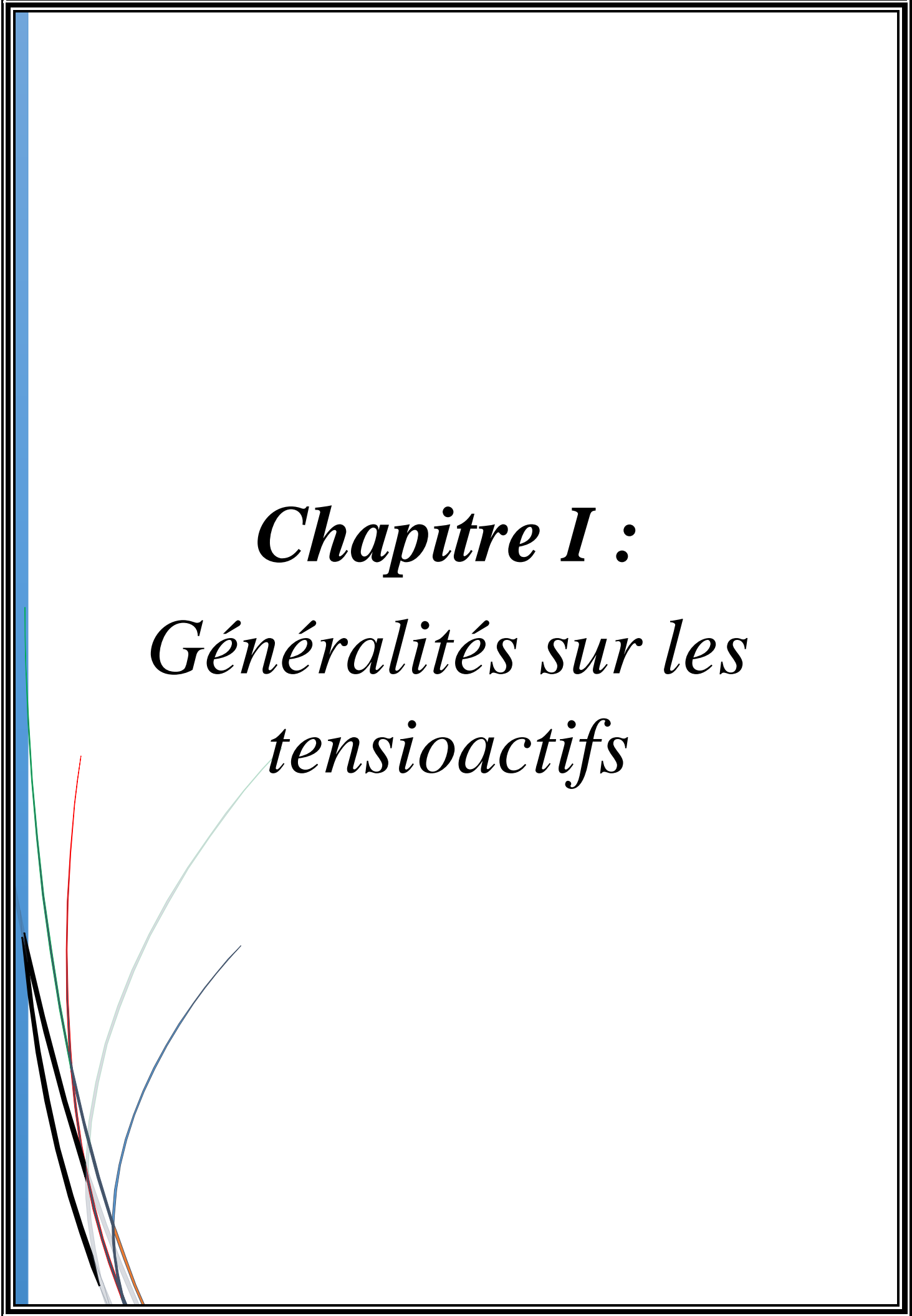
Une revue bibliographique sur la physicochimie des mousses (systèmes stabilisés par les agents de surface) sera développée dans le deuxième chapitre.

Introduction générale

Le troisième chapitre est consacré aux descriptions du matériel, des produits ainsi que des protocoles suivis lors de notre étude.

La détermination des propriétés moussantes des tensioactifs cationiques de synthèse et la comparaison avec celles des produits commerciaux feront l'objet du chapitre 4.

Une conclusion générale et des perspectives pour les travaux ultérieurs seront données à la fin de ce manuscrit.



Chapitre I :
Généralités sur les
tensioactifs

I.1. Qu'est-ce qu'un tensioactif ?

I.1.1. Un peu d'histoire :

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-âge pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, fut créé en Allemagne [1].

A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [2].

I.1.2. Définition :

Les tensioactifs sont des composés chimiques organiques dont la molécule comporte d'une part un groupement polaire hydrophile capable d'assurer leur solubilisation dans l'eau et d'autre part un radical constitué d'une chaîne carbonée lipophile, c'est-à-dire hydrophobe (Figure I.1). Cette structure particulière permet de modifier certaines propriétés physiques au niveau des interfaces en abaissant en particulier les tensions interfaciales [3].

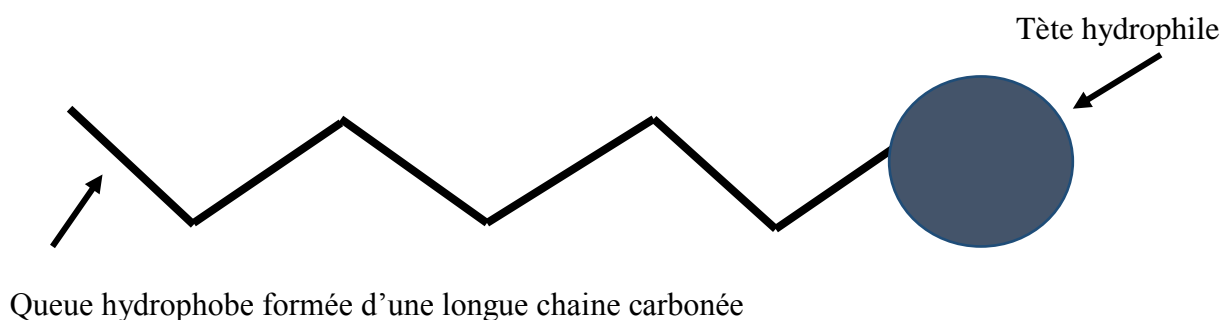


Figure I.1: Schéma d'une molécule tensioactive

Ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que pour la lessive, les détergents, les cosmétiques, etc..., dans une concentration particulière que l'on appelle la CMC (Concentration Micellaire Critique). Les tensioactifs peuvent se regrouper, cet agrégat s'appelle une micelle, elle sépare deux milieux distincts [4].

I.1.3. Classification :

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction :

- De la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) (Tableau I.1) [5].
- De la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C₈-C₁₀), détergents (C₁₂-C₁₆), émulsionnants (C₁₈-C₂₂) [2].
- De leur origine, naturelle ou synthétique

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

	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Cationiques	Ammonium quaternaires (R ₄ N ⁺) Ester d'ammonium quaternaire	Adoucissants textiles Emulsionnants, Bactéricides, Shampooings
Anioniques	Carboxylate (RCO ₂ ⁻) Sulfonates (RSO ₃ ⁻) Sulfates (RSO ₄ ⁻)	Agents nettoyants (détergents), Agents moussants
Non ioniques	Ethoxylates Polyols Alkylpolyglucosides (APG)	Emulsifiants Mouillants Non irritants (produits de soin pour la peau)
Zwitterioniques	Bétaïnes Phospholipides	Moussants Détergents Peu irritants (hygiène corporelle)

I.1.3.a. Les tensioactifs cationiques :

Ces composés se dissocient en solution en un cation organique, et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactants sont des composés azotés de type sels d'amines grasses [6] ou d'ammoniums quaternaires. Ces surfactants sont beaucoup plus chers à fabriquer que les antérieurs, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes possédant une charge négative.

Cette adsorption en fait d'excellents agents antistatiques, hydrophobants et mêmes inhibiteurs de corrosion, utilisés dans les produits tant industriels que d'usage domestique [7].

I.1.3.b. Les tensioactifs anioniques :

Les surfactants anioniques se dissocient en un anion amphiphile, et un cation qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme les alkylbenzensulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinates, les dispersants du type lignisulfonates, etc...La production des surfactants anioniques représente environ 55% des surfactants produits annuellement dans le monde. [7]

I.1.3.c. Les tensioactifs amphotères :

Les surfactants dits amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique, l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est à dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle. Ces surfactants sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres surfactants et dans la plupart des cas, ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutiques ou cosmétiques [7].

I.1.3.d. Tensioactifs non ioniques :

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse [8]. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile [6].

Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols, des éthers de polyols, des alcanolamines et des alkylpolyglucosides (APG).

I.1.4. Les tensioactifs naturels :

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles (cette source peut être d'origine animale ou végétale). Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Pour les tensioactifs naturels aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les

phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactifs réellement naturels. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux.

Généralement les termes de tensioactif naturel ou bio-tensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. En effet, un tensioactif de synthèse dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactif naturel ou bio-tensioactif.

Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit dérivés de polyols comme les alkyl polyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides, soit dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyols sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés [6].

I.2. La voie de production des tensioactifs synthétiques :

La majorité des tensioactifs produits aujourd'hui est issue de l'industrie pétrochimique. Ces molécules peuvent également être synthétisées à partir d'huiles végétales. Les tensioactifs d'origine renouvelable représentent actuellement 20% du volume mondial [9]. Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines.

I.2.1. La synthèse des agrotensioactifs cationiques :

- **A partir des acides gras :**

Les acides gras peuvent être estérifiés pour produire notamment des esters de sucre ou de glycérol. L'essentiel des acides gras est utilisé pour la fabrication de savons.

Les imidazolines résultent de la condensation d'un acide gras et d'un dérivé d'éthylenediamine, suivie d'une cyclisation. Ce type d'agents de surfaces est très utilisé dans les formulations de shampoings car il est non agressif vis-à-vis des muqueuses [10].

- **A partir des acides aminés :**

Les principaux tensioactifs cationiques à base d'acides aminés sont ceux dérivés de l'arginine. Les $N\alpha$ -acylarginines esters de méthyle avec une longueur de chaîne de 8 à 14 carbones et les $N\alpha$ -laurylarginines esters d'éthyle et de propyle sont obtenus avec des

rendements de 65 à 80%. La synthèse est réalisée dans le DMF, en présence de triéthylamine, d'acide gras et de dicyclohexylecarbodiimide, durant 48h, à température ambiante [11, 12]

D'autres types de tensioactifs cationiques obtenus avec l'arginine sont synthétisés selon de synthèse multi-étapes nécessitant de nombreuses étapes de purifications. [13]

- **A partir des amines grasses :**

Les amines peuvent être salifiées par un agent acide ce qui conduit aux différents sels d'amines. Les principales applications de ces sels sont la préparation de bitumes pour les revêtements routiers, l'antimottage des engrais et la flottation des minerais.

-Les amines éthoxylées sont obtenues par condensation d'oxyde d'éthylène et d'amines primaires ou secondaires. Elles ont un léger pouvoir cationique et sont utilisés comme retardateurs de teintures dans les textiles [10].

-Les aminoxydes sont issues d'amines grasses tertiaires après réaction avec de l'eau oxygénée [10]. A un pH inférieur à 6.5 par fixation sur l'azote d'une charge positive en excès, ils forment une mousse fine et stable, ils sont utilisés comme stabilisateurs de mousse dans les bains moussants et les shampooings, ils sont également biodégradables. Par contre, ils ont l'inconvénient de libérer au cours du temps des amines irritantes, ce qui entraîne l'abandon progressif de l'utilisation de ce type de surfactants en cosmétique. [14]

-Les sels d'ammonium quaternaires sont synthétisés à partir des amines tertiaires à l'aide d'un agent de quaternisation. Il en existe plusieurs classes, ils entrent essentiellement dans la composition des assouplissants pour le linge sur le continent nord-américain [10]. Les principaux conservateurs bactéricides et fongicides sont le chlorure, le bromure de diméthylbenzyl ammonium et le chlorure de diisobutylphénoxyéthoxyéthyl diméthylbenzyl ammonium.

Les ammoniums quaternaires sont également connus comme allergènes mais une augmentation de la longueur de chaîne diminue ce caractère. Un haut degré d'insaturations permet d'obtenir un surfactif liquide, plus facile à formuler comme les ammoniums quaternaires oléiques [14].

I.3. Application de tensioactifs :

Les domaines d'applications des tensioactifs sont multiples (tableau I.2). Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, du cosmétique et des usages industriels [15].

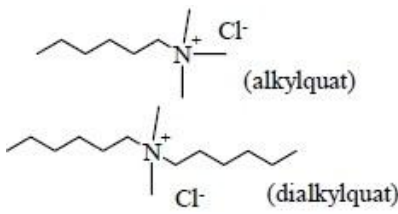
Tableau I.2 : Les différents secteurs d’application des tensioactifs [15]

Type de secteur	Domaine d’application
Détergence	<ul style="list-style-type: none"> • Représente en moyenne 20% de leur composition concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. • Regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives (50%), les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien.
Cosmétique	<ul style="list-style-type: none"> • Cosmétique rincée (produits d'hygiène lavant tels que les shampooings, gels douches, dentifrices). • Cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin).
Industriel	<ul style="list-style-type: none"> • Les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile.

I.3. 1. Quelques applications des tensioactifs cationiques :

Le terme tensioactif se réfère à une propriété physicochimique du composé. Toutefois, suivant leurs applications, on retrouve ces molécules sous les qualificatifs de savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, antistatique, inhibiteur de corrosion. Le (TableauI.3) montre la structure chimique de l’ammonium quaternaire et sa principale application industrielle [15].

Tableau I.3 : Application d’ammonium quaternaire [15].

Ammonium quaternaire	Caractère	Utilisation
 <p>(alkylquat)</p> <p>(dialkylquat)</p>	<p>charge positive qui leur permet de s’adsorber sur les substrats chargés négativement.</p>	<p>Agent antistatique et adoucissent (produit de rinçage linge et cheveux)</p> <p>Bactéricide (désinfectants chirurgicaux antiseptiques)</p>

I.4. Propriétés des tensioactifs:

Les tensioactifs sont des composés qui, dissouts dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à l'interface, ce qui leur permet d'améliorer la mouillabilité d'un liquide, de stabiliser une mousse ou une émulsion, de favoriser la dispersion d'un solide dans un liquide [16]. Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs, qui déterminent leurs applications potentielles, dépendent de plusieurs grandeurs physiques.

I.4.1 Balance hydrophile-lipophile (HLB) :

La HLB, définie par Griffin [17], est une valeur empirique qui représente la polarité globale des molécules amphiphiles. La HLB d'un tensioactif est liée à sa solubilité.

La HLB est l'expression directe de l'équilibre hydrophile/lipophile, qui conditionne les propriétés et donc les applications des tensioactifs (tableau I.4) [18].

Tableau I.4. Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB [18]

Propriétés du tensioactif	Valeur de HLB	Solubilités
Antimousse	1.5-3	Lipophile ↑
Emulsifiant eau dans l'huile	3-6	
Mouillant	7.9	
Emulsifiant huile dans l'eau	8-18	Hydrophobe ↓
Détergent	13-15	
Peptisant-solubilisant	15-18	

I.4.2. Concentration micellaire critique et tension de surface :

I.4.2.a. Tension de Surface (γ):

La tension de surface ou tension superficielle est la tension qui existe à l'interface entre un gaz et un liquide. La tension interfaciale est la tension qui existe à l'interface entre deux liquides non miscibles ou entre un liquide et un solide. De par leur structure amphiphile, les tensioactifs sont capables de s'adsorber et de s'accumuler sur tous les types d'interface et d'abaisser la tension interfaciale [19].

I.4.2.b. Concentration Micellaire Critique (CMC) :

En milieu aqueux et à faible concentration, les tensioactifs s'adsorbent à l'interface air-eau d'un liquide pour former un film mono moléculaire compact et diminuent l'énergie libre interfaciale. Les molécules s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration.

Au-delà d'une concentration précise appelée concentration micellaire critique (CMC), la surface du liquide devient saturée en molécules de tensioactifs et la tension superficielle du liquide reste constante. L'addition supplémentaire de tensioactifs provoque un auto-assemblage spontané des monomères en agrégats qui peuvent être divers, définis par leur taille et leur nombre d'agrégation (nombre de molécules composant l'agrégat) (Figure I.2) [19].

