

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



Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention d'un diplôme de Master en Chimie Pharmaceutique

Thème :

**ETUDE DES PROPRIETES EMULSIFIANTES DE MELANGES DE
TENSIOACTIFS Vis-à-vis D'HUILES UTILISEES EN COSMETOLOGIE**

Réalisé par :
Tarik OUADDAR

Membres de Jury :

M ^{me} KICHOU NORA	MCB	UMMTO	Président
M ^{me} KESSAL FETTA	MAHU	UMMTO	Examinatrice
M ^r BENCHOULAK MOUNIR	MAA	UMMTO	Examineur
M ^{me} Azira HAKIMA	MCA	UMMTO	Encadreur

Juillet 2019

Résumé

L'objectif de ce travail est l'évaluation du pouvoir émulsifiant de mélanges de tensioactifs anioniques de type alcanesulfonates secondaires (SAS) avec des tensioactifs cationiques de type amides de la glycine bétaine présentant des applications potentielles en cosmétique. Les performances de ces composés ont été comparées à celles de mélanges contenant un tensioactif commercial l'Hostapur 60[®].

Nous avons recherché les performances de nos mélanges en déterminant le pouvoir émulsifiant vis-à-vis de trois huiles utilisées en cosmétique à savoir l'huile d'olive, l'huile d'amande douce et l'huile de soja. La stabilité des émulsions formées a été établie par des analyses photodensitométriques.

Le comportement des tensioactifs cationiques de synthèse en relation avec l'étape de purification a été étudié dans les mélanges et les proportions optimales de chaque tensioactif dans les formulations ont été déterminées.

Le mélange des tensioactifs qui a donné le meilleur pouvoir émulsifiant a été testé dans une formulation de shampooing et la stabilité de cette dernière a été étudiée.

Mots clés : Tensioactif cationique, tensioactif anionique, glycine bétaine, alcanesulfonates secondaires, mélange de tensioactifs, pouvoir émulsifiant, photodensitométrie.

Abstract

The aim of this work is the evaluation of the emulsifying power of mixtures of anionic surfactants (secondary alkanesulfonates types) and cationic surfactants (glycine betaine amides) with potential uses in cosmetics. The performances of these mixtures were compared to those of mixtures containing a commercial surfactant Hostapur 60[®].

We studied the emulsifying power of our mixtures using three oils : olive oil, soybean oil and almond oil. The stability of the emulsions formed was established by photodensitometry analysis.

The behavior of the synthetic surfactants in relation to the purification step was studied and the optimum proportions of each surfactant in the formulations were determined.

The mixture of surfactants giving the best emulsifying power was tested in a shampoo formulation and the stability of this latter was studied.

Keywords : Cationic surfactant, anionic surfactants, glycine betaine, secondary alkanesulfonates, surfactant mixture, emulsifying power, photodensitometry.

Remerciements

Ce travail a été réalisé aux laboratoires de Pharmacie Galénique et Chimie Pharmaceutique de l'UMMTO.

Je tiens à remercier particulièrement M^{me} AZIRA Hakima, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour m'avoir suivi et dirigé durant ce projet ; d'avoir trouvé la patience et le courage pour son encadrement, pour sa disponibilité et ses conseils précieux.

Je remercie M^{me} Kichou N., Maître de Conférences à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle me fait, en présidant le jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier également M^r Benchoulak M., Maître Assistant à l'UMMTO, de bien vouloir examiner mon travail.

Je tiens à remercier également Dr. KESSAL F., pour avoir accepté d'être membre du jury, et pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et mis à ma disposition les moyens de réaliser ce travail.

Je remercie le personnel des laboratoires Pharmacie Galénique et Chimie Pharmaceutique pour avoir mis à ma disposition les moyens de réaliser ce travail.

Enfin, je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce modeste travail.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre 1 Les tensioactifs étude bibliographique

1.1	Définition	3
1.2	Classification des tensioactifs.....	3
1.2.1	Tensioactifs anioniques :	3
1.2.2	Tensioactifs cationiques :	4
1.2.3	Tensioactifs amphotères :	4
1.2.4	Tensioactifs non-ioniques :	5
1.3	Propriétés des agents tensioactifs :	5
1.3.1	Adsorption aux interfaces :	5
1.3.2	Auto-agrégation ou micellisation :	6
1.3.3	Solubilité :	7
1.4	Domaines d'application des tensioactifs :	7
1.4.1	Domaine cosmétique :	8
1.4.2	Domaine pharmaceutique :	9
1.4.3	Autres industries :	10
1.5	Mélanges de tensioactifs :	10
1.5.1	Systèmes non-ionique/ionique :	11
1.5.2	Systèmes cationique / anionique :	11

Chapitre 2 Physico-chimie des émulsions

2.1	Définition .	13
2.2	Différents types d'émulsions .	13
2.2.1	Classification selon la taille des gouttelettes .	14
2.2.1.1	Macroémulsions	14
2.2.1.2	Microémulsions	14
2.2.1.3	Nanoémulsions	15
2.3	Procédé d'émulsification	15
2.4	Stabilité des émulsions	16
2.4.1	Coalescence	17
2.4.2	Floculation	17
2.4.3	Crémage ou sédimentation	18
2.4.4	Murissement d'Ostwald	18
2.4.5	Inversion de phase	19

Chapitre 3 Matériels et méthodes

3.1	Matériels et produits	20
3.1.1	Produits utilisés pour la formulation des émulsions	20
3.1.2	Produits utilisés pour la formulation du shampooing	21
3.2	Appareillage	22
3.3	Procédé de formulation des émulsions	23
3.4	Méthode de la photodensitométrie	35

Chapitre 4 Résultats et discussion

4.1	Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile d'olive :	38
-----	--	----

4.2	Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs vis-à-vis de l'huile d'olive :	40
4.3	Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs vis-à-vis de l'huile d'amande douce :	43
4.4	Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs vis-à-vis de l'huile de soja	46
4.5	Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs impliquant l'amide stéarique semi purifié vis-à-vis des trois huiles :	49
4.6	Etude de l'effet du mélange des tensioactifs dans une formule de shampooing	50
	Conclusion générale	53
	Annexe	54
	Références bibliographiques	58

Liste des figures

Figure 1.1: Représentation d'un tensioactif.....	3
Figure 1.2: La Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif [9]	6
Figure 1.3: Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015 [13]	9
Figure 1.4: Schéma de l'équilibre basique d'un système de tensioactifs anioniques/cationiques [18]	12
Figure 2.1 : Les deux types d'émulsions simples [21].....	13
Figure 2.2 : Les deux types d'émulsions multiples [22]	14
Figure 2.3: Tailles des gouttelettes des microémulsions et émulsion conventionnelle [25].....	15
Figure 2.4: Différent procédé d'homogénéisation [19].....	16
Figure 2.5: Coalescence des gouttelettes	17
Figure 2.6: Mécanisme de rupture du film interfaciale (coalescence) [30]	17
Figure 2.7: Phénomène de floculation	18
Figure 2.8: Phénomène de crémage et de sédimentation.....	18
Figure 2.9: Le murissement d'Ostwald	19
Figure 2.10: Inversion de phase	19
Figure 3.1: Technique de la photodensimétrie	35
Figure 3.2: Image obtenue par le scanner	36
Figure 3.3: Image différentielle obtenue par le programme "Image j".....	36
Figure 3.4: Emulsion à analyser	37
Figure 3.5: Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique correspondant	37
Figure 4.1: Etude de la stabilité des émulsions des tensioactifs anioniques avec l'huile d'olive.	39
Figure 4.2: Etude de la stabilité des émulsions Hostapur 60 et SDS avec l'huile d'olive.....	39
Figure 4.3: Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 1% - huile d'olive	40
Figure 4.4: Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 2% - huile d'olive	41
Figure 4.5: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'olive à 1% en TA	42
Figure 4.6: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'olive à 2% en TA	42