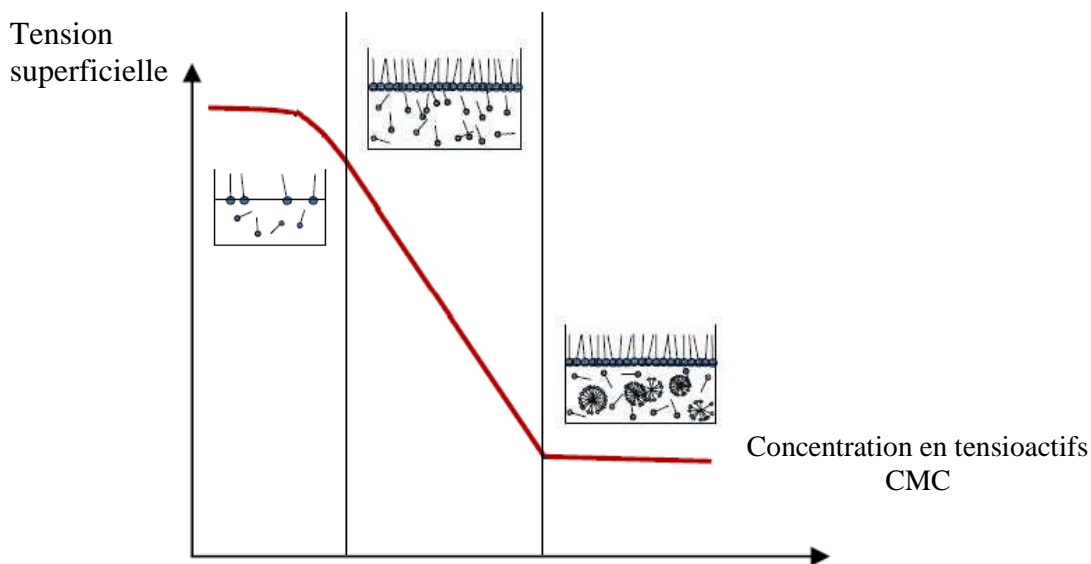


Figure I.2: Courbe de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs en solution [19].

Il faut également noter que les tensioactifs constituant l'architecture en solution, sont en équilibre constant avec les monomères de tensioactif libres en solution et à l'interface. [19]

I.5. Les différents pouvoirs des tensioactifs :

I.5.1. Pouvoir solubilisant :

Dans la structure des micelles, des matières organiques peu ou pas solubles dans l'eau peuvent s'incorporer dans le cœur lipophile des agrégats de tensioactifs (Figure I.3). On observe alors une solubilisation [20]. Cette propriété solubilisante est très recherchée en détergence et dans les systèmes de dépollution des sols [21].

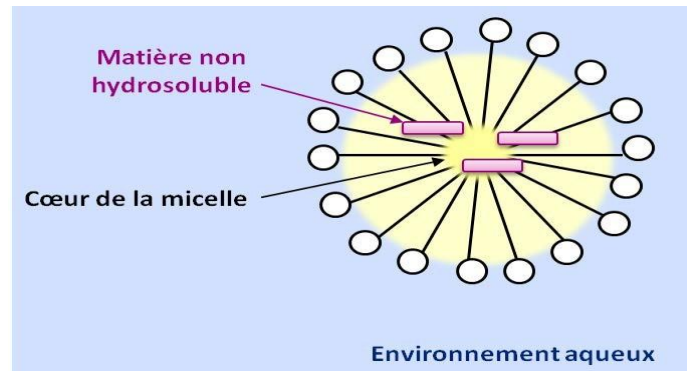


Figure I.3 : Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle [21]

I.5.2. Pouvoir Mouillant :

Le pouvoir mouillant d'une solution définit son aptitude à s'étaler sur une surface, se substituant ainsi à l'air pour aboutir à une surface solide-liquide [19]. Le mouillage est lié à la loi d'Young-Dupré (Equation 1), qui donne l'expression de l'angle de contact θ en fonction des tensions de surface qui se dessinent entre l'air(V), le solide(S) et le liquide(L).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

Plus l'angle de contact est faible, plus le liquide (ou la solution) mouille la surface (ex. Tissu, peau...) (Figure I.4) [21].

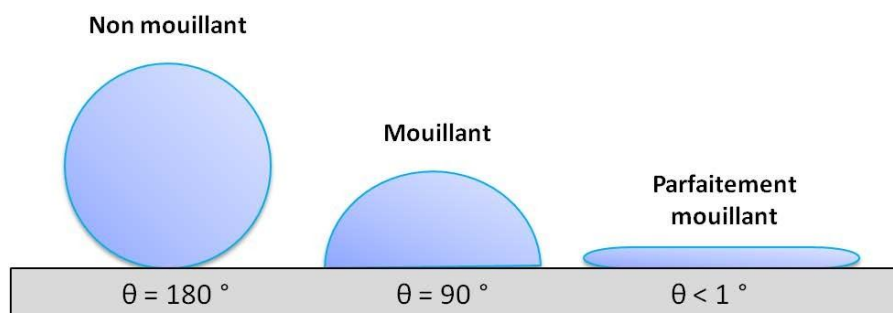


Figure I.4 : Schéma du mouillage d'une surface par les gouttes de différentes solutions. [21]

I.5.3. Pouvoir Emulsifiant :

Les tensioactifs participent au phénomène de dispersion de particules liquides, dans une autre phase liquide non miscible. Ce phénomène est appelé émulsification. Suivant le protocole d'émulsification employé et les propriétés physico-chimiques du tensioactif utilisé, on obtient soit une émulsion eau dans huile (E/H) ou huile dans eau (H/E) (Figure I.5) [22]. Cette aptitude à émulsifier est largement valorisée dans la formulation de produits cosmétiques (crème, lait) et phytosanitaires [21].

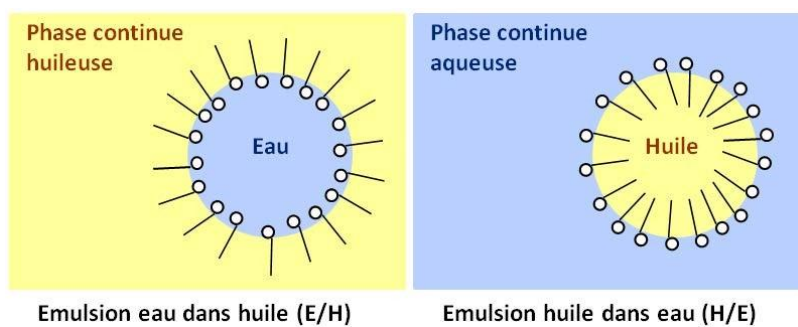


Figure I.5 : Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E

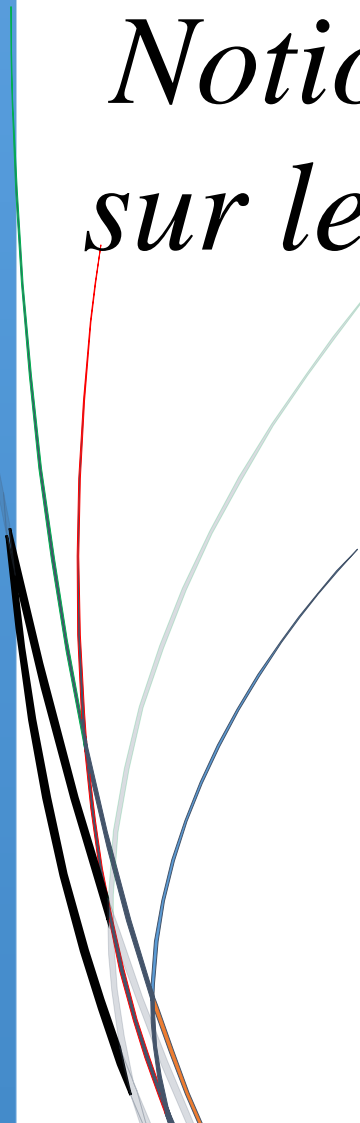
I.5.4. Pouvoir Moussant :

Une mousse est une dispersion d'un gaz, le plus souvent de l'air, dans un liquide, en présence d'un troisième composant. Les molécules amphiphiles vont s'adsorber aux interfaces gaz/liquide et les stabiliser par abaissement de la tension superficielle, limitant ainsi l'éclatement des bulles de mousse [23].

Vu l'importance de la présence ou non des mousses selon les applications envisagées nous développerons les notions fondamentales sur ce pouvoir dans le chapitre 2.

Chapitre II :

*Notions fondamentales
sur le pouvoir moussant*



Pour fabriquer une mousse, il faut disposer d'un liquide, d'un gaz et d'une certaine quantité de tensioactifs. On qualifie ces composés d'amphiphiles, ces molécules comportant une partie hydrophile et une autre hydrophobe. C'est grâce à la présence de ces deux parties antagonistes que ces molécules s'adsorbent aux interfaces et en modifient les propriétés [24].

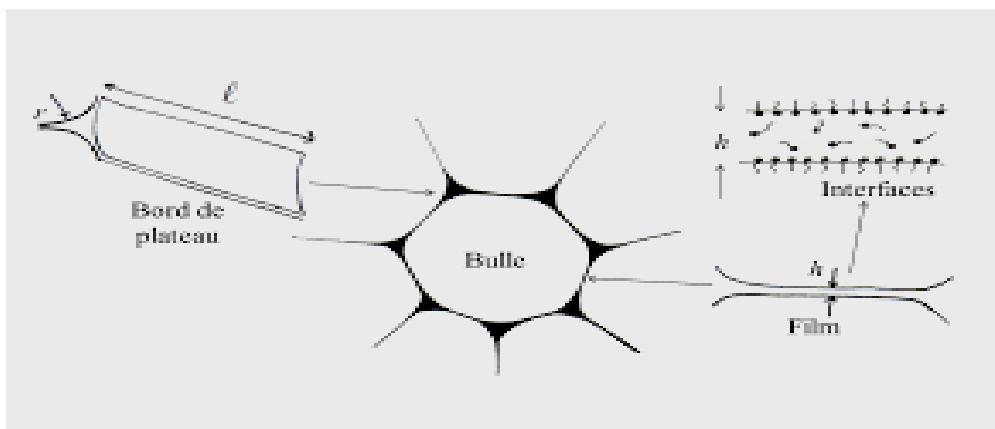
II.1. Description d'une mousse :

Une mousse est une dispersion de gaz dans du liquide (contenant des tensioactifs). Elle est ainsi constituée d'un ensemble de bulles compressées les unes contre les autres séparées par un réseau de canaux contenant le liquide. Cet objet comprend différentes échelles qui s'influencent mutuellement [25].

Le premier niveau nanométrique est celui de la molécule tensioactive nécessaire à stabiliser les films entourant les bulles. Les molécules s'organisent généralement à l'interface en monocouche la tête hydrophile dans le liquide et la queue hydrophobe dans le gaz.

Lorsque l'on approche deux interfaces liquide-gaz, on obtient un film qui constitue le deuxième niveau. Ce film est stable le plus souvent grâce à la répulsion électrostatique des tensioactifs compensant l'attraction de Vander-Waals qui elle tend à diminuer la distance entre les deux interfaces. La force d'interaction par unité de surface qui s'exerce ainsi sur les interfaces est appelée pression de disjonction [26].

L'échelle au-dessus du film de savon, en termes de taille, est celle des canaux entre les bulles, appelés par les physiciens des mousses bords de Plateau [27].



FigureII.1 : Structure d'une mousse liquide [28]

II.2. Caractérisation de la mousse :

Il y a très peu de matière solide ou liquide dans une mousse et beaucoup de gaz, c'est ce qui lui confère une faible densité. Les mousses savonneuses par exemple sont constituées de bulles de savon : des bulles d'air reliées entre elles par des films d'eau savonneuse. Les gaz utilisés pour fabriquer une mousse peuvent être de l'air ou du gaz carbonique. Ils sont parfois formés *in situ* par fermentation (levure) ou à l'aide d'un prorogène, une substance qui engendre des pores en se vaporisant sous l'effet d'une augmentation de température [29].

II.3. Types de mousses :

Dans le domaine des mousses, on distingue d'un côté, les mousses dites humides, qui contiennent une fraction volumique de liquide élevée (typiquement 5% jusqu'à 30% et même plus) et que l'on peut considérer comme dispersions de gaz dans un liquide pour lesquelles les bulles sont essentiellement sphériques, et de l'autre côté, les mousses dites sèches qui contiennent très peu de liquide (2% ou moins) et dont les bulles séparées par des films minces sont des polyèdres. Celles-ci se comportent plus ou moins comme des solides, suivant la taille des bulles et les propriétés des films qui les séparent. La fraction volumique de gaz est souvent appelée foisonnement et parfois qualité de la mousse. En revanche, on se réfère à l'humidité de la mousse pour indiquer la proportion de liquide [30].

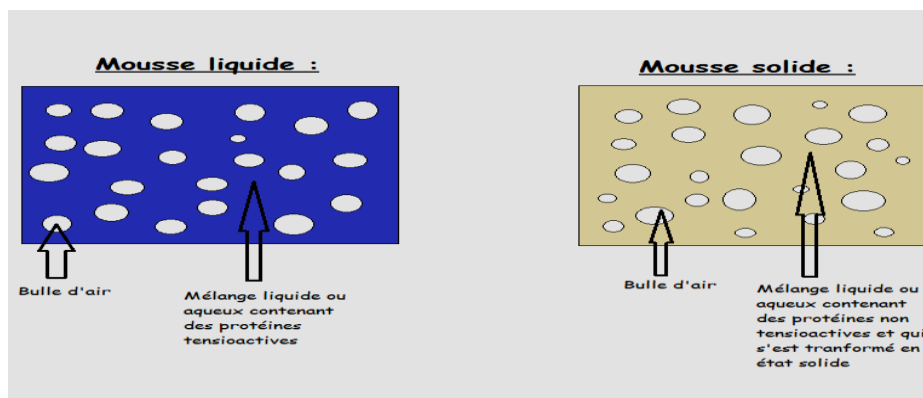


Figure II.2: Schéma d'une mousse liquide et mousse solide [31]

II.3. Les trois étapes dans la vie d'une mousse et les phénomènes associés :

S'il est relativement facile de différencier les trois étapes de la vie d'une mousse, ce n'est plus le cas en ce qui concerne les nombreux mécanismes physiques et phénomènes physicochimiques engendrés dans ces différentes étapes [32].

II.3.1. Formation de la mousse : De quelques secondes à quelques minutes

II.3.1.a. Adsorption du tensioactif à la surface gaz-liquide :

Dans les deux cas, les bulles formées représentent une augmentation de l'aire superficielle gaz-liquide. La nouvelle surface créée par barbotage ou agitation est donc disponible pour que l'adsorption d'un agent de surface présent dans le liquide se produise.

C'est toutefois la réduction de tensions qui permet la déformation, l'étirement, et finalement la rupture des bulles ou des gouttes. Plus la tension est basse, plus il est facile de créer de l'aire superficielle et c'est pour cela qu'il est indispensable de faire appel à des tensioactifs pour fabriquer des mousses [32].

II.3.1.b. Séparation du gaz par gravité :

Accumulation de bulles néanmoins, la formation du système dispersé n'est pas la seule raison d'être de la présence de tensioactifs. Dès que les bulles se forment, elles se séparent du fait de leur grande différence de densité avec la phase liquide. Ces bulles s'entassent les unes sur les autres, et dans ce processus, des films se forment entre les bulles. Ces films sont soumis à des efforts mécaniques d'étirement et il est indispensable qu'ils ne se cassent pas, puisque la mousse se forme à partir de l'accumulation de bulles [32].

II.3.1.c. Effet de Gibbs-Marangoni :

C'est ici que le surfactant joue un rôle déterminant dans ce que l'on connaît comme l'effet Gibbs-Marangoni. Quand un film épais se forme entre deux bulles, et que ces bulles se rapprochent, souvent en s'aplatissant, le film est soumis à un effort d'étirement souvent complexe, dans lequel l'aire superficielle gaz-liquide augmente rapidement. La concentration de surfactant adsorbé (appelée adsorption Γ en molécules par unité de surface) tend alors à diminuer dans la zone étirée où le film est plus mince que dans les zones voisines [32].