Figure 4.7: Etude de la stabilité des émulsions avec les mélanges de tensioactifs à 1% - huile d'amande douce.....	43
Figure 4.8: Etude de la stabilité des émulsions avec les mélanges de tensioactifs à 2% - huile d'amande douce.....	44
Figure 4.9: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'amande douce à 1% en TA.....	44
Figure 4.10: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'amande douce à 2% en TA.....	45
Figure 4.11: Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 1% - huile de soja	46
Figure 4.12: Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 2% - huile de soja	47
Figure 4.13: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile de soja à 1% en TA	48
Figure 4.14: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile de soja à 2% en TA	48
Figure 4.15: Etude de la stabilité des émulsions de mélanges anionique (A) – cationique (D) vis-à-vis des trois huiles 2% en TA.....	49
Figure 4.16: Etude de la stabilité des émulsions de mélanges anionique (B)- cationique (D) vis-à-vis des trois huiles à 2% en TA.....	50
Figure 4.17 : Echantillons de la formulation après 20 jours de vieillissement	51
Figure A.1 : Procédé de Synthèse du mésylate de bétainylaminoctadécane.....	55
Figure B.1: Processus expérimental [39].....	56

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Différents types de tensioactifs anioniques [2].....	4
Tableau 1.2: Les fonctions des tensioactifs et leurs applications en cosmétique [8].....	6
Tableau 1.3: Relation entre la valeur HLB et le domaine d'application d'un composé [14].....	9
Tableau 3.1: Les Produits utilisés	20
Tableau 3.2: Produits utilisés pour la formulation du shampoing	21
Tableau 3.3: Appareillage et verrerie utilisés.	22
Tableau 3.4: Les tensioactifs anioniques à 1% et à 2% avec l'huile d'olive.....	23
Tableau 3.5: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'olive à 1% en tensioactifs totale.....	24
Tableau 3.6: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'olive à 2% en tensioactifs totale.....	26
Tableau 3.7: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'amande douce à 1% en tensioactif totale.....	27
Tableau 3.8: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'amande douce à 2% en tensioactif totale.....	28
Tableau 3.9: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile de soja à 1% en tensioactif totale	29
Tableau 3.10: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile de soja à 2% en tensioactif totale.	31
Tableau 3.11: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec les 3 huiles à 2% en tensioactif totale	32
Tableau 3.12: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec les 3 huiles à 2% en tensioactif totale.	33
Tableau 4.1: Noms attribués aux tensioactifs utilisés.	38

Liste des abréviations

SAS : alcanesulfonates secondaires

CMC : concentration micellaire critique

QSP: la quantité suffisante pour

HLB : balance hydrophile lipophile

SDS : dodécylsulfate de sodium

DTAB : bromure de dodécyl triméthylammonium

TA : Tensioactif

mN/m : millinewton par mètre

mmol/l : millimole par litre

nm : nanomètre

E : eau

H : huile

Dpi : dots per inch (points par pouce)

$C_{12}H_{25}SO_3Na$: Dodécanesulfonate de sodium

$C_{14}H_{29}SO_3Na$: Tétradécanesulfonate de sodium

$C_{16}H_{33}SO_3Na$: Hédécanesulfonate de sodium

tr/min : tour par minute

g : grammes

pH : potentiel d'hydrogène

BuOH: butanol

DBA : dibutylamine

Introduction générale

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses industries et sont également présents dans les formulations de produits de consommation courants tels que les détergents et les produits cosmétiques. Des systèmes de tensioactifs mixtes sont rencontrés dans presque toutes les applications pratiques. Ces mélanges sont issus soit de la polydispersité naturelle des tensioactifs du commerce, qui résulte d'impuretés dans les produits de départ et de la variabilité des produits de réaction au cours de leur fabrication, soit de la formulation délibérée de ces mélanges, afin d'exploiter le comportement synergique dans ces systèmes ou pour fournir des types de performances qualitativement différentes dans une formulation unique (par exemple, nettoyage plus assouplissement des tissus).

Depuis le XIXe siècle, le développement des sociétés est basé sur une industrie florissante et dépendante de produits et d'énergies en provenance de sources non renouvelables. En effet les tensioactifs sont initialement fabriqués à partir de ressources naturelles puis remplacés au cours du vingtième siècle par des tensioactifs pétrochimiques ou hémipétrochimiques.

Dans un contexte de développement durable et de prise de conscience de l'impact environnemental de l'usage des ressources fossiles, de nouveaux tensioactifs à faible coût de production et éco-compatibles issus de ressources naturelles et renouvelables voient le jour. Parmi ces produits figurent les alcanesulfonates secondaires (SAS) tensioactifs anioniques mis au point par un procédé simple et économique valorisant des produits dérivés du pétrole (paraffines) et l'amide stéarique ce dernier étant un tensioactif cationique synthétisé à base de matières premières naturelles et renouvelables à savoir la glycine bêtaïne et des amines grasses issues des huiles végétales.

Ce travail consiste à étudier le pouvoir émulsifiant des mélanges des deux tensioactifs de synthèse vis-à-vis de certaines huiles utilisées en cosmétique à savoir l'huile d'amande douce, d'olive et soja. Ce pouvoir sera ensuite comparé au pouvoir émulsifiant de mélanges contenant un tensioactif commercial, l'Hostapur 60[®] en l'occurrence.

Ce mémoire est structuré en 4 chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons quelques généralités sur les tensioactifs et leurs mélanges ainsi que les différents domaines d'application de ces agents de surface.

Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les émulsions.

La liste des produits et appareillage utilisés, ainsi que les différents modes opératoires suivis dans notre étude font l'objet du chapitre 3.

Enfin dans le chapitre 4 nous présentons l'étude de la stabilité de tous les mélanges des tensioactifs- huile étudiés ainsi qu'un essai de formulation de shampoing réalisé avec le mélange de tensioactif qui a présenté le meilleur pouvoir émulsifiant.

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

Chapitre 1

Les tensioactifs étude bibliographique

1.1 Définition :

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ce sont des molécules amphiphiles (**Figure 1.1**) présentant deux parties, l'une lipophile et apolaire qui retient les matières grasses et l'autre hydrophile et polaire miscible dans l'eau [1].

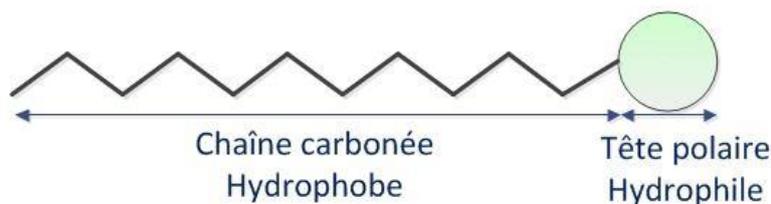


Figure 1.1 : Représentation d'un tensioactif

La partie hydrophile d'un tensioactif peut porter une charge négative ou positive ou à la fois positive et négative, ou aucune charge [1].

1.2 Classification des tensioactifs :

Une classification simple des agents de surface basée sur la nature du groupe hydrophile est couramment utilisée. Quatre classes de tensioactifs peuvent être distinguées, à savoir anionique, cationique, amphotère et non-ionique [2].