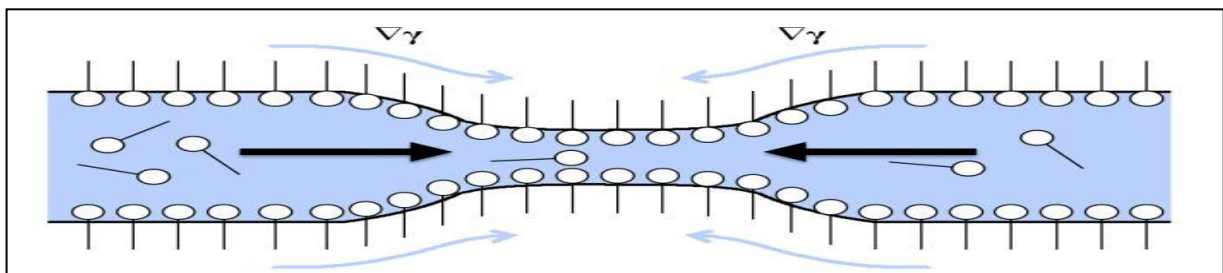


Figure II.3 : Effet Gibbs-Marangoni [33]

En absence de ce mécanisme, le film continue à s'amincir jusqu'à sa rupture et il n'y a pas de formation de mousse. En ce qui concerne la notion d'abondance de mousse ou plus exactement le pouvoir moussant d'une solution, il est quantifié par la moussabilité, mesurée comme le volume de mousse formée dans des circonstances données [32].

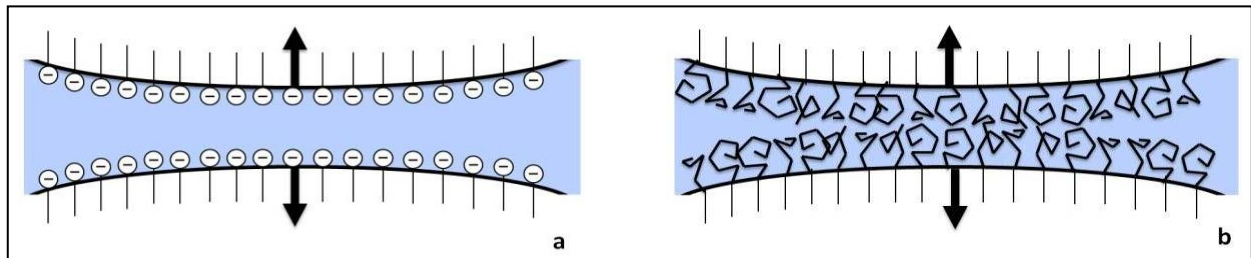


Figure II.4 : Mécanisme de répulsion électrostatique (a) et stérique (b) entre les couches adsorbées [34]

II.3.1.d. Maximum de moussabilité à la concentration micellaire critique :

Les composés tensioactifs sont des molécules qui plongées dans l'eau s'orientent spontanément à l'interface air-eau, la partie polaire étant tournée vers l'eau. Le phénomène d'adsorption aux interfaces liquide/air est une propriété fondamentale des composés tensioactifs [29].

Si l'on augmente la quantité de tensioactif, les molécules saturent l'interface eau/air en formant une monocouche de quelques nanomètres d'épaisseur. A l'interface, l'eau est donc remplacée par des molécules tensioactives. En conséquence, les interactions électrostatiques responsables de la tension superficielle chute et le pouvoir moussant devient maximal (Figure II.5) [29].

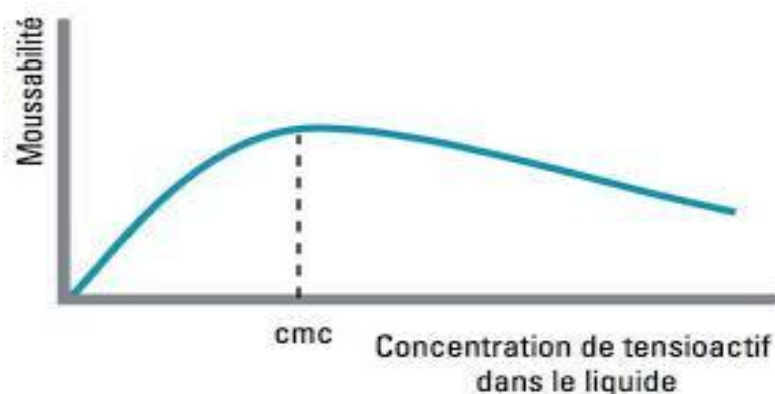


Figure II.5 : Maximum de moussabilité

La formation des couches mono moléculaires, qui dépend des propriétés d'adsorption des composés tensioactifs à l'interface liquide/gaz, est primordiale pour la formation d'une mousse. On ne peut donc former de mousse dans un solvant autre qu'un solvant polaire tel que l'eau [29].

II.3.1.e. Effets cinétiques :

Quand on a affaire à des mélanges de tensioactifs, la situation est encore plus compliquée, car il y a des tensioactifs qui diffusent plus rapidement que d'autres et qui littéralement vont se précipiter à la surface des bulles. Ces tensioactifs peuvent ensuite être déplacés et remplacés par d'autres tensioactifs plus lents mais ayant une plus forte tendance à s'adsorber, l'échange se produit quand la mousse est déjà formée. Il est évident que la moussabilité va dépendre des premiers tensioactifs, alors que les tensioactifs retardataires agiront sur la stabilité de la mousse formée [32].

II.3.2. Mûrissement de la mousse : De quelques minutes à quelques heures

Une fois la mousse formée, elle subit une dégradation plus ou moins lente, à une échelle de temps de quelques minutes à quelques heures, au cours desquelles entrent en jeu différents mécanismes [32].

II.3.2.a. Ségrégation des bulles et drainage gravitationnelle du liquide :

Tout d'abord il se produit durant les premiers instants une ségrégation gravitationnelle des bulles du fait que la poussée d'Archimède est plus forte sur les grosses bulles que sur les petites. Le réarrangement relatif des bulles ne peut se faire facilement que tant que la mousse est très humide. Il se produit donc surtout dans les premiers instants [35].

II.3.2.b. Succion capillaire :

La proportion de liquide présent dans la mousse diminue rapidement à cause du drainage du liquide vers le bas. Toutefois, la rupture des films ne se produit pas nécessairement durant cette deuxième étape, et la mousse peut persister et continuer à évoluer lentement [35].

II.3.2.c. Diffusion gazeuse interbulles :

Ce phénomène, appelé murissement d'Ostwald, fait que les petites bulles se dégonflent lentement dans les grandes, jusqu'à leur disparition. En d'autres termes, le nombre de bulles diminue et les bulles deviennent donc de plus en plus grandes, sans qu'il soit nécessaire que les films se rompent [36].

II.3.3. Mousse persistante à films minces : Plusieurs heures voir plusieurs jours.

A mesure que le film s'amincit, la vitesse de drainage diminue, typiquement de façon proportionnelle au cube de l'épaisseur du film [37]. Cet effet hydrodynamique n'est toutefois pas le seul, ni nécessairement le plus important. En effet, si l'épaisseur des films interbulles arrive à diminuer bien en dessous du dixième de micromètre, typiquement vers 200 \AA^0 , on observe alors de nouveaux phénomènes qui correspondent aux interactions colloïdales (très faibles distances) entre les surfaces [32].

II.4. Rôle de la formulation :

On constate que dans la plupart des mécanismes connus comme intervenants dans la vie d'une mousse, la présence d'un tensioactif qui s'adsorbe à la surface est indispensable et déterminante [37].

II.4. 1. Tensioactifs et additifs :

Si on prend le terme surfactif au sens large, on peut y inclure des macromolécules ou des solides qui migrent à la surface. Cette façon de faire est parfois illusoire, car même les électrolytes, indiscutablement dissous au sein du liquide et qui se trouvent souvent en moindre concentration au voisinage de la surface, produisent un effet superficiel indirect en comprimant la double couche électrique.

On peut conclure de la section précédente qu'il ne peut y avoir de mousse sans la présence de tensioactifs [36].

II.5. Choix des surfactifs :**II.5.1. Super moussants cationiques :**

Les additifs supermoussants non ioniques se placent entre les molécules chargées du tensioactif ionique du fait qu'elles ne sont pas repoussées. Le résultat est une augmentation des interactions et du compactage de la couche qui accroît la moussabilité. On peut néanmoins imaginer une façon encore plus efficace de compacter la couche adsorbée, qui consiste à introduire entre les molécules du tensioactif anionique des molécules chargées positivement, c'est-à-dire des cationiques.

Avec le dodécylsulfate, on pourra utiliser le dodécyltriméthyl ammonium, qui possède une chaîne linéaire de même longueur et qui va permettre une alternance de charges dans la couche adsorbée. Cela va donc procurer une cohésion exceptionnelle, voire trop forte, qui peut générer une couche adsorbée trop rigide [36].

II.5.2. Taille et structure des groupes hydrophile et lipophile :

En ce qui concerne l'effet de la structure des groupes hydrophiles, on constate que plus ces groupes sont gros, plus les interactions entre molécules adsorbées dans des sites voisins sont importantes, ce qui améliore la cohésion, et est donc un facteur favorable. Par contre plus ces groupes sont gros plus ils occupent de la place à l'interface, et donc moindre est l'adsorption. Ces deux effets sont opposés aussi bien en ce qui concerne le groupe hydrophile que le groupe lipophile, et il faut donc rechercher un compromis entre une meilleure cohésion latérale et une meilleure adsorption, ce qui implique des considérations structurales concernant la stéréochimie [36].

II.5.3. Longueur de la chaîne optimale des savons d'acides gras naturels :

Le compromis recherché n'est d'ailleurs pas nécessairement dans le but d'atteindre la meilleure moussabilité ; souvent il s'agit d'arriver simplement à une meilleure performance commerciale fondée sur d'autres critères. Si on prend par exemple le cas des savons alcalins (sels d'acide gras linéaires), qui possèdent tous le même groupe hydrophile, on constate que le stéarate (groupe lipophile C₁₈ saturé) est trop insoluble dans l'eau et n'est donc pas disponible en quantité suffisante quand la surface air-eau se forme. Par contre le groupe laurate (C₁₂ linéaire) qui donne une excellente mousse, est trop détersif, trop agressif pour la peau [27].

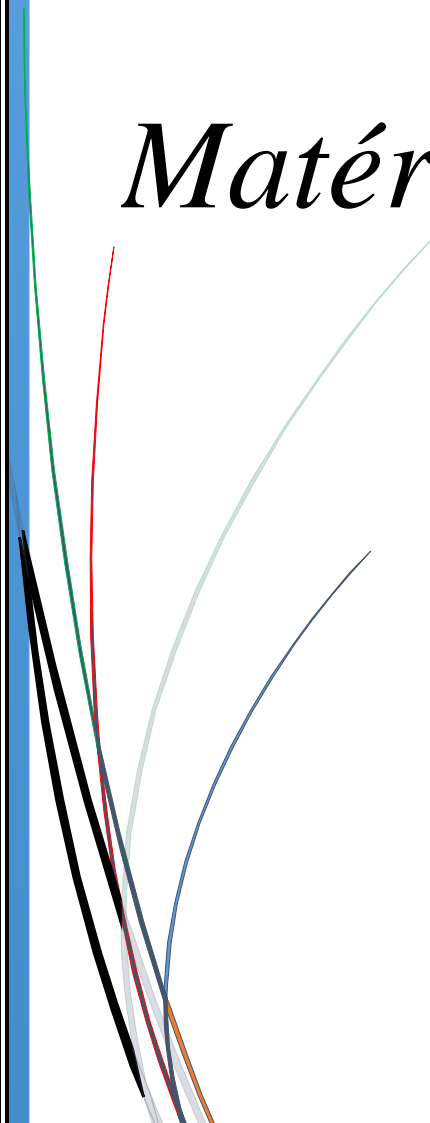
II.6. Mesure du pouvoir moussant :

De très nombreux paramètres sont mis en jeu et entrent en compétition dans la formation et le mûrissement d'une mousse. Les méthodes d'étude globale de ces paramètres sont plus utilisées car elles permettent d'estimer d'une part l'abondance de mousse produite (moussabilité), et d'autre part sa persistance (stabilité) [38]. Parmi ces méthodes nous pouvons citer :

- **La méthode de Bikerman :** Consiste à générer une mousse dans une colonne contenant une certaine quantité de [39].
- **La méthode de Ross-Miles :** Expérience dont les conditions sont fixées par la norme ASTM D1173, dite statique utile pour effectuer des comparaisons quantitatives entre solutions moussantes. [40]

Chapitre III :

Matériels et méthodes



Nous présentons dans ce chapitre les différents produits, matériels et appareillages utilisés lors de la préparation des solutions de tensioactifs et l'étude du pouvoir moussant de nos tensioactifs ainsi que la technique utilisée pour le suivi de la stabilité des mousses formées.

III.1. Matériels :

Le matériel utilisé au cours de l'expérimentation (laboratoire de chimie de l'environnement de la faculté des sciences) est constitué de verrerie, de produits chimiques et d'appareillages.

III.1.2. Matériels du laboratoire :

- La verrerie : éprouvettes graduées de (50ml, 1000ml), fioles jaugées de 100, 500 et 1000ml, béchers.
 - Cristalliseur
 - Chronomètre
 - Thermomètre
 - Ampoule à décanter (normée)
 - Règle en centimètre

III.1.2. Appareillage :

- Bain marie
- Balance de précision: Les quantités de différents ingrédients utilisées pour la préparation des solutions de tensioactifs ont été mesurées à l'aide d'une balance de marque Item PA214.
- Plaques chauffantes et d'agitation de marque IKAR, model RHB2

III.2. Produits :

Nous avons évalué le pouvoir moussant de différents tensioactifs cationiques de synthèse, obtenus à partir de matières renouvelables par un procédé respectueux de l'environnement (voir annexe) ainsi que d'autres tensioactifs commerciaux largement utilisés (Tableau III.1). Les solutions de ces tensioactifs ont été réalisées avec de l'eau distillée.

Tableau III.1 : Tensioactifs étudiés

Tensioactif	Nature	Pureté	Formule
SDS	Sodium dodécylsulfate, tensioactif anionique commercial (Fluka)	99%	$C_{12}H_{25}SO_4Na$
CTAB	Le bromure de Cetyltriméthyl ammonium, tensioactif cationique commercial (Aldrich)	99%	$C_{19}H_{42}BrN$
Glucopon215	Alkyle polyglucoside, tensioactif non ionique commercial (BASF)	55%	C_8-C_{10}
Glucopon600	Alkyle polyglucoside, tensioactif non ionique commercial (BASF)	55%	$C_{12}-C_{16}$ (principalement) $C_{12}-C_{14}$
Glucopon650	Alkyle polyglucoside, tensioactif non ionique commercial (BASF)	55%	C_8-C_{16}
Amide oléique	Mésylate de bétainylamino octadéc-9-ène, produit de synthèse (annexe)	62%	$C_{24}H_{50}SO_4N_2$
Amide Stéarique brut	Mésylate de bétainylamino octadécane (brut réactionnel, produit de synthèse (annexe))	60%	$C_{24}H_{52}SO_4N_2$
Amide stéarique semi purifié	Mésylate de bétainylamino octadécane (semi purifié, produit de synthèse (annexe))	65%	$C_{24}H_{52}SO_4N_2$
Amide myristique	Mésylate de bétainylaminotétradécane (brut réactionnel, produit de synthèse (annexe))	64%	$C_{20}H_{44}SO_4N_2$

III.2.1. Préparation des solutions aqueuses de tensioactifs :

Avant de commencer la préparation des solutions des tensioactifs (TA), il est nécessaire de déterminer les quantités à utiliser de chaque tensioactif. Ces quantités sont déterminées à partir des concentrations que nous devons préparer en tenant compte de la pureté des composés (Tableau III.2).

Tableau III.2 : La concentration micellaire critique et masses utilisées de chaque TA

Tensioactifs	CMC (mol/l)	Concentration massique (g/l)
SDS	$8,39 \cdot 10^{-3}$	4,78
CTAB	$9,7 \cdot 10^{-4}$	0,71
Glucopon 215	$6,17 \cdot 10^{-4}$	0,241
Glucopon 600	$7,25 \cdot 10^{-5}$	0.056
Glucopon650	$1,83 \cdot 10^{-4}$	0,146
Amide oléique	$8,11 \cdot 10^{-4}$	0,167
Stéarique brut	$3,28 \cdot 10^{-4}$	0,230
Amide semi purifié	$2,54 \cdot 10^{-4}$	0,362
Amide myristique	$6,15 \cdot 10^{-4}$	0,74

Toutes les solutions de tensioactifs ont été préparées à trois concentrations différentes $2 \times \text{CMC}$, à la CMC et à la CMC/2.