1.2.1 Tensioactifs anioniques :

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaire avec une longueur de chaîne de l'ordre de 12 à 16 atomes de carbone. Les chaînes linéaires sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées [2].

Les groupements hydrophiles les plus couramment utilisés sont les carboxylates, les sulfates, les sulfonates et les phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux agents de surface anioniques selon le type de tête hydrophile (**tableau 1.1**):

Tableau 1.1: Différents types de tensioactifs anioniques [2]

Groupes hydrophiles	Formules générale
Carboxylates	$C_nH_{2n+1}COO^-Na^+$
Sulfates	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-Na^+$
Sulfonates	$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$
Phosphates	$C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-Na^+$

Avec n = 8 à 16 atomes.

1.2.2 Tensioactifs cationiques :

Les plus courants sont les composés d'ammoniums quaternaires les amines grasses à longue chaîne et les imidazolines. Ils sont généralement stables aux variations de pH et ont la capacité de tuer les micro-organismes ou au moins de retarder leur croissance. Ils sont compatibles avec les sels inorganiques alcalins et les non-ioniques et sont utilisés avec eux dans les agents de nettoyage pour détergents destinés au lavage de la vaisselle. Ils sont également utilisés en tant que revitalisants pour les cheveux, car ils s'adsorbent sur ces derniers en leur conférant douceur et propriétés antistatiques [3].

1.2.3 Tensioactifs amphotères :

Ce sont des tensioactifs qui ont à la fois un groupe fonctionnel anionique et un autre cationique, ils présentent une charge variable du positif au zwitterionique en passant par le négatif en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent. Grâce à leurs capacité à supporter des charges positives et négatives ils ont généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs amphotères sont utilisés dans des formulations contenant des tensioactifs anioniques ou non ioniques pour modifier la solubilité, la taille des micelles, la stabilité des mousses et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et émulsions [4].

1.2.4 Tensioactifs non-ioniques :

Les tensioactifs non-ioniques comportent une partie hydrophile non chargée, les groupements hydrophiles les plus courants sont le groupement hydroxyle (ROH), le groupement éther (R-OR') et ester (R-CO-O-R').

Les propriétés de solubilisation dans l'eau d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe éther sont faibles comparées aux sulfates ou sulfonates, si un seul groupe hydroxyle ou un groupe éther est présent, la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure R ne sera que de 6 à 8 atomes de carbones avant que le produit ne devienne insoluble et présente de mauvaises propriétés tensioactives [5].

1.3 Propriétés des agents tensioactifs :

Le comportement en phase des tensioactifs est déterminant pour la formulation de produits liquides et solides et pour leurs modes d'action, ainsi il est nécessaire de connaître les propriétés essentielles de ces composés afin de déterminer leurs domaines d'application et de comprendre les phénomènes observés [6].

1.3.1 Adsorption aux interfaces :

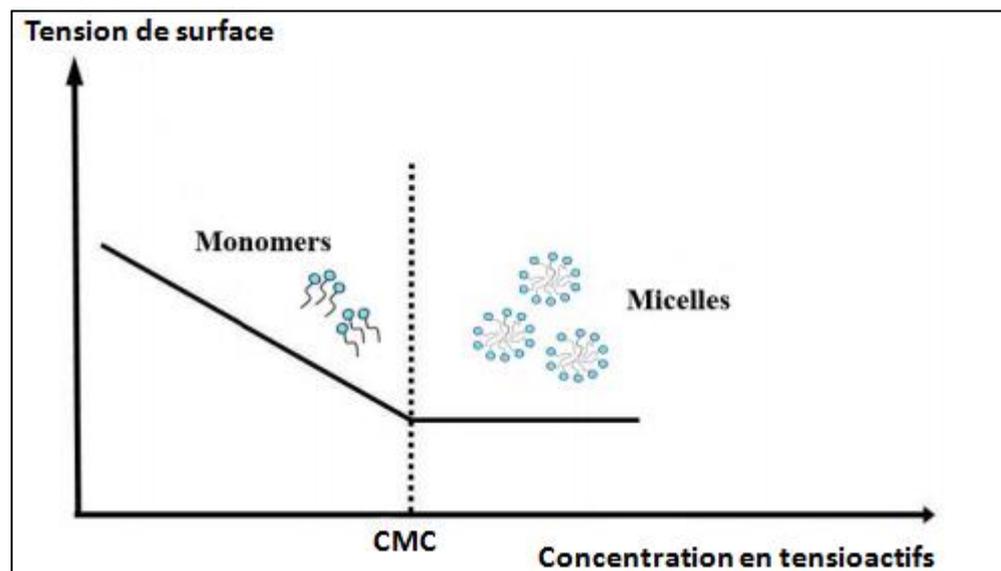
Comme son nom l'indique, un agent de surface (tensioactif) est un composé qui s'adsorbe à une interface grâce à ses caractéristiques structurales, responsables de leur tendance à se concentrer aux interfaces et à réduire ainsi l'énergie libre interfaciale du système dans lequel ils se trouvent. Cette propriété leur confère diverses fonctions (**tableau1.2**) selon le type d'interfaces utilisées [7].

Tableau 1.2: Les fonctions des tensioactifs et leurs applications en cosmétique [8]

<i>Interface</i>	<i>Fonction</i>	<i>application en cosmétique</i>
<i>Eau / Air</i>	<i>Moussant</i>	<i>shampoings, nettoyants pour visage, savons</i>
<i>Eau / Huile</i>	<i>Emulsifiant</i>	<i>lotions, crèmes</i>
<i>Solide / Eau</i>	<i>humidifiant</i>	<i>Tonifiants pour la peau lotions de beauté</i>
<i>Solide/ Huile</i>	<i>Propriétés antistatiques</i>	<i>Après- shampoings</i>

1.3.2 Auto-agrégation ou micellisation :

Lorsque l'interface est saturée et qu'une certaine concentration est atteinte (**Figure1.2**), les tensioactifs en solution forment des agrégats ou des amas moléculaires auto-assemblés appelés micelles. La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration où les tensioactifs commencent à former des micelles, les groupements hydrophiles sont en contact avec l'eau et les chaînes hydrophobes forment le cœur des micelles.

**Figure 1.2: La Tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif [9]**

La micellisation engendre un phénomène appelé solubilisation qui se produit dans une solution thermodynamiquement stable où les substances hydrophobes se dissolvent dans les groupements lipophiles à l'intérieur des micelles. Le potentiel de solubilisation d'un tensioactif varie en fonction de plusieurs facteurs tels que la structure des micelles, l'ajout de sels inorganiques et la température [8].

1.3.3 Solubilité :

La solubilité d'un tensioactif dépend principalement de l'équilibre entre ses parties hydrophile et lipophile qualifié par Griffin (Griffin, 1949) de « Hydrophilic-Lipophilic-Balance » (HLB) ; lorsque la partie hydrophobe devient plus grande ou la partie hydrophile devient plus petite ou moins polaire, la solubilité du tensioactif dans l'eau diminue tandis que sa solubilité dans l'huile augmente. Inversement, diminuer la longueur de la chaîne ou augmenter la taille ou la polarité du groupe polaire augmente la solubilité du tensioactif dans l'eau.

La plupart des tensioactifs sont pratiquement insolubles dans l'eau à une température voisine de 0°C, la solubilité augmente généralement avec la température et devient significative au-dessus d'une température spécifique appelée température ou point de Krafft, où la solubilité du tensioactifs devient égale à sa concentration micellaire critique [10].