III.2.2.Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes :

Le pouvoir moussant d'une solution est son degré d'aptitude à former de la mousse, il comprend en fait deux propriétés : la formation de la mousse caractérisée par la hauteur initiale de mousse (moussabilité), et sa stabilité au cours du temps [40,41]. Celles-ci sont tributaires de nombreux facteurs : la structure moléculaire du tensioactif, le solvant utilisé, la température mais aussi la concentration de l'espèce active [42].

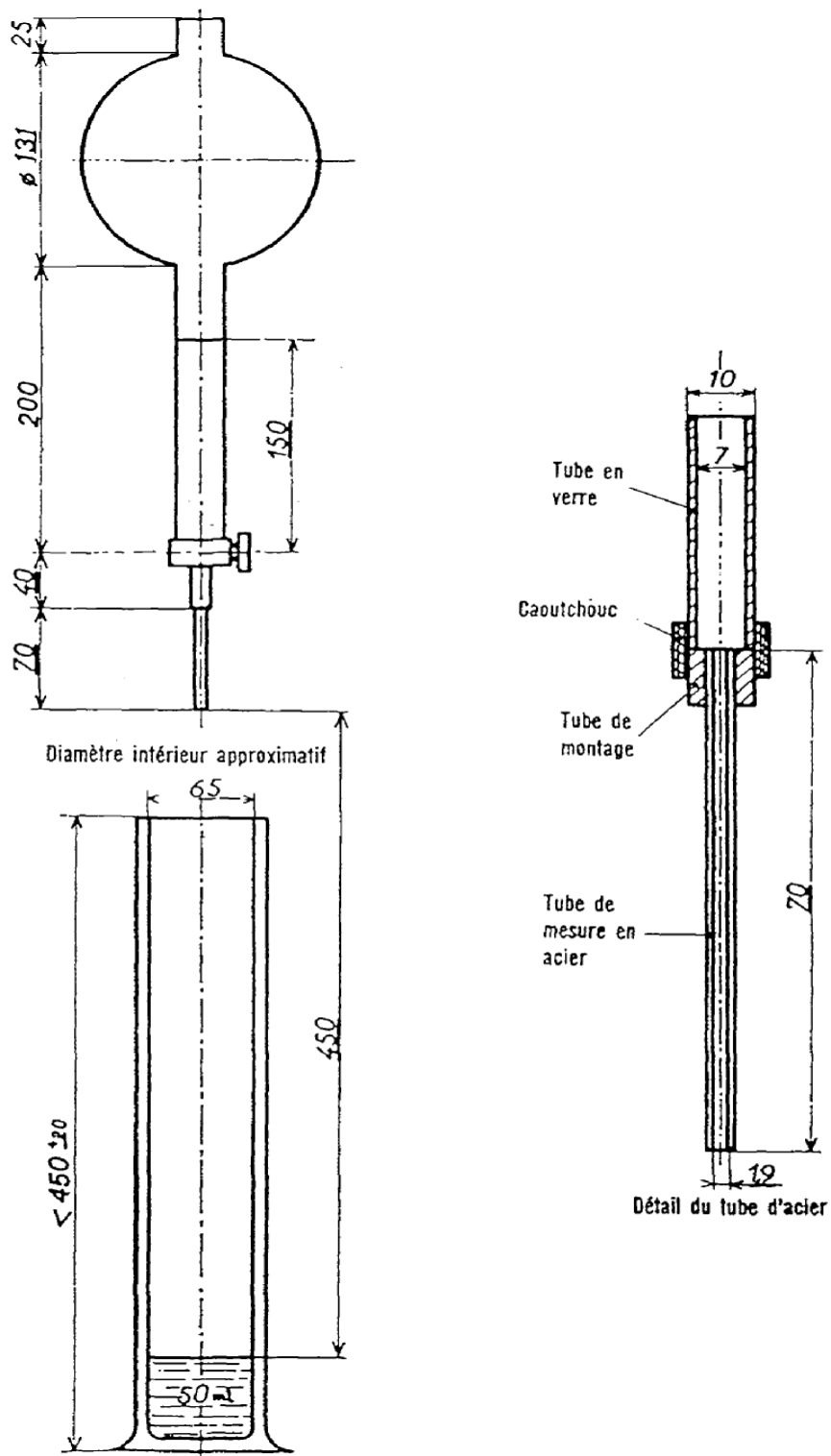
Le pouvoir moussant est établi selon des normes bien précises de mode opératoire, de concentration et de température. Les principales méthodes sont celles de Ross-Miles [43] et la NFT 37-404 très proche de la précédente [44].

Comme la plupart des données sur les propriétés moussantes des agents tensioactifs ont été obtenues par l'utilisation de la méthode de Ross-Miles [39,45], nous avons suivi la norme Française NFT 73-404 [46] pour la détermination du pouvoir moussant de nos produits.

500 ml de solution aqueuse de tensioactif à une concentration donnée, placées dans une ampoule à décanter, passent dans un tube calibré très précisément et tombent 45 cm plus bas sur 50 ml de la même solution, placés dans une éprouvette graduée, plongée dans un bain thermostaté. Les 500 ml ont été préalablement maintenus à la température désirée dans une bouteille plongée dans le bain thermostaté, les 50 ml dedans l'éprouvette et les 200 ml nécessaires au remplissage du tube et du bas de l'ampoule (jusqu'au trait de jauge) dans une autre bouteille. La figure III.1 représente l'installation de détermination du pouvoir moussant.

Pour chaque essai, nous notons le temps d'écoulement t de 500 ml de solution (afin de vérifier sa reproductibilité), puis les hauteurs à différents temps après la fin de l'écoulement. Dans un intervalle de deux heures après sa préparation la solution peut être réutilisée pour d'autres essais. Chaque produit a subi 2 à 3 séries d'essais. Les résultats sont très proches, avec des variations n'excédant pas 5 ml.

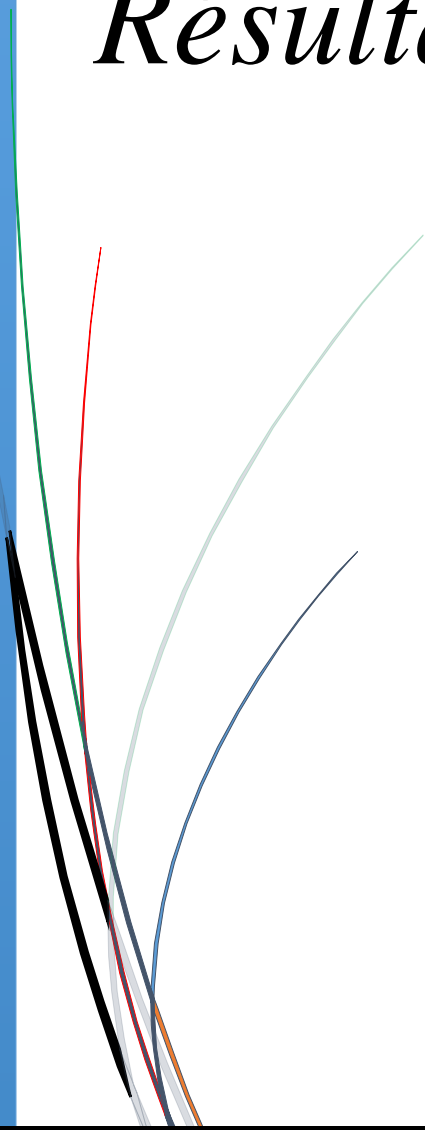
Remplissage de l'ampoule à décanter : pour éviter la formation de bulles dans le tube métallique et dans le bas de l'ampoule à décanter, nous avons aspiré vers le haut à travers ce tube un volume de solution suffisant pour dépasser nettement le robinet de l'ampoule ; il a suffi, pour ce faire, de munir l'entrée supérieure de l'ampoule d'un bouchon percé traversé par une pipette Pasteur Surmontée d'une propipette.



Dimensions en millimètres.
Les chiffres soulignés sont obligatoires.

Figure III.1 : Mesure du pouvoir moussant selon la norme AFNOR NFT 73-404 [43].

Chapitre IV :
Résultats et discussions



Une lessive doit mousser pour satisfaire le consommateur, mais si la mousse devient trop abondante dans la machine à laver, il y a un risque de débordement. Et puis la mousse ne doit pas persister longtemps sinon elle finit avec l'eau de lavage dans les cours d'eau, elle est directement rejetée dans la mer avec les eaux usées ou encore par la station d'épuration. Ce rejet dans la mer provoque des contaminations polluantes et dénaturant le paysage.

Pour toutes ces raisons avant l'application d'un nouveau tensioactif dans un domaine donné, il est important de déterminer ses propriétés tensioactives dont le pouvoir moussant.

Au cours de ce travail nous nous sommes donc particulièrement intéressés à l'évaluation du pouvoir moussant d'amides de glycine bétaine, tensioactifs cationiques biocompatibles synthétisés à partir de matières premières végétales et renouvelables (Annexe). Afin de situer les performances de nos tensioactifs nous les avons comparés à un autre surfactant cationique le CTAB (Bromure de cétyl triméthyl ammonium) ainsi qu'à d'autres tensioactifs commerciaux, notamment le dodécylsulfate de sodium (SDS), connu pour avoir de bonnes propriétés moussantes.

IV.1. Etude des propriétés moussantes :

IV.1.2. Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes :

Comme la plupart des données sur les propriétés moussantes des agents tensioactifs ont été obtenues par l'utilisation de la méthode de Ross-Miles [39,44], pour la détermination du pouvoir moussant des amides de glycine bétaine synthétisés et tensioactifs commerciaux, nous avons suivi les recommandations de la norme Française NFT 73-404 [43], dont le montage est représenté dans la (figure IV.1) et le mode opératoire décrit au chapitre III.

Cette méthode consiste à faire tomber 500ml de solution aqueuse de tensioactif à une concentration donnée (2 CMC , CMC et $\text{CMC}/2$), placées dans une ampoule à décanter sur 50 ml de la même solution contenue dans un récipient cylindrique maintenu à une température donnée (25, 40 et 60°C). La hauteur de la mousse produite dans le récipient cylindrique est lue immédiatement après que la dernière goutte soit tombée dans le cylindre gradué (hauteur initiale de la mousse h_0), puis de nouveau après un temps donné (en général, 5 minutes). La hauteur de mousse et son évolution avec le temps sont déterminées. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois.

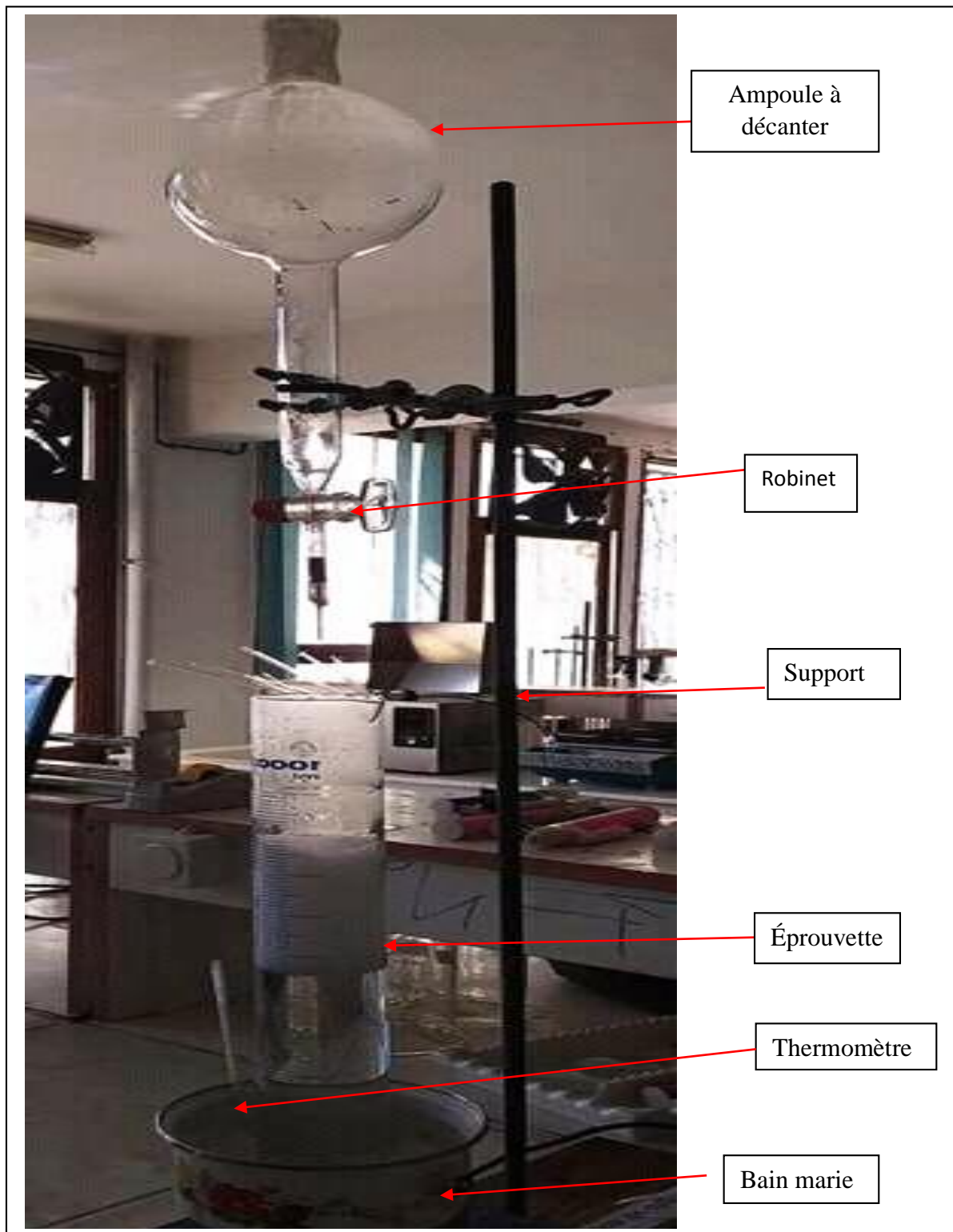


Figure IV.1 : Montage de mesure du pouvoir moussant

Pour chaque essai, on note le temps d'écoulement t de 500ml de solution (afin de vérifier sa reproductibilité), puis les hauteurs à différents temps après la fin de l'écoulement. Dans un intervalle de deux heures après sa préparation la solution est réutilisée pour d'autres essais.

Les mousses peuvent être classées par leur niveau de stabilité [45]. Du point de vue stabilité, on distingue deux types de mousses :

- (1) les mousses métastables ou 'sèches' ou 'permanentes' ayant une durée de vie de quelques minutes, heures ou même jours,
- (2) les mousses instables ou 'humides' possédant de courtes durées de vie de quelques secondes (moins d'une minute) [39-46, 47-48].

Pour l'estimation de la stabilité de la mousse, certains auteurs mesurent la hauteur de la mousse produite immédiatement après arrêt de l'agitation mécanique et après 1 min [49].