La solubilité de certains tensioactifs non ioniques en particulier ceux contenant des groupes oxyéthylène est considérablement réduite à haute température. Pour une concentration donnée en tensioactifs non ioniques il existe une température à laquelle la solution devient trouble, elle est appelée la température ou point de trouble, ce phénomène est dû à une agrégation micellaire provoquée par la séparation des molécules d'eau liées à l'oxygène de l'éther du groupe polyoxyéthylène à mesure que la température augmente (déshydratation) donc la solubilité dans l'eau diminue [10].

1.4 Domaines d'application des tensioactifs :

Les tensioactifs jouent un rôle important dans des domaines, aussi divers que l'alimentaire, la métallurgie, la pharmacie, la médecine, les cosmétiques, l'industrie minière et bien d'autres encore utilisent les propriétés caractéristiques fournies par les tensioactifs [11].

1.4.1 Domaine cosmétique :

Le marché mondial des tensioactifs devrait connaître une forte croissance au cours des prochaines années, l'augmentation considérable de la demande de produits de soins personnels est l'un des facteurs clés permettant d'accélérer la croissance du marché dans un avenir proche.

Les produits cosmétiques et de toilette sont généralement conçus pour apporter un bénéfice fonctionnel et améliorer le bien-être psychologique des consommateurs en augmentant leur attrait esthétique. Pour attirer les consommateurs les formulations cosmétiques doivent respecter des normes esthétiques strictes telles que texture, consistance, couleur, parfum, il en résulte des systèmes complexes constitués de plusieurs composants : huile, eau, tensioactifs, colorants, conservateurs...

Les tensioactifs utilisés dans les formulations cosmétiques ne doivent pas être irritants, ni sensibilisants et ne produisent pas d'allergies, l'utilisation de tensioactifs polymères et d'autres matériaux d'origine naturelle ont été introduits ces dernières années car ils minimisent les risques médicaux et ils sont plus sûrs pour les formulations. Les tensioactifs classiques anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques sont également utilisés (**Figure 1.3**) tels que les carboxylates, les éthers sulfates, les sulfates, les sulfonates, les amines quaternaires, les bétaines. Les tensioactifs éthoxylés sont peut être les émulsifiants les plus largement utilisés dans les cosmétiques, non chargés ils ont un faible potentiel de sensibilisation de la peau [12].

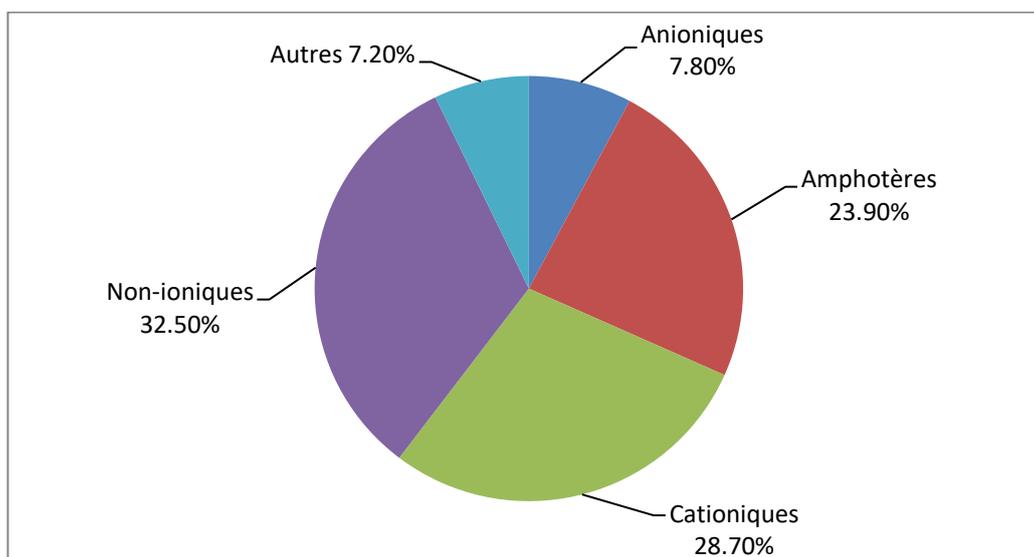


Figure 1.3: Utilisation des tensioactifs dans les produits cosmétiques en 2015 [13]

En cosmétique les tensioactifs sont classés selon leurs fonctions c'est-à-dire détergents, humidifiants, émulsionnants, solubilisants, moussants, ces pouvoirs sont directement en relation avec l'équilibre existant entre les parties hydrophile et hydrophobe de leur molécule (HLB) (Tableau1.2) [14].

Tableau 1.3 : Relation entre la valeur HLB et le domaine d'application d'un composé [14]

HLB	Solubilité dans l'eau	Propriétés
< 1	Insolubles (ou solubles dans l'huile)	Produits non tensioactifs
2-3	Insolubles (ou solubles dans l'huile)	Antimoussants
4-6	Grossièrement dispersibles	Emulsifiants eau dans l'huile
7-9	Dispersion laiteuse	Mouillants
10-12	Dispersion translucide	Emulsifiants huile dans eau
13-15	Solubles	Détergents
15-20	Solubles	Solubilisants

1.4.2 Domaine pharmaceutique :

Le nombre total de tensioactifs disponibles dans le monde est vraiment vaste mais le nombre utilisé dans le domaine pharmaceutique est très faible.

Les tensioactifs non-ioniques sont les plus importants et les plus largement utilisés pour les émulsions et les suspensions pharmaceutiques en raison de leur capacité à solubiliser des substances peu solubles et de leur faible toxicité, cependant ils peuvent diminuer l'activité antimicrobienne de certains conservateurs. Les principaux groupes utilisés sont les dérivés des polyols et les polyoxyéthylène. Les tensioactifs anioniques sont reconnus comme de puissants irritants pour la peau tant dis que les tensioactifs cationiques présentent une irritation pour la peau plus faible mais avec une plus grande cytotoxicité.

Les principales classes de tensioactifs anioniques utilisés dans ce domaine sont ceux contenant des groupements hydrophiles carboxylates, sulfates et sulfonates. Les stéarates sont sans doute les émulsifiants les plus largement utilisés dans les émulsions huile dans l'eau, le monostéarate d'aluminium est utilisé comme émulsifiant dans les crèmes et dans les suspensions injectables huileuses.

Les tensioactifs cationiques sont très importants dans le domaine pharmaceutique en raison de leurs propriétés bactéricides ils sont utilisés sur la peau notamment pour le nettoyage

des plaies et des brûlures et ils peuvent être utilisés comme agents conservateurs. Les principaux tensioactifs cationiques utilisés sont les sels d'ammonium quaternaires [15].

1.4.3 Autres industries :

Les applications des tensioactifs dans le secteur industriel sont très diverses et ont une grande importance pratique. Les tensioactifs peuvent être utilisés avantageusement dans la production et la transformation d'aliments, de produits agrochimiques, dans l'industrie pétrolière ou ils sont utilisés à divers stades comme la récupération assistée qui consiste à utiliser une microémulsion pour améliorer le taux de récupération dans les gisements ou encore comme le traitement des eaux d'injection par des inhibiteurs de corrosion. On les retrouve aussi dans les industries du plastique favorisant la polymérisation et permettant la mise en émulsion ou en suspension de divers constituants des peintures tels que les solvants, résines, pigments. On les trouve également dans un large éventail de systèmes biologiques et d'applications médicales, de techniques de dépollution des sols et d'autres applications liées à l'environnement, à la santé et à la sécurité [14].

1.5 Mélanges de tensioactifs :

La recherche sur les mélanges de tensioactifs présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications techniques, car les mélanges de tensioactifs améliorent les performances des applications par rapport à l'utilisation de tensioactifs séparément. Lors du mélange de tensioactifs, non seulement les propriétés des composants sont combinées, mais, dans de nombreux cas, de nouvelles propriétés sont découvertes, comme dans les mélanges de tensioactifs cationiques et anioniques. Ces propriétés présentent un intérêt à la fois fondamental et commercial, car les tensioactifs utilisés dans les applications industrielles sont souvent des mélanges. Malgré leur utilisation généralisée, les mélanges de tensioactifs ne sont pas bien compris au niveau fondamental. Les mélanges de tensioactifs pour des applications spécifiques sont souvent choisis sur la base de l'expérience, de preuves empiriques ou de recherches d'essais et d'erreurs [16].

1.5.1 Systèmes non-ionique/ionique :

Un bon nombre de tensioactifs ioniques étant toxiques il est avantageux de les mélanger avec des tensioactifs non-ioniques qui permettent d'obtenir une meilleure efficacité comme la diminution de la CMC et l'augmentation de la taille des micelles. L'incorporation d'un tensioactif non-ionique à un ionique provoque une diminution de la densité de charge ce qui a pour effet de réduire les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif ionique et peut mener à la prépondérance des interactions attractives ion-dipôles qui stabilisent le système et donc diminuent la CMC. Parfois les effets synergiques des systèmes mixtes ionique/ non-ioniques sont employés pour améliorer la stabilité de la suspension de particules colloïdales [17].

1.5.2 Systèmes cationique / anionique :

Il est généralement connu que les tensioactifs cationiques et anioniques ne peuvent pas être mélangés sans risque de précipitation ou d'instabilité. Cependant, de nombreuses études ont montré qu'il est non seulement possible de combiner des tensioactifs cationiques et anioniques, mais également que cette combinaison peut présenter des propriétés synergiques. Les mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques possèdent de nombreuses propriétés uniques qui peuvent s'avérer très utiles lorsqu'elles sont utilisées correctement.

La Figure 1.4 montre l'équilibre qui peut exister lorsque de petites quantités de tensioactifs anioniques ou cationiques sont ajoutées à une solution aqueuse, elles n'existent que sous forme de monomères en solution. Lorsque la concentration augmente et atteint la CMC, des micelles commencent à se former. Si, toutefois, les concentrations des monomères anioniques et cationiques dépassent le produit de solubilité, une précipitation se produira. La précipitation rendant généralement le surfactant inefficace en solution, il est important de comprendre ce système [18].

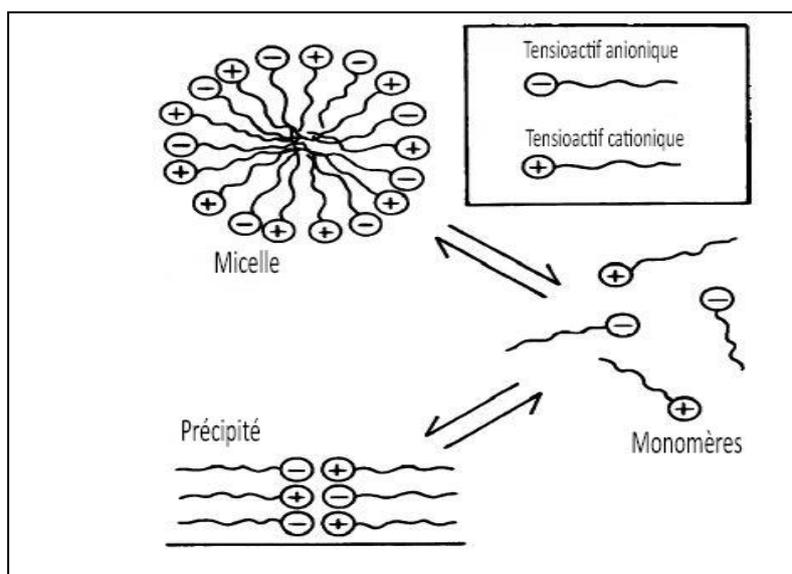


Figure 1.4: Schéma de l'équilibre basique d'un système de tensioactifs anioniques/cationiques [18]

La synergie des mélanges de tensioactifs augmente avec le degré de différence de charge entre eux, ce qui signifie que les mélanges de tensioactifs anioniques et cationiques présentent le plus haut niveau de synergie. De nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre cela.

Des mélanges de SDS (dodécylsulfate de sodium tensioactif anionique) et de DTAB (bromure de dodécyltriméthylammonium tensioactif cationique) ont montré une forte synergie. En effet pour atteindre une tension superficielle de 50mN/m une concentration de $4,5\text{mmol/l}$ de SDS seul est requise. Cependant pour atteindre la même tension superficielle il ne faut que $9 \times 10^{-3}\text{mmol/l}$ du mélange équimolaire.

Une synergie est également observée dans la stabilisation des micelles. En effet la stabilité micellaire serait directement corrélée aux répulsions coulombiennes, la minimisation des répulsions des charge entre les micelles améliorerait considérablement la stabilisation des structures micellaires. L'ajout de tensioactifs cationiques à des tensioactifs anioniques améliore les propriétés de détergence des tensioactifs anioniques, les micelles mixtes formées présentent des temps de relaxation plus long ce qui signifie qu'elles sont plus stables [18].

Chapitre 2

Physico-chimie des émulsions

2.1 Définition :

Les émulsions font partie des systèmes dispersés constitués de deux liquides non miscibles. De fines gouttelettes d'un liquide sont dispersées dans une autre phase liquide continue, ce sont des systèmes thermodynamiquement instables qui peuvent être stabilisés par l'introduction d'un troisième agent appelé émulsifiant qui peut être de différentes natures : un agent tensioactif, de fines particules solides ou bien des bio-polymères qui confèrent en plus de la stabilité des propriétés particulières à l'interface qui peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée [19].

2.2 Différents types d'émulsions :

Selon la dispersion des phases aqueuses et huileuses on peut distinguer plusieurs types d'émulsions. Dans les émulsions simples on retrouve les émulsions directes appelées eau-dans-huile (E/H) quand les gouttes d'eau sont dispersées dans la phase huileuse et les émulsions inverses huile-dans-eau (H/E) (**Figure 2.1**) [20].

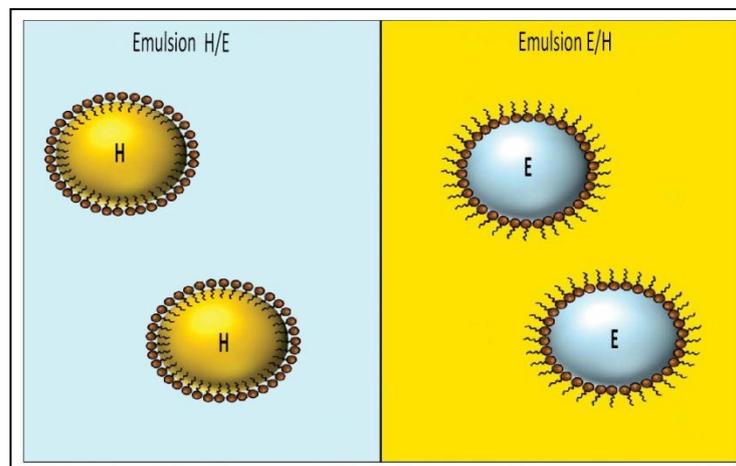


Figure 2.1 : Les deux types d'émulsions simples [21]

On retrouve aussi des émulsions multiples (émulsion double), ce sont des émulsions simples à leur tour dispersées dans une autre phase, elles sont symbolisées par h/E/H ou e/H/E ou h et e représentent la phase la plus interne et H et E indiquent la plus externe (**Figure 2.2**) [20].