D'autres ont exprimé la stabilité de la mousse par le temps ($t_{1/2}$ ou demi-vie) requis pour la dégradation de la moitié de la hauteur de mousse initiale [50,51]. Pour éviter de longues mesures de dégradation de la hauteur de mousse, le paramètre R_5 est proposé. Il représente le rapport de la hauteur de mousse après 5 min à la hauteur initiale [52, 50, 53,54]. La hauteur de mousse initiale h_0 et la hauteur résiduelle h_5 , après 5 min sont mesurées pour tous les surfactants. Le rapport de mousse résiduel R_5 (%) est calculé comme suit :

$$R_5 = 100 (h_5/h_0) \quad [49]$$

IV.2. Propriétés moussantes des tensioactifs cationiques synthétisés :

IV.2.a. Pouvoir moussant :

Il est raisonnable de considérer la hauteur de mousse initiale comme premier paramètre caractérisant la formation de mousse. L'évolution de la hauteur de mousse initiale en fonction de la concentration de l'amide oléique, des amides stéariques (brut et semi purifié) ; du bromure d'hexadecyltriméthylammonium (CTAB), des Glucopons (215UP, 600 CSUP et 650 EC), sont illustrés sur la (Figure IV.2)

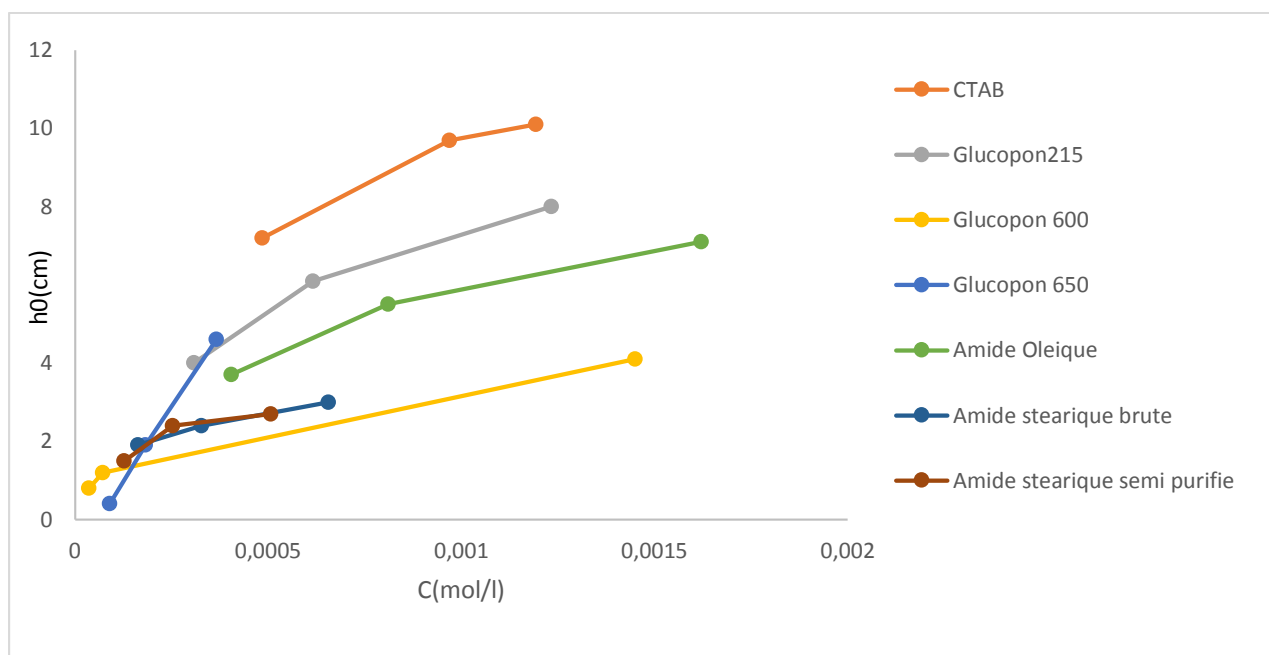


Figure IV.2 : Hauteur de mousse initiale en fonction de la concentration des amides de glycine bêtaïne et des tensioactifs commerciaux à 25°C.

La hauteur de mousse (h_0) pour tous les tensioactifs étudiés augmente graduellement en fonction de la concentration. A la CMC, il y a un changement brusque de pente. Ceci est en accord avec la littérature, où il est indiqué que dans la plupart des mousses, la concentration du surfactant dans la base liquide est voisine de la CMC [46, 55,48]. Le pouvoir moussant augmente avec la concentration, même au-delà de la CMC, contrairement à une idée répandue selon laquelle on observe un maximum au voisinage de la CMC [40,39]. En fait, on a toujours intérêt à utiliser les agents moussants à des concentrations supérieures à leur CMC [41]. Les faibles valeurs de h_0 au-dessous de la CMC peuvent être expliquées par le fait que l'interface eau-air ne contient pas des quantités suffisantes de tensioactifs pour stabiliser la mousse [49]. Les résultats obtenus montrent que les amides de glycine bêtaïne stéariques présentent un pouvoir moussant comparable à celui des glucocon 600 et 650, l'amide oléique présente un meilleur pouvoir moussant ça serait probablement dû à une meilleure solubilité de ce dernier et à sa capacité de mieux abaisser la tension superficielle (30 mN/m) comparé aux amides stéariques brut et semi purifié (37 et 40mN/m respectivement) [56]. Si le CTAB montre un meilleur pouvoir moussant que les amides synthétisés ceci serait dû au fait qu'il présente une

plus petite longueur de chaîne [40,39]. Le glucoPON 215 est un meilleur moussant vu qu'il est constitué de plus petites longueurs de chaînes (C_8 - C_{10}) (voir tableau III.1).

Comme agent moussant de référence, le SDS est utilisé dans les mêmes conditions (Figure IV.3). Comme attendu, la plus grande "moussabilité" est obtenue pour le SDS : en effet, ce dernier est connu pour son bon pouvoir moussant [57], il forme des mousses métastables [50].

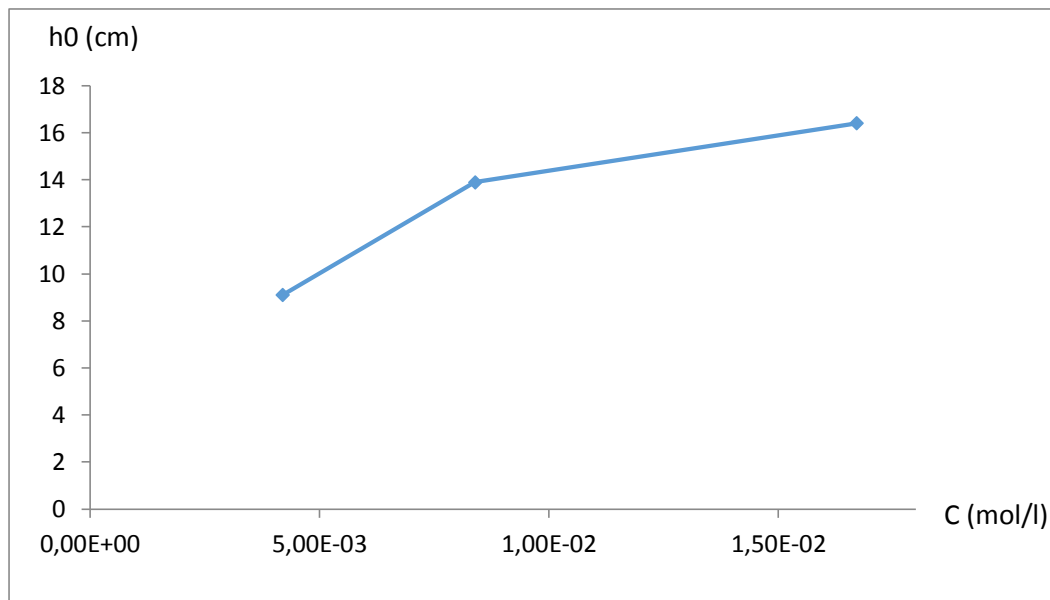


Figure IV.3 : Hauteur de mousse initiale en fonction de la concentration du SDS à 25C⁰.

IV.2.b. Stabilité des mousses :

Le contrôle de la stabilité de la mousse est important dans toutes les applications, qu'il s'agisse d'empêcher la dégradation de la mousse formée ou d'éviter la formation de mousses excessives. Dans tous les cas l'évolution de la mousse au cours du temps constitue un moyen de quantifier la stabilité de cette dernière [42]. L'évolution de la hauteur de mousse (h) en fonction du temps pour tous les systèmes et dans le domaine de concentration étudié est illustrée par les figures IV.4 à IV.10.

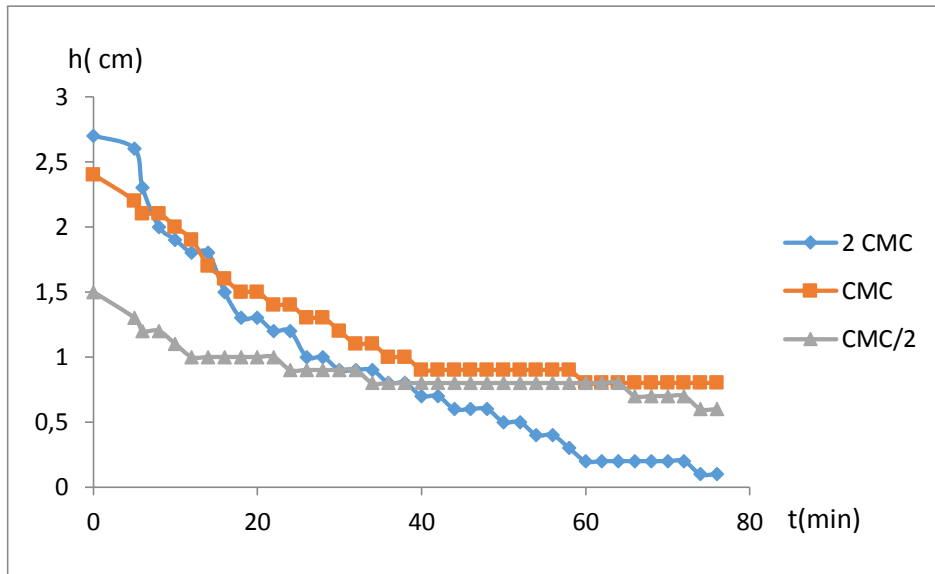


Figure IV.4 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (amide stéarique brut)

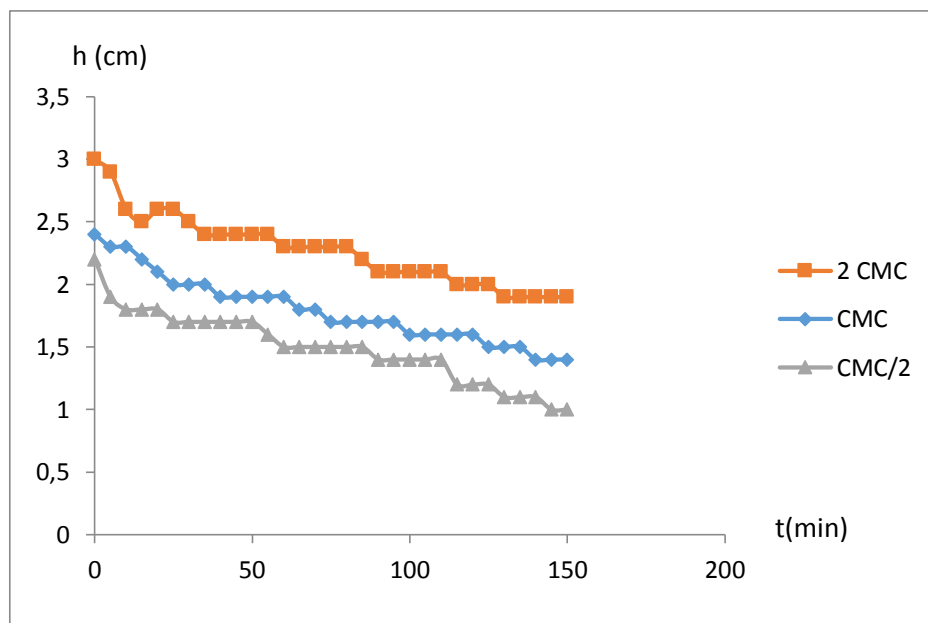


Figure IV.5 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (amide stéarique semi purifié)

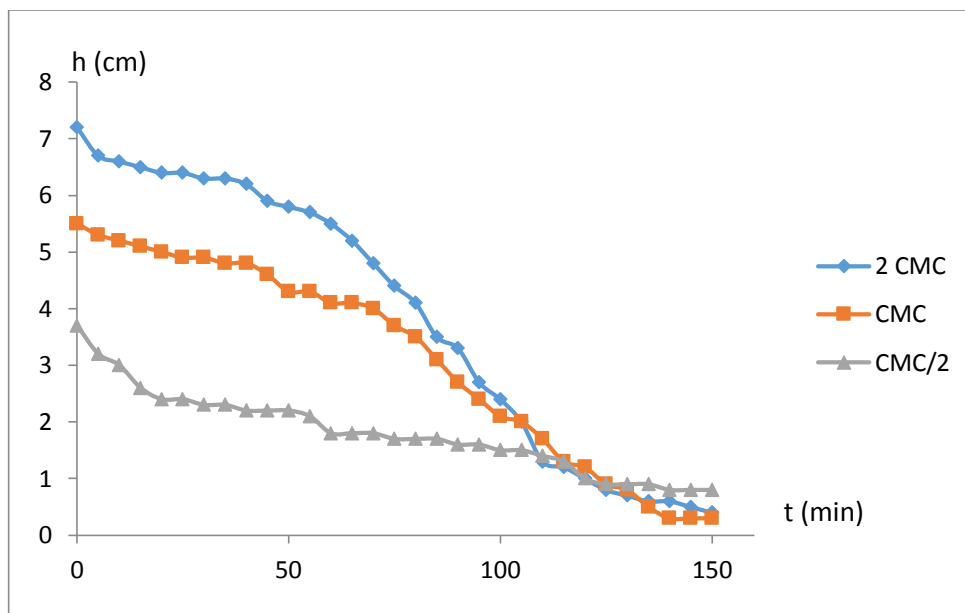


Figure IV.6 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (amide oléique)

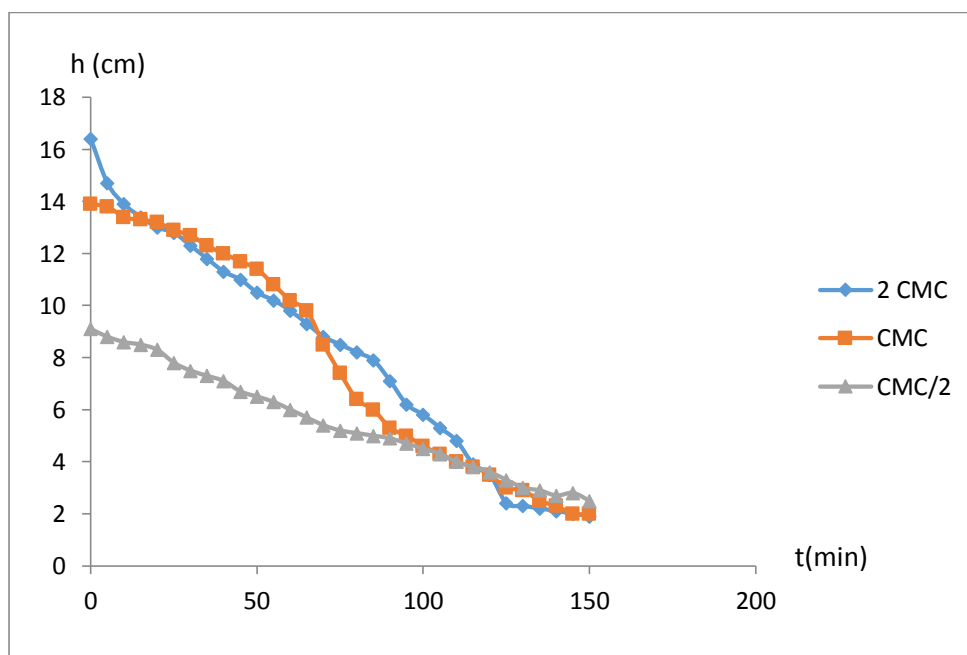


Figure IV.7 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (SDS)

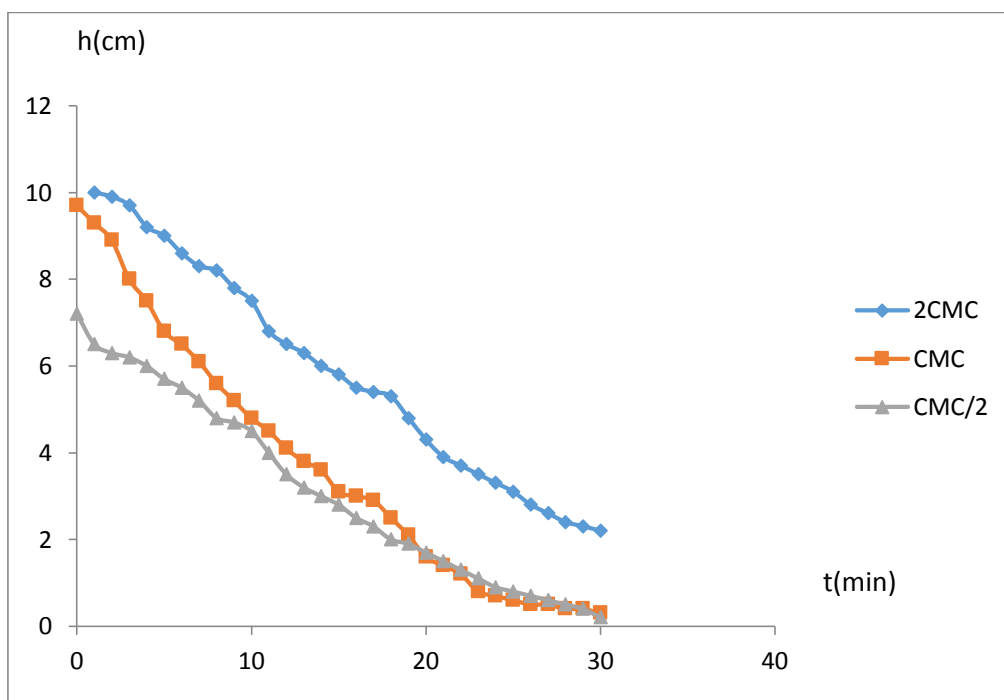


Figure IV.8 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (CTAB)

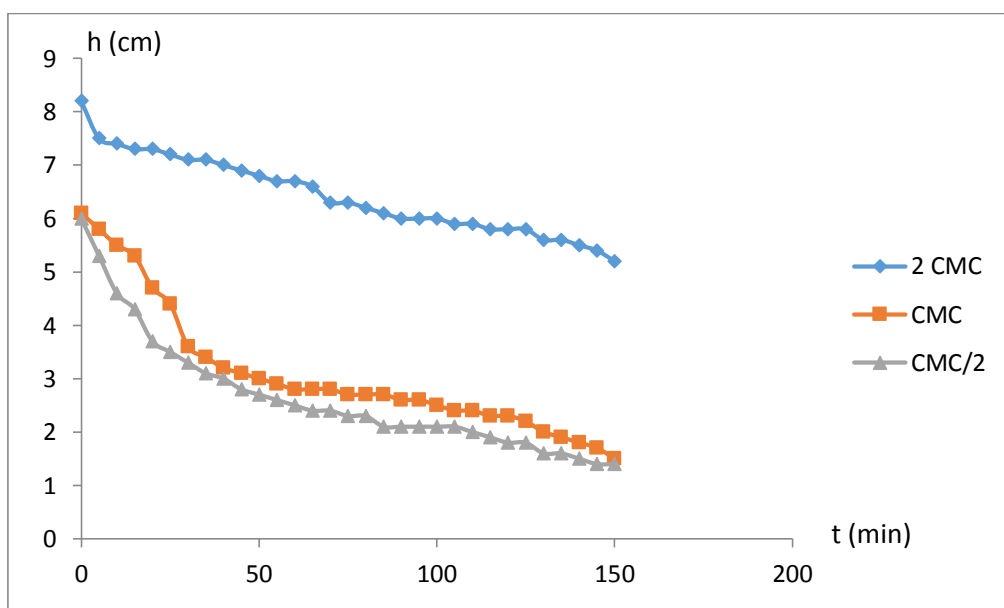


Figure IV.9 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (glucoPON 215)

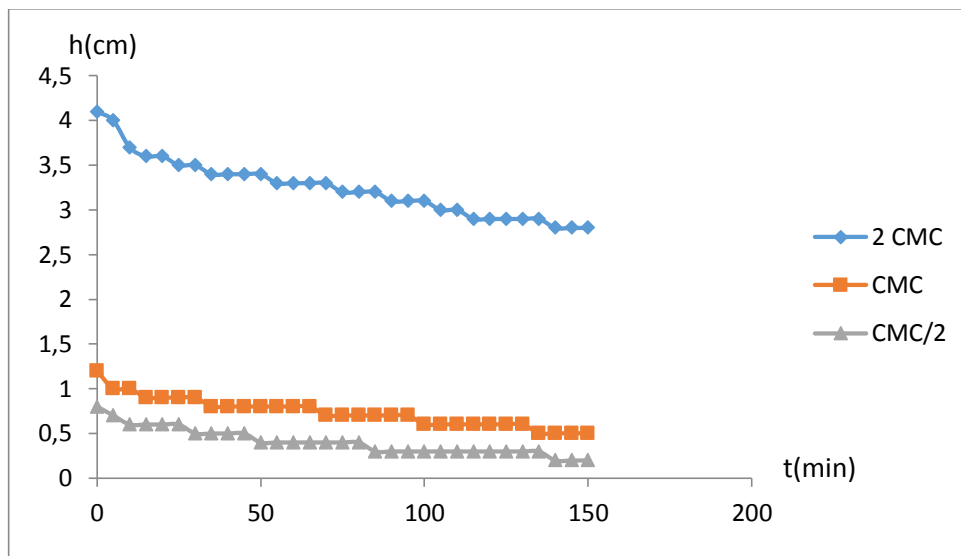


Figure IV.10 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (gluconon 600)

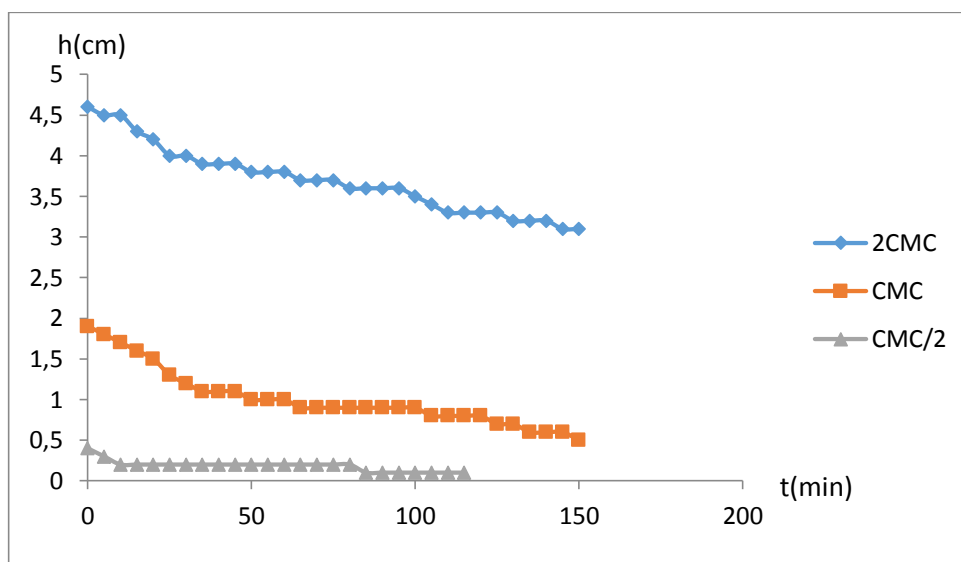


Figure IV.11 : Variation de la mousse formée en fonction du temps à T= 25°C (gluconon 650)

L'aspect général des courbes est similaire à celui obtenu pour le SDS évalué avec d'autres méthodes [58]. Comme l'ont suggéré certains auteurs, les mousses métastables ou sèches montrent deux régimes différents de dégradation, celui de la phase initiale, immédiatement après la formation de mousse, suivi d'un second, relativement lent de drainage [52].

Pour l'amide oléique et pour le SDS, on note des différences substantielles dans la variation de la hauteur de mousse avec le temps pour des concentrations inférieures à la CMC (Figure IV.2 à IV.10), tandis qu'un très petit changement est observé aux concentrations supérieures, en raison de la forte stabilité des mousses à ces concentrations. La baisse des valeurs de la hauteur initiale de mousse au-dessous de la CMC a été expliquée par le fait que les interfaces ne contiennent pas une quantité suffisante de tensioactifs pour former la mousse.

Nous constatons également que les amides stéariques brut et semi purifié présentent la même stabilité des mousses formées. Cette stabilité est meilleure que celle du CTAB en effet pour ce dernier, malgré une bonne hauteur de mousse initiale, cette dernière se dégrade assez rapidement dans le temps. Ceci est confirmé avec les valeurs du R_5 (Figure IV.11).

En effet, la stabilité de la mousse est mieux reflétée par le rapport de hauteur de mousse résiduel R_5 . Les mousses avec un R_5 de 50% peuvent être considérées comme métastables, tandis que les faibles valeurs de R_5 indiquent des mousses instables [50]. Sur la (Figure IV.11), les valeurs de R_5 de tous les surfactants étudiés sont portées en fonction de leurs concentrations (inférieure, égale ou supérieure à la CMC).

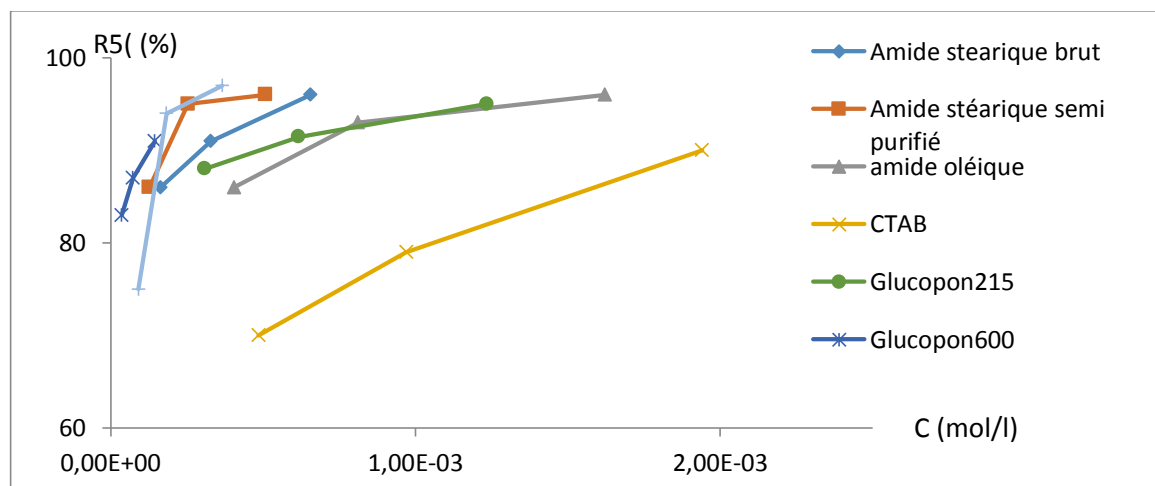


Figure IV.12 : Paramètre R_5 en fonction de la concentration des tensioactifs cationiques et tensioactifs commerciaux à 25°C.

Il est intéressant de noter à partir de la figure IV.11 que tous les échantillons aussi bien ceux synthétisés que les commerciaux présentent des mousses métastables ou sèches ($R_5 > 50\%$). La meilleure stabilité a été obtenue pour le SDS où la valeur de R_5 est de 99% indépendamment de la concentration. Il est noté que même si pour l'amide oléique, une hauteur de mousse initiale relativement élevée a été observée, sa stabilité dans le temps est comparable à celles des amides stéariques brut et semi purifié.

Cependant, tous les amides synthétisés présentent des propriétés moussantes maximales à des concentrations au moins égales la CMC. Ce comportement est comparable à celui des produits commerciaux.

IV.2.c. Effet de la température sur les propriétés moussantes:

Pour tous les tensioactifs nous avons également étudié les propriétés moussantes : pouvoir moussant initial (Figure IV.12) et stabilité de la mousse (Figure IV.13) à trois températures et à des concentrations inférieures, égales ou supérieures à la CMC.

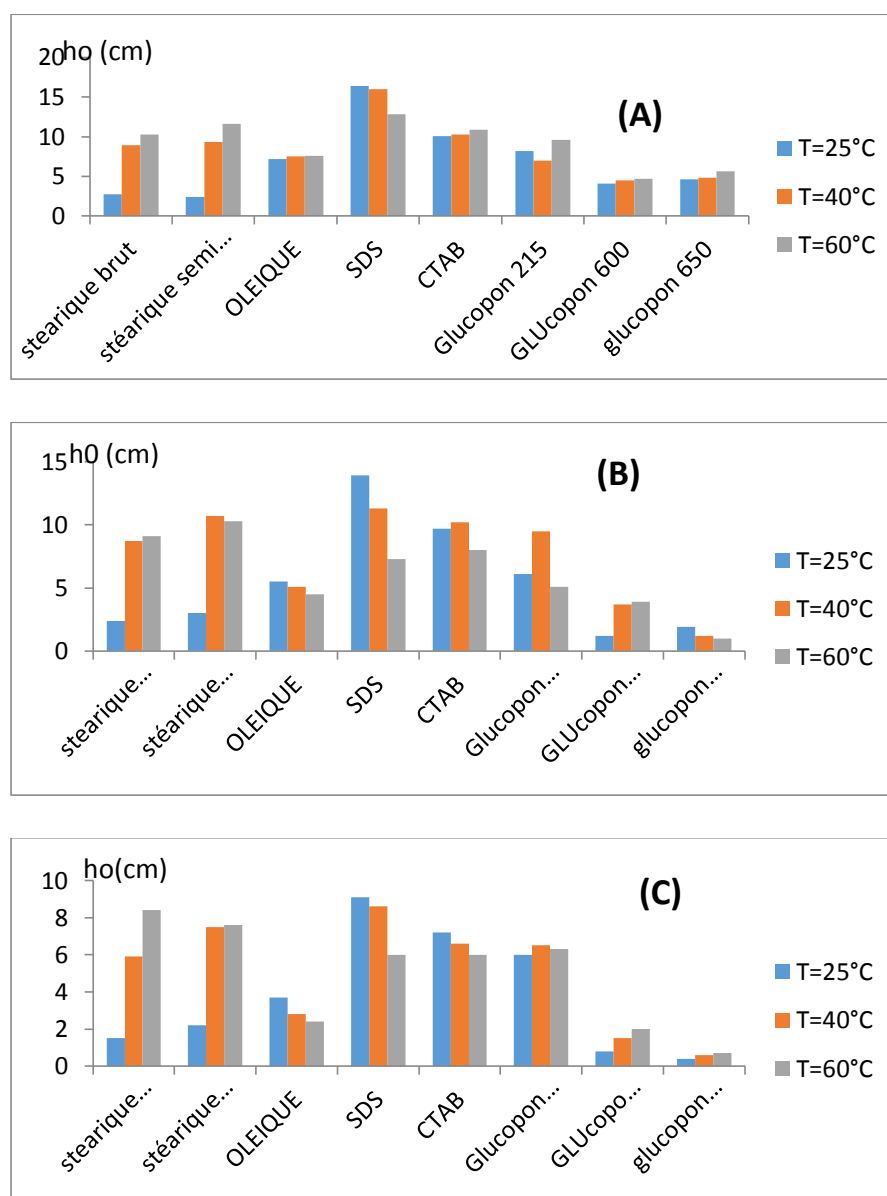


Figure IV.13 : Influence de la température sur la hauteur de mousse initiale des amides de glycine bétaïne synthétisés et des tensioactifs commerciaux

(a) au-dessus de la CMC ; (b) à la CMC et (c) au-dessous de la CMC.