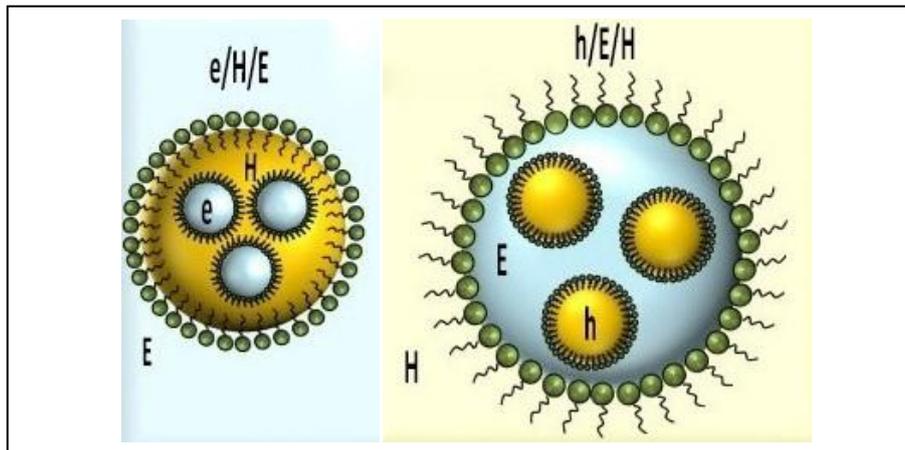


Figure 2.2 : Les deux types d'émulsions multiples [22]

2.2.1 Classification selon la taille des gouttelettes :

Les émulsions peuvent être classées selon la taille des particules qui les composent en :

2.2.1.1 Macroémulsions :

Appelées aussi émulsions classiques ou conventionnelle, ce sont des émulsions dont le diamètre des gouttes est de l'ordre du micromètre, instable thermodynamiquement elles sont généralement obtenues par agitation mécanique. Cependant le terme « émulsion » sans précision est traditionnellement utilisé pour désigner ce groupe de systèmes émulsionnés [23].

2.2.1.2 Microémulsions :

Les microémulsions sont des mélanges isotropes d'huile, d'eau et de tensioactifs généralement avec un co-tensioactif. Contrairement aux émulsions, les microémulsions sont thermodynamiquement stables et translucides, la taille des gouttelettes de la phase dispersée est généralement entre 10-100 nm (**Figure2.3**).

En plus d'être plus viables sur le plan commercial en raison de leur stabilité, les microémulsions suscitent également l'intérêt des chercheurs en raison de leur potentiel en tant que vecteurs de médicaments et dans d'autres applications dans les industries alimentaire, pharmaceutique et pétrochimique [24].

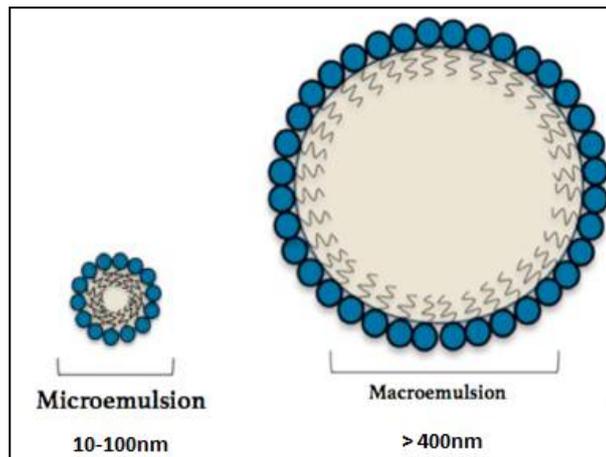


Figure 2.3: Tailles des gouttelettes des microémulsions et émulsions conventionnelles [25]

2.2.1.3 Nanoémulsions :

Les nanoémulsions sont des émulsions avec un diamètre de gouttes nanométriques entre 5 à 200 nm.

Ce sont des systèmes « métastables » c'est-à-dire hors équilibre thermodynamique. Néanmoins grâce à leur diamètre de gouttelettes ultrabas, elles présentent une stabilité cinétique plus importante par rapport aux macroémulsions. Elles sont largement utilisées dans différents domaines dont celui de la pharmacie dans les systèmes de délivrance des substances médicamenteuses [26].

2.3 Procédé d'émulsification :

La production d'émulsions de haute qualité dépend d'une profonde connaissance des propriétés physico-chimiques et de stabilité des émulsions. L'objectif de l'émulsification est de transformer ce mélange instable en un produit qui doit présenter une stabilité remarquable pouvant atteindre plusieurs années. Il existe de nombreux procédés permettant de former des émulsions. Le choix de la technique se fait suivant de nombreux paramètres : la taille des gouttes souhaitées, la viscosité des phases, la fraction volumique des phases, la température d'émulsification... [26].

Généralement le processus se décompose en deux grandes étapes. Une première dite de pré-émulsification de la phase dispersée au sein de la phase continue qui consiste à dissoudre l'agent émulsifiant dans la phase où il est le plus soluble ensuite la seconde phase est ajoutée et un cisaillement est appliqué au mélange en utilisant un agitateur à grande vitesse formant des

gouttelettes assez grossières. La deuxième étape est un processus d'homogénéisation permettant la réduction de la taille des gouttelettes, elle est généralement réalisée par des homogénéisateurs comprenant les systèmes rotor-stator tel que des Ultra-Turrax, qui exercent des forces de cisaillement très élevées.

Il existe aussi d'autres méthodes non mécaniques comprenant la dissolution, la précipitation ou encore l'inversion de la phase par modification de la température (**Figure 2.4**) [27, 28].

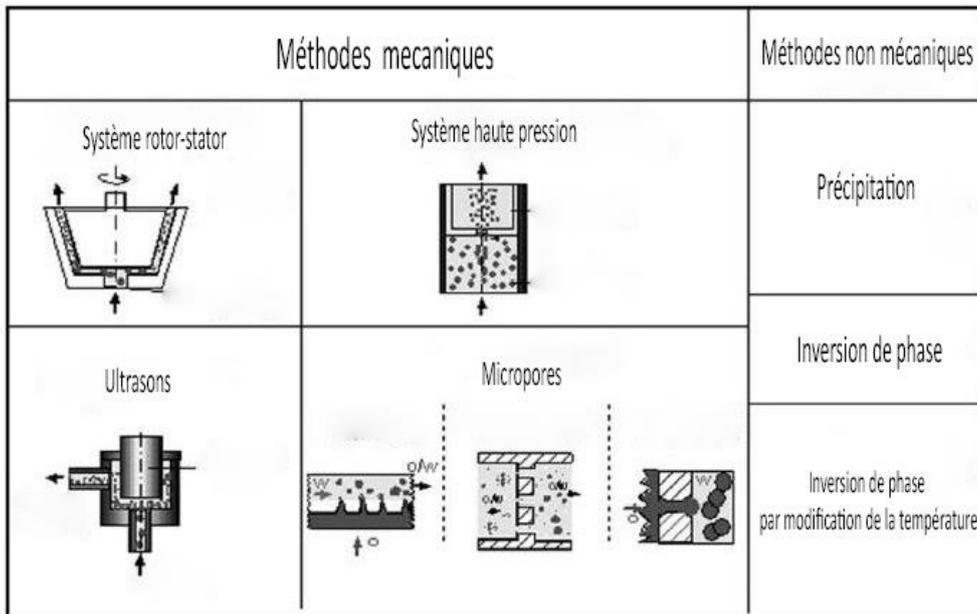


Figure 2.4: Différents procédés d'homogénéisation [19]

2.4 Stabilité des émulsions :

Les émulsions englobent un grand nombre de matériaux et produits de tous les jours, y compris des produits alimentaires, des articles de soins personnels et des produits pharmaceutiques. Comme les émulsions sont intrinsèquement instables sur le plan thermodynamique, la compréhension des facteurs théoriques influant sur la stabilité de l'émulsion est essentielle pour le formulateur.