(b)

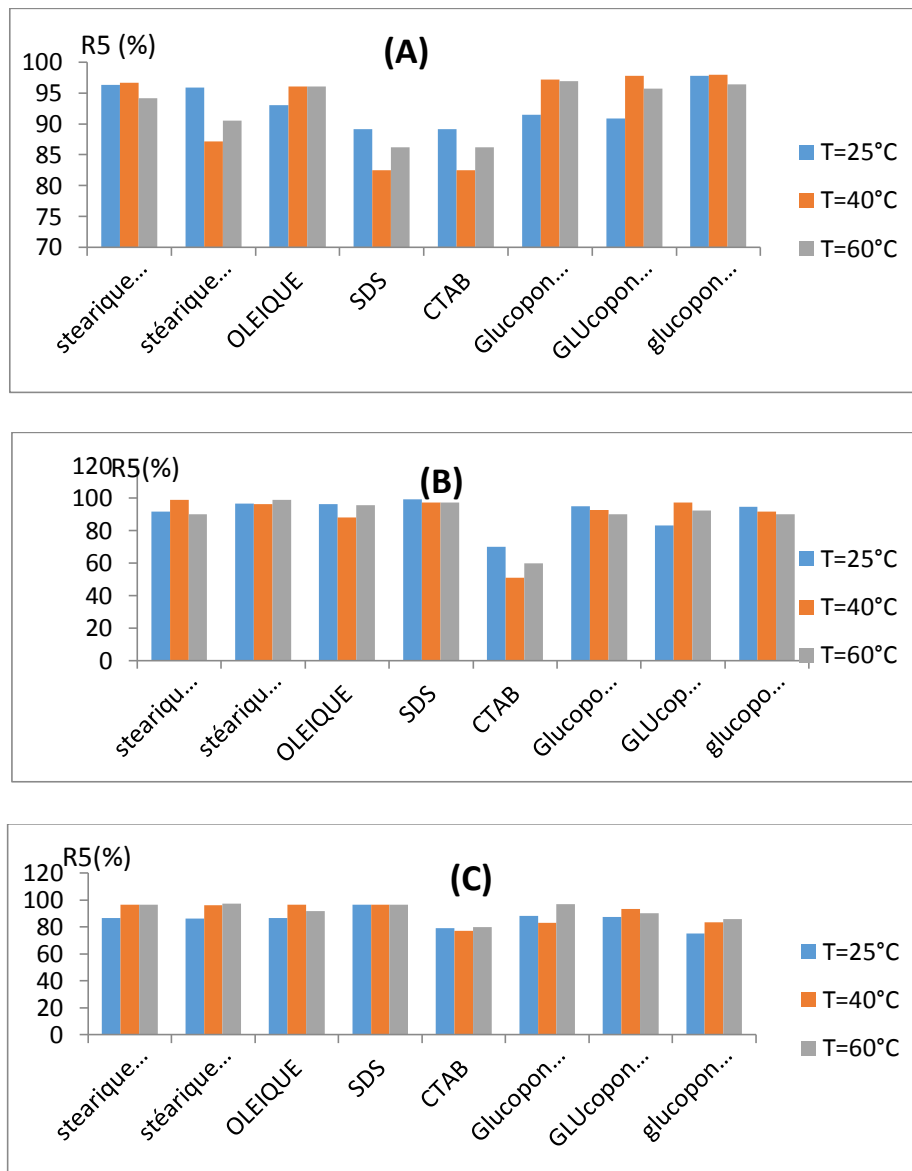


Figure IV.14 : Influence de la température sur la stabilité de la mousse des amides de glycine bétaine synthétisés et des tensioactifs commerciaux

(a) au-dessus de la CMC ; (b) à la CMC et (c) au-dessous de la CMC.

A partir de ces courbes on peut constater que contrairement aux glucosides, SDS et CTAB, les amides stéariques (brut et semi purifié) voient leur pouvoir moussant augmenter notablement à partir de 40°C quel que soit la concentration utilisée (Figure IV.12). En effet, les valeurs de la hauteur de mousse initiale atteint celle du CTAB et du SDS.

Ceci est probablement dû au fait qu'à ces températures les amides stéariques présentent un maximum de solubilité. Pour l'amide oléique l'augmentation de la température n'a pas d'effet notable sur le pouvoir moussant de ce dernier. Toutefois, les résultats obtenus à 25°C sont légèrement meilleurs, vu qu'à cette température il présente déjà une parfaite solubilité. Les mousses formées pour tous les tensioactifs présentent la même stabilité qu'à 25°C, l'élévation de la température ne semble pas exercer d'effet notable (Figure IV.13).

IV.2.d. Influence de la longueur de la chaîne hydrophobe sur les propriétés moussantes :

Vu que dans la série des glucocons, le 215 est celui qui présente les meilleures propriétés moussantes, et que pour ce dernier la longueur de chaîne varie entre C₈ et C₁₀, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la longueur de chaîne sur le pouvoir moussant des amides stéariques. Comme nous n'avons pas constaté de différence notable de comportement entre l'amide stéarique brut et semi purifié, nous avons étudié les propriétés moussantes de l'amide myristique sous sa forme brute à la concentration 2CMC et comparé ses performances aux tensioactifs commerciaux qui ont présenté le meilleur pouvoir moussant à 25°C à savoir le SDS, le CTAB et le glucocon 215 (Figure IV.14).

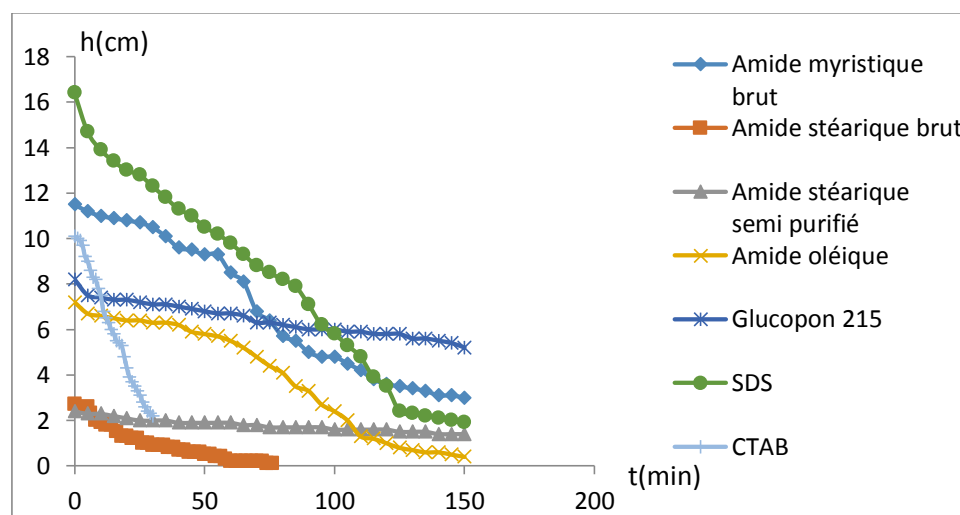


Figure IV.15 : Influence de la longueur de chaîne hydrophobe sur les propriétés moussantes des amides de glycine bétaine.

Il ressort de la figure IV.14 que le fait de raccourcir la longueur de chaîne hydrophobe de C₁₈ à C₁₄ des amides de glycine bétaine améliore significativement les propriétés moussantes de ces derniers aussi bien en terme de pouvoir moussant qu'en stabilité de la mousse formée, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [40, 39].

Le pouvoir moussant de l'amide myristique est meilleur que celui du CTAB et celui du glucocon 215 qui pourtant est connu pour avoir un bon pouvoir moussant. Le comportement de l'amide myristique approche celui du SDS. Ceci est également observé lorsqu'on augmente la température de 25 à 60°C (figure IV.15).

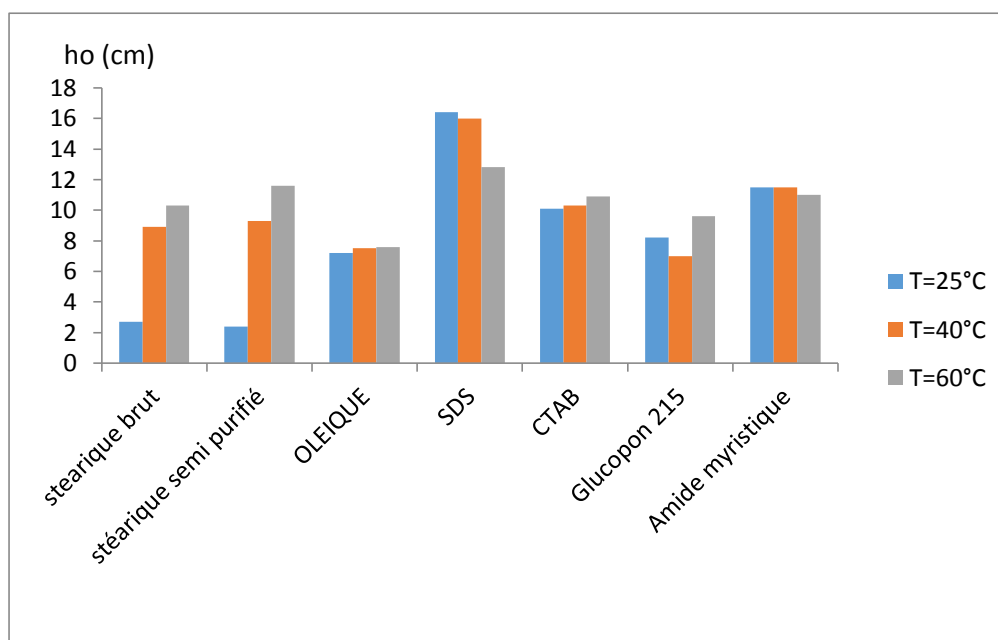


Figure IV.16: Influence de la température sur la hauteur de mousse initiale des amides de glycine bétaine en fonction de la longueur de chaîne

Contrairement aux amides en C18, nous obtenons la même hauteur de mousse initiale pour l'amide myristique dans l'intervalle de température étudié et son pouvoir moussant reste meilleur que ceux du CTAB et Glucocon 215.

En termes de stabilité les mousses formées par l'amide en C14 présentent une grande stabilité entre 25 et 60°C comparable si ce n'est meilleure que celle du SDS (figure IV.16).

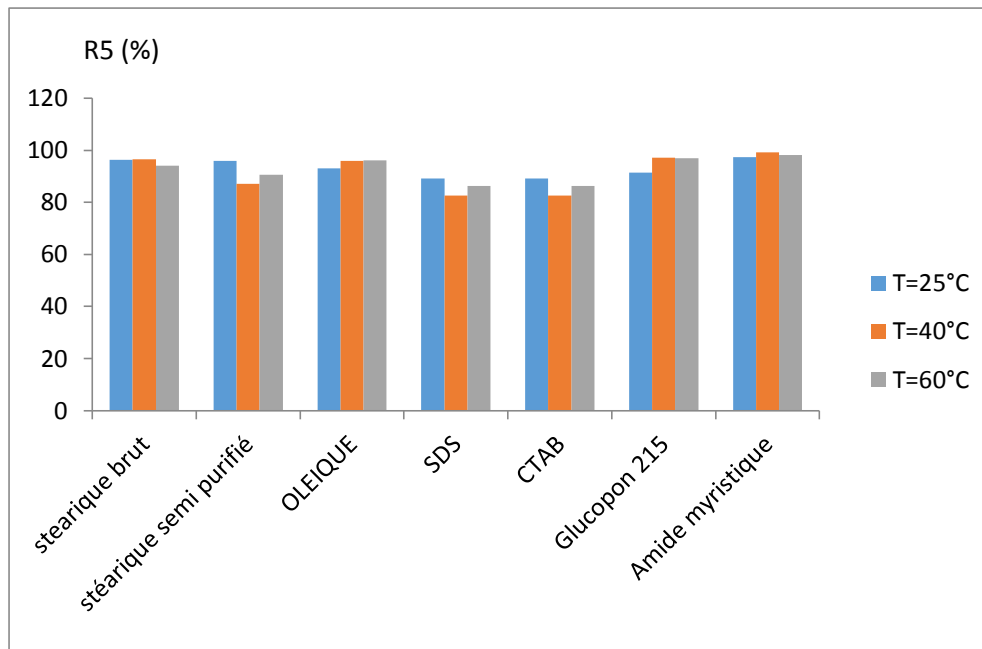
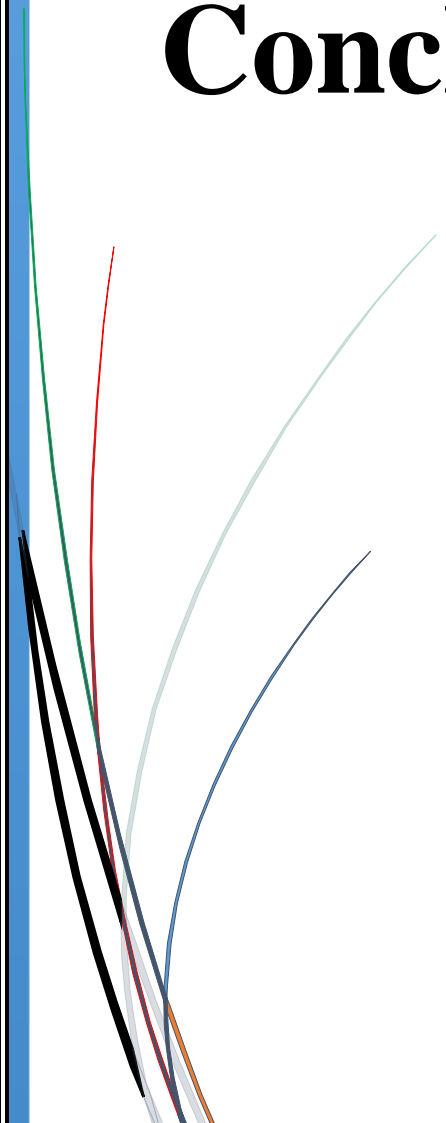


Figure IV.17 : Influence de la température sur la stabilité de la mousse des amides de glycine bétaine en fonction de la longueur de chaîne

L'augmentation de la température n'affecte donc pas les propriétés moussantes de l'amide myristique qui se montre aussi performant que les produits commerciaux

Conclusion générale



Conclusion générale

L'utilisation de matières premières naturelles et renouvelables est une alternative d'avenir à l'utilisation de dérivés d'origine pétrochimique. En effet, les tensioactifs dérivés de produits naturels possèdent des qualités de biodégradabilité et biocompatibilité supérieures à leurs homologues pétrochimiques.

Dans le cadre de la valorisation de matières premières naturelles et renouvelables et pour répondre au besoin de plus en plus pressant des consommateurs pour des produits naturels moins nocifs pour la santé, des tensioactifs cationiques de type amides de la glycine bétaine ont été synthétisés par un procédé respectueux de l'environnement.

L'objectif de ce travail est l'étude d'une propriété physico-chimique des amides synthétisés à savoir le pouvoir moussant, dans le souci d'une éventuelle application notamment en cosmétique. Afin de situer les performances de nos produits, une étude comparative avec des échantillons commerciaux a été effectuée.

Nous avons disposé de deux échantillons d'amides stéariques le premier étant le produit brut et le deuxième semi purifié obtenu par précipitation dans l'éthanol du brut réactionnel. Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de cette purification sur le pouvoir moussant, pour ces deux produits. Nous avons également étudié les propriétés d'un autre amide possédant la même longueur de chaîne à savoir l'amide oléique. Ce dernier possède une insaturation dans sa structure qui lui confère une meilleure solubilité à température ambiante. Les performances de nos tensioactifs ont été comparées à celles de produits commerciaux, le CTAB, le SDS connu pour sa grande moussabilité et une série d'APG (le glucocon 215, le glucocon 600 et le glucocon 650).

Les propriétés moussantes ont été déterminés en utilisant la norme française NFT 37-404. Les résultats obtenus par mesure de la hauteur de mousse initiale et suivi de la stabilité au cours du temps à trois concentrations et à trois températures, montrent que tous les surfactants étudiés présentent de meilleurs propriétés à partir de la CMC. A 25°C les amides de glycine bétaine stéariques présentent un pouvoir moussant comparable à celui des glucocon 600 et 650. L'amide oléique présente un meilleur pouvoir moussant proche de celui du CTAB.

Toutefois l'efficacité des amides stéariques en tant qu'agents moussants augmente avec la température. En effet, à partir de 40°C leurs propriétés moussantes deviennent meilleures que celles du CTAB. Les propriétés de l'amide oléique sont peu affectées par l'augmentation de la température.

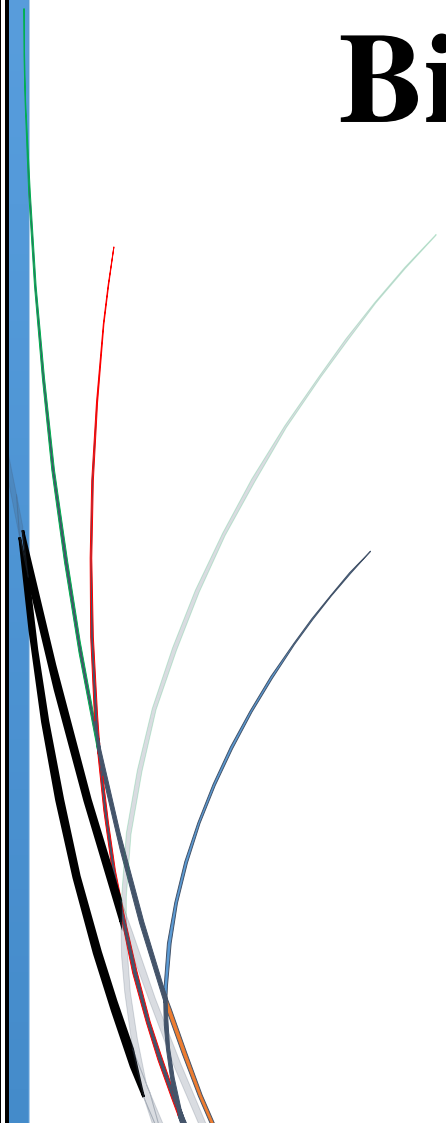
Nous constatons également qu'il n'y a pas de différence notable entre les amides stéariques utilisés à l'état brut ou semi purifiée. Ceci représente un résultat intéressant, en effet, il est économiquement plus rentable d'utiliser le produit à l'état brut.

Conclusion générale

L'étude des propriétés moussantes d'un amide à plus courte chaîne hydrophobe montre que la moussabilité des amides augmentait quand la longueur de chaîne diminuait elle devient comparable à celle du SDS.

Au vu de ces résultats, Il semblerait intéressant de considérer d'autres tensioactifs de la même famille avec des parties hydrophobes différentes et d'améliorer certaines propriétés physicochimiques par des mélanges avec d'autres tensioactifs (possibilités de synergie).

Bibliographie



Références bibliographiques

1. Mathis. A., Surface-active Product. Bulletin de l'union des Physiciens 86 :749-1487; (1992).
2. Noiret. N., Benvegnu. T. and Plusquellec.D. Surfactants fromrenewableresources. Actualite Chimique 11:12-70; (2002).
3. AnianssonEAG, Wall. SN, Almgren.M., Hoffmann. H., Kielmann. I., Ulbricht.W., Zana.R., Lang. J et Tondre.C. J PhysChem, 80 : 905; (1976).
4. Kernén.L., & Cintrat. R., Tensioactifs et agrégats en solution. Thèse Université Nice Sofia Antipolis ; (2010).
5. Hadj Mohammed. A., Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant. Thèse Université Abou BakrBelkaid-Tlemcen, (2013).
6. Rondal C., "Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives ", thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009).
7. Chaterbache.A., Etude et synthèse de composés tensioactifs à base de souches naturelles et obtention de détergents industriels biodégradables, thèse de Magister Université Mentouri Constantine, (2007).
8. Bonnevie. C., Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs glucidiques, Chambéry, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry, Université de Savoie, Thèse de doctorat ; (1998)
9. Parant.B. Etude exploratoire des voies permettant d'augmenter la pénétration des tensioactifs d'origine végétale, ADEME ; (1999).
10. Tensioactifs Et Oleagineux Étude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen ET L'ENERGIE, articles., AGRICE et ADEM ; (2001)
11. Infante.M.R., Gracia Dominguez. J. J., Erra. P., and al., Surface activity preparation and properties of long chain., Int.J.Cosmet. Sci., 6,275-282; (1984).
12. Pinazo A ., Infante M. R ., Izquierdo P. and Solans C. Synthesis of arginine-based surfactants in highly concentrated water-in-oil emulsions. Perkin 2. (7) : 1535., (2000).
14. Huilling. LU., « contribution à l'étude des relations structures-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre », thèse de doctorat en science de l'ingénieur, université de technologie de Compiègne ; (2016).
15. NETO. V., Thèse de doctorat, L'université De Limoges, France ; (2007).
16. Dupeyrat, M. Propriétés physico-chimiques spécifiques des agents de surface- Mesure de quelques grandeurs physiques caractéristiques, dans Agents de surface & Emulsions (Les systèmes dispersés, I), Eds. Puisieux, F. et Seiller, M., Galenica 5, Technique et Documentation La voisier, p51 ;(1983).

Références bibliographiques

17. Griffin. W.C.J., Soc. Cosmet., Chem. 1,311-326, (1949)
18. Davies. J. T., Rideal.E.K., InterfacialPhenomena2nded., Academic Press.,NewYork, , p 371-374; (1963).
19. Katritzky, A.R., Pacureanu, L.M., Slavov,S.H; Dobchev,D.A.;Karelson,M.Ind.Eng.Chem. Res., 47, 9687-9695; (2008).
20. Melik-Nubarov N.S., Arzhakov,S.A., Levashov,A.V.,Morozov,G.V.,Severin.E.S., Kabanov,V.A.FEBSLett.,258,343-345 ; (1989).
21. Lang. J. ; Jada. A. ; Malliaris. A. J. Phys. Chem. 92, 1946-1953 ; (1988).
22. Guilbot.J., OCL 13, 178-186; (2006).
23. DaviesJ.T., Rideal E.K.Interfacial Phenomena2nded., Academic Press.,New York,P395-409; (1963).
24. Marcou. L., Méthodes d'études agents de surface dans Galenica-5. Les systèmes disperés.I. Agents de surface et émulsions,Eds.Puisieux,F.etSeiller. M.,Technique et Documentation,Lavoisier,Paris ;(1983).
25. Ludot. C., Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse ligno cellulosique. Thèse Université de Reims Champagne-Ardenne; (2013)
26. J.W. Gibbs, Collected Works, Yale University Press; (1948).
27. L.M. Hjelmeland, A. Chrambach, Methods Enzymol., Tadros, « Surfactants », T.F. Tadros Ed., Academic Press, New York,104, 305-318; (1984).
28. Rio. E., L'influence de la rhéologie de surface. HALSubmitted ; (2013)
29. Vergès.M., article scientifique au département de physique du Palais de la découverte ; (2005).
30. Salagar J. L., Andrez J. M et Forgiarini. A., Actualité chimique. Montpellier., France ; (1999).
31. Boissonnet G., Étude de l'écoulementd'une mousse aqueuse de décontamination., Mécanismes de drainage et comportementhydrodynamique. Thèse, université de Montpellier-II ; (1998).
32. Maréchal, P. Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeurbivis., Thèse obtention d'agromatériaux, INP Toulouse., p 350 ; (2001).
33. M. Abla, G, Durand and B. Pucci, J. Org. Chem., 73, 8142–8153; (2008).
34. Gerret P.R (ed)., Deforming., theory and industrial applications., Marcel Delker, New York; (1999).

Références bibliographiques

35. Salagar J. L et Choplin .L., formation, formulation et propriétés des mousses, Vol j2-200, 1-14 ;(2008).
36. Ashbaugh. H., Boon. K., Prud Homme. R., Geletaion of cationic vesicles by hydrophobically modified polyelectrolytes., Coll. Polym. Sci. 280; (2002).
37. Bikerman. J., Trans.FaradaySoc., 34,634-639; (1938).
38. Birkman J.J., FaamsSpringerVellarg., Berlin; (1973).
39. Rosen M. J., “Surfactants and Interfacial Phenomena”, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey; (2004).
40. Myers D., “Surfactant Science and Technology”, 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, (2006).
41. Unda Carbott De Escobar J.P., Cahiers de Formulation, Vol. 9,139 ; (2000).
42. Ross J., Miles G.D., ASTM Standard Method D 1173-53, Philadelphia Pa; (1953), reapproved (1970).
43. Recueil des normes françaises : Agents de Surface, Détergents et Savons, AFNOR, Paris-la défense ; (1986).
44. Domingo X., Fiquet L. and Meijer H., Tenside Surf. Det., 29, 1, 16; (1992).
45. Sosis P., Surfactant Sciences Series, Detergency: Theory and Test methods, ed. WG. Culler, R.C. Davis, Marcel dekker, New York, Vol. 5; (1975).
46. Pugh R.J., Adv. In Colloid and Interf. Sci., 64, 67; (1996).
47. Tadros T.F.,Applied Surfactants Principles and Applications. WILEY –VCH Verlag GmbH& Co. Kga A, Wheinheim; (2005).
48. Holmberg K., Shah D.O., Schwuger M.J., “Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry”, Vol. 2, John Wiley & Sons, England; (2002).
49. Piispanen P. S., Claesson P., Norin T., J. Surf.Det., Vol.7, No. 2, 161;(2004).
50. Lunkenheimer K., Surf. Det., Vol. 6, N°1, 69; (2003).
51. Schick M.J. and Beyer E.A., J. Am. Oil Chem. Soc., Vol.4, 66;(1963).
52. Lunkenheimer K. and Malysa K., Polym. Int., 52, 536; (2003).
53. Rosen M.J., Zhu Z.H., J.Am. Oil Chem. So., Vol.65, no. 4, 66; (1988).
54. Tamura T., Kaneko Y., J. Colloid. Interf. Sci., 173, (1995), 493; (1995).
55. Kroschwitz J. I., Kirk Othmer’ Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, John Wiley&Sons, New York; (1994).
56. Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiègre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegna T., Green Chem, 10, 310-320 ;(2008).
57. Babak V., Cahiers de Formulation vol.9,18 ; (2000).

Références bibliographiques

- 58.** Wang H.R.,Chen K.M.,Colloids and Surfaces A : Physicochem . Eng. Aspects, 281, 190; (2006).
- 59.** Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiègre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegna T., Green Chem., 10, 310-320 - WO200512129 ; (2008).

Annexe

Procédés de synthèses des amides de la glycine bétaine utilisés

La conception de produits et de procédés chimiques qui réduisent ou éliminent l'utilisation et la production de substances dangereuses constitue une approche extrêmement efficace de la prévention de la pollution car elle applique des solutions scientifiques innovantes aux situations environnementales réelles. Les tensioactifs sont quelques uns des produits chimiques les plus représentatifs, qui sont consommés quotidiennement en grande quantité et à l'échelle mondiale. Comme on sait que les composés tensioactifs peuvent nuire au milieu aquatique, la biodégradabilité et la biocompatibilité des agents de surface sont devenues presque aussi importantes que leur performance fonctionnelle pour le consommateur [35].

Procédure de synthèse

Les tensioactifs cationiques recouvrent une gamme extrêmement variée de produits aujourd'hui indispensables à notre vie quotidienne, les plus utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires qui sont obtenus généralement par quaternisation d'amines grasses à l'aide d'agent de méthylation.

En raison de leur toxicité ces tensioactifs voient leur utilisation limitée, afin de répondre aux exigences écologiques et environnementales les producteurs se tournent vers l'utilisation de matières premières moins polluantes, plus biodégradables et présentant une écotoxicité la plus faible possible.

La glycine bétaine substance naturelle peu onéreuse constitue une matière première de choix pour la préparation d'agents tensioactifs. Représentant 27% en poids de la mélasse de la betterave à sucre, obtenue après extraction du saccharose elle reste actuellement un sous-produit de l'industrie sucrière. Le greffage sur la glycine bétaine d'alcools et d'amines grasses issues d'huile végétales (Figure A.1) permet d'accéder à des molécules amphiphiles cationiques sans l'étape classique de quaternisation généralement toxique [59].

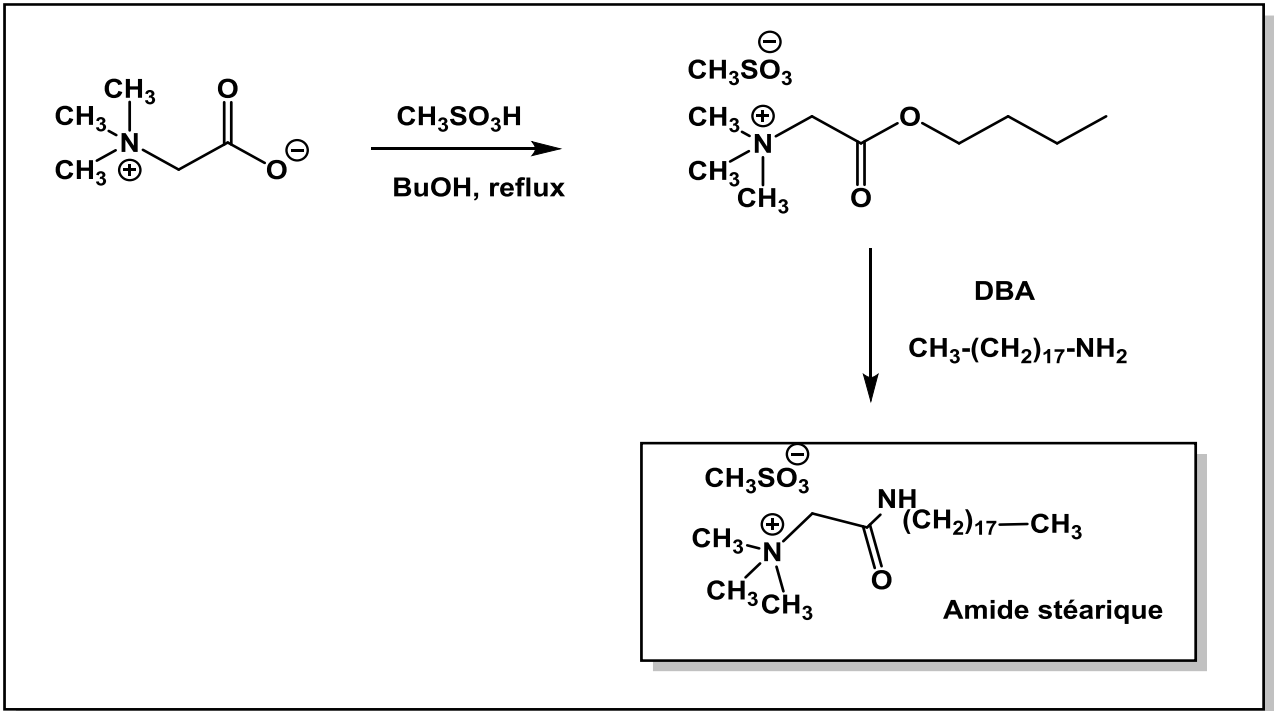


Figure A.1: Procédé de synthèse du mésylate de bétainylaminoctadécane

La synthèse de l'amide stéarique consiste à mettre en réaction la glycine bêtaïne avec un acide sulfonique et du n-butanol constituant à la fois le réactif et le milieu pour former l'ester n-butylique sous forme de sulfonate intermédiaire. Cette première étape est réalisée à une température comprise entre 130 et 140°C pendant 3 à 5 heures et sous pression atmosphérique. Après refroidissement du mélange une amine grasse est ajoutée, le milieu réactionnel est chauffé sous pression réduite pour éliminer le n-butanol et l'aminolyse est menée pendant 2 à 4 heures à 130°C. La formation du sel d'amine grasse résultant de la protonation de l'amine par l'excès d'acide peut être limitée par l'utilisation d'une base organique forte et encombrée telle que la dibutylamine (DBA) ajoutée avant l'amine grasse.

En fin de réaction une purification rapide partielle basée sur la différence de solubilité entre l'amine grasse et l'amide synthétisé est effectuée à l'éther diéthylique. L'amide et le sel de l'amine grasse insolubles dans le solvant précipitent et l'amine grasse se solubilise, par filtration on obtient des poudres majoritairement constituées d'amide. La reprise des bruts réactionnels à l'aide d'alcools à chaînes carbonées courtes tels que l'éthanol entraîne la solubilisation des résidus [59].

La synthèse du Mésylate de bêtaïnylamino octadéc-9-ène (amide oléique), et du Mésylate de bêtainylaminotétradécane (amide myristique) se fait selon le même procédé en remplaçant l'octadécaneamine par l'octadécène-9 amine et le tétradécaneamine respectivement.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'évaluation des propriétés moussantes de tensioactifs cationiques de type amides de la glycine bétaine obtenues à partir de matières premières renouvelables et présentant des applications potentielles en cosmétique. Les performances de ces composés ont été comparées à celles d'échantillons commerciaux, le bromure de cétyle triméthylammonium (CTAB) le Sodio dodécylsulfate (SDS), le glucofon 215 UP, le glucofon 600 et le glucofon 650.

Le pouvoir moussant a été évalué avec la norme française NFT 37-404. La mesure de la hauteur de mousse initiale et le suivi de la stabilité des mousses formées en fonction du temps montrent qu'à $T = 25^{\circ}\text{C}$ l'amide oléique présente de meilleures propriétés moussantes. Les amides stéariques sont de meilleurs moussants à plus haute température.

L'influence de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif sur les propriétés moussantes a été également étudiée. Des résultats intéressants ont été obtenus.

Mots clés : Tensioactif cationique, glycine bétaine, pouvoir moussant, stabilité des mousses.

Abstract :

The objective of this work is the evaluation of the foaming properties of cationic surfactants of glycine betaine amides obtained from renewable raw materials and having potential applications in cosmetics. The performance of these compounds was compared to those of commercial samples, cetyl trimethylammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl sulfate (SDS), glucofon 215 UP, glucofon 600 and glucofon 650.

The foaming power has been evaluated with the French standard NFT 37-404. The measurement of the initial foam height and the monitoring of the stability of the foams formed as a function of time show that at $T = 25^{\circ}\text{C}$, the oleic amide has better foaming properties. Stearic amides are better foamers at higher temperatures.

The influence of the length of the hydrophobic chain of the surfactant on the foaming properties was also studied. Interesting results were obtained

Key words: Cationic surfactant, glycine betaine, foaming power, foam stability.