La stabilité d'un système dispersé est caractérisée par un comportement constant dans le temps de ses paramètres de base, à savoir la dispersité et la distribution uniforme de la phase dispersée dans le milieu.

Le processus par lequel une émulsion se rompt complètement est régi par plusieurs mécanismes de perte de gouttelettes à savoir la floculation, le crémage ou la sédimentation, la coalescence et le murissement d'Ostwald [29].

2.4.1 Coalescence :

C'est un phénomène qui conduit à la destruction complète de l'émulsion et à la séparation macroscopique des deux phases non miscibles (**Figure 2.5**). Elle correspond à la rupture du film interfaciale séparant les globules et à leurs fusions complètes et irréversibles. La coalescence se fait en plusieurs étapes (**Figure 2.6**), elle débute par un drainage de la phase continue qui sépare les deux gouttes, ensuite les tensioactifs entrent en contact et se recombinent et un pore entre les deux gouttes ce forme afin de diminuer la surface du nouvel élément formé [30].

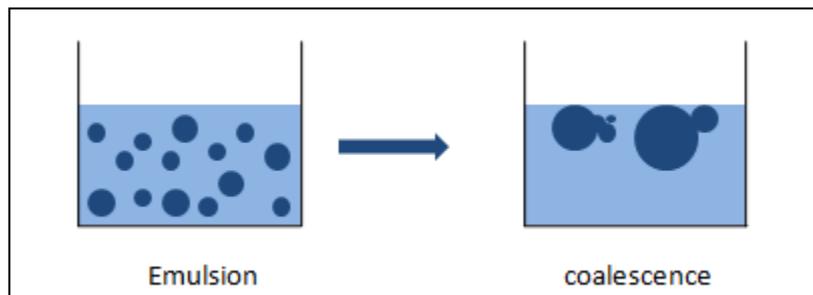


Figure 2.5: Coalescence des gouttelettes

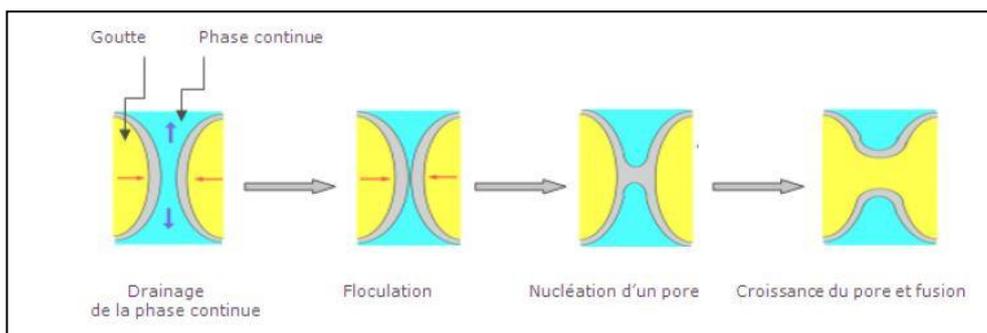


Figure 2.6: Mécanisme de rupture du film interfaciale (coalescence) [30]

2.4.2 Floculation :

C'est un processus qui fait référence à l'agrégation des gouttelettes (sans modification de la taille de la gouttelette principale) en unités plus grandes (**Figure 2.7**). C'est le résultat de l'attraction de Van Der Waals qui est universelle avec tous les systèmes dispersés.

La floculation se produit lorsqu'il n'y a pas de répulsion suffisante pour maintenir les gouttelettes à distance elle peut être forte ou faible selon l'ampleur de l'énergie attractive mise en jeu [31].

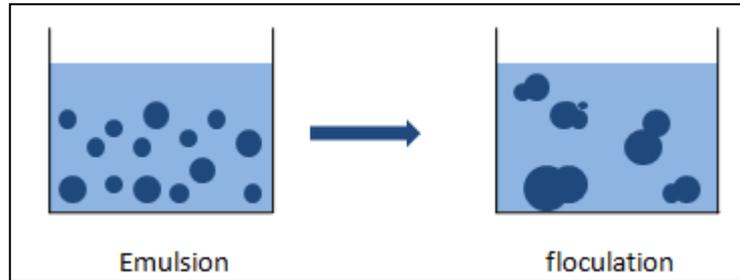


Figure 2.7: Phénomène de floculation

2.4.3 Crémage ou sédimentation :

Ce processus résulte de forces externes généralement gravitationnelles ou centrifuge. Lorsque de telles forces dépassent le mouvement thermique des gouttelettes, un gradient de concentration se crée dans le système, les grosses gouttelettes se déplacent plus rapidement vers le haut (si leurs densité est inférieure à celle du milieu) ou vers le bas (si leurs densité est supérieure à celle du milieu) du conteneur (**Figure 2.8**). Les gouttelettes forment un réseau serré en haut ou en bas du système, le reste du volume étant occupé par la phase liquide continue [31].

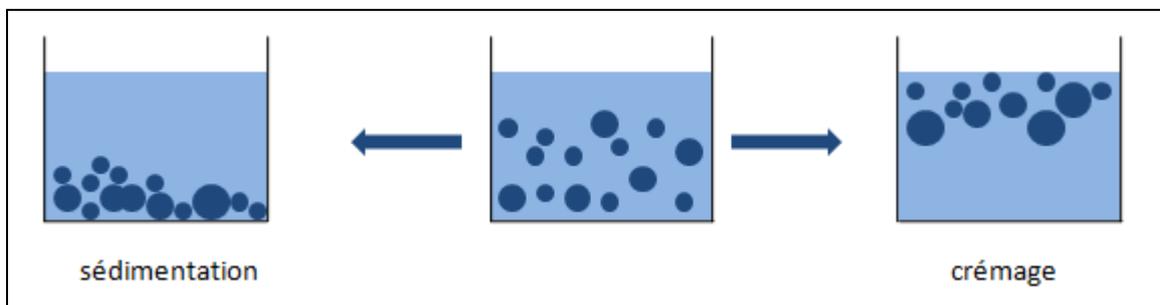


Figure 2.8: Phénomène de crémage et de sédimentation

2.4.4 Murissement d'Ostwald :

Cet effet résulte de la solubilité fine des phases liquides. Les liquides dits non miscibles ont souvent des solubilités mutuelles non négligeables. Avec les émulsions qui sont généralement polydispersées, les gouttelettes plus petites auront une solubilité plus grande que les gouttelettes plus grosses, avec le temps elles disparaissent et leurs molécules se diffusent dans la masse et se déposent sur les gouttelettes plus grosses donc la distribution de la taille des gouttelettes passe à des valeurs plus grandes (**Figure 2.9**) [32].

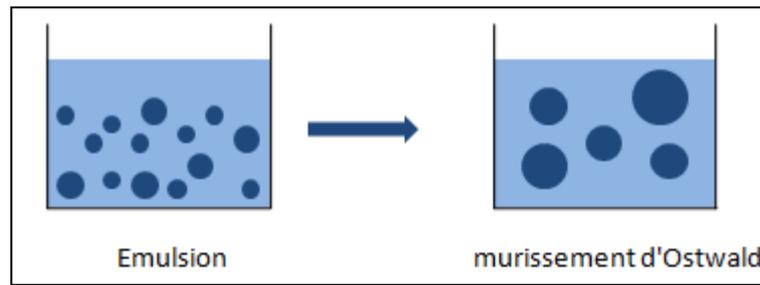


Figure 2.9: Le mûrissement d'Ostwald

2.4.5 Inversion de phase :

Cela fait référence au processus par lequel il y'aura un échange entre la phase dispersée et le milieu. Par exemple une émulsion H/E peut avec le temps ou l'évolution des conditions se transformer en une émulsion E/H (**Figure2.10**). Dans de nombreux cas l'inversion de phase passe par un état de transition dans lequel de multiples émulsions sont produites [32].

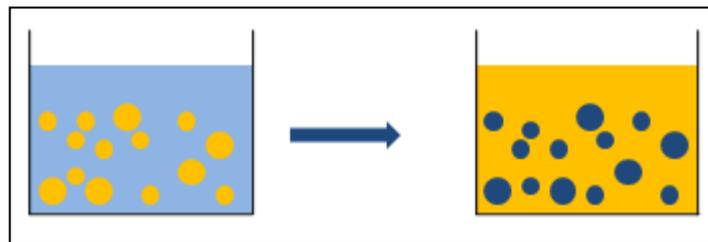


Figure 2.10: Inversion de phase

Chapitre 3

Matériels et méthodes

3.1 Matériels et produits :

3.1.1 Produits utilisés pour la formulation des émulsions :

Tableau 3.1: Les Produits utilisés

Phase aqueuse	Eau distillée
Phase huileuse	<p>Huile d'olive : Provenant de la région d'AIN-EL-HAMMAM</p> <p>Huile d'amande douce : Produit par Fluka d=0.91. Numéro CAS=8007-69-0</p> <p>Huile de soja : Provenant de Sigma Aldrich d= 0.917. Numéro CAS =8001-22-7</p>
Tensioactifs Anioniques	<ul style="list-style-type: none"> • Dodécanesulfonate de sodium : $C_{12}H_{25}SO_3Na$ synthétisé en phase pure, masse molaire : 272,3799g/mole (composé A) (voir annexe) • Dodécanesulfonate de sodium : $C_{12}H_{25}SO_3Na$ synthétisé en présence de solvant, masse molaire : 272,3799g/mole (composé B) (voir annexe) • Hostapur 60 : Tensioactif anionique SAS commercial (fourni gracieusement par la société Clariant France). • Dodécylsulfate de sodium (SDS) : $C_{12}H_{25}SO_4Na$ Tensioactif anionique commercial. • <i>1-C₁₄H₂₉SO₃Na</i> : Produit commercial provenant de Sigma Aldrich, masse moléculaire : 296,3799 g/mole. • <i>1-C₁₆H₃₃SO₃Na</i> : Produit commercial provenant de Sigma Aldrich, masse moléculaire : 320,3799 g/mole.
Tensioactifs Cationiques	<ul style="list-style-type: none"> • Amide stéarique brut : $C_{23}H_{49}N_2O^+$ tensioactif synthétisé. • Amide stéarique semi purifié : $C_{23}H_{49}N_2O^+$ tensioactif synthétisé. (voir Annexe)

3.1.2 Produits utilisés pour la formulation du shampooing :

Les quantités des tensioactifs à incorporer au shampooing sont calculées selon les proportions optimales choisies après l'étude photodensitométrique des mélanges d'émulsions, ensuite ils sont mélangés au reste des produits constituant le shampooing sous agitation mécanique à une vitesse de 1080tr/min pendant 10min.

Tableau 3.2: Produits utilisés pour la formulation du shampooing

Matière première	Propriétés	Proportion (% massique)
Eau déminéralisée	Phase aqueuse	54.30%
POEM DL 100	Di glycérol d'acide gras, utilisé comme émulsifiant et désinfectant	1%
Texapon NSO	Tensioactifs anionique sulfaté utilisé comme détergent	31%
Lamesoft PO 65	Mélange de tensioactifs non ioniques utilisé comme agent nettoyeur adapté aux peaux les plus sensibles aussi comme agent de viscosité et adoucissant	2%
Plantapon LCG sorb	Sodium lauryl glucose carboxylate anionique avec de bonnes propriétés moussantes et une excellente comptabilité dermatologique.	3%
HE menthe poivrée bio	Huile essentielle de menthe poivrée	0.4%
Geogard 221	Conservateur liquide pour cosmétique	0.8%
Dehyton K cos	Cocamidopropyl Betaine c'est un tensioactif amphotère	7%
Sel pur	Utilisé pour augmenté la viscosité	0.5%

3.2 Appareillage :

Tableau 3.3: Appareillage et verrerie utilisés.

Appareil	Type et emploi	Appareil	Type et emploi
Centrifugeuse 	Type : Hettich EBA 20 Emploi : Centrifugation des préparations	Ultra turrax 	Type : IKA T18 Digitale Emploi: Homogénéisation des émulsions
Etuve 	Type : Memmert Emploi : suivi du vieillissement dans le temps du shampooing	pH mètre 	Type : Hanna HI 2210 Emploi : Mesure du pH De la formulation
Agitateur à hélice 	Type : RZR 2021 Heidolph Emploi : Agitation de la formulation après ajout des TA avec une vitesse de 1080 tr/min	Balance 	Type : Denver instruments Emploi : Pesée des phases aqueuse et huileuse et des tensioactifs
Tubes hermétiquement fermés 	Type : Pyrex Emploi : Stockage des émulsions pour étude de stabilité avec la technique de photodensitométrie		

3.3 Procédé de formulation des émulsions :

Des émulsions de 5g de type H/E à 5% massique d'huile ont été préparées en faisant varier la quantité des mélanges des tensioactifs de 1% à 2%.

La formulation proprement dite se fait en deux étapes, la première (pré-émulsification) consiste à préparer les deux phases (huileuse et aqueuse). Après avoir pesé les deux tensioactifs, de l'eau distillée est ajoutée sous agitation mécanique jusqu'à dissolution complète, ensuite 0.25g de l'huile est ajoutée lentement à la phase aqueuse.

La seconde étape (homogénéisation) est réalisée avec un système rotor/stator de type IKA Ultra-Turrax à une vitesse de 11500 tr/min pendant 2 min, les émulsions sont ensuite introduites dans des tubes à essai fermés hermétiquement.

Les émulsions préparées et les quantités à utiliser dans chaque tube sont regroupées dans les tableaux suivants.

➤ **Préparation 01 :**

Tableau 3.4: Les tensioactifs anioniques à 1% et à 2% avec l'huile d'olive

Tube	Substance	Proportion (%)	Quantité(g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.70g
	SDS	1%	0.05g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.65g
	SDS	2%	0.1g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.65g
	Hostapur 60	1%	0.083g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 04	Eau distillée	QSP	4.58g
	Hostapur 60	2%	0.166g
	Huile d'olive	5%	0.25g

Tube 05	Eau distillée	QSP	4.70g
	1-C ₁₄ H ₂₉ SO ₃ Na	1%	0.05g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 06	Eau distillée	QSP	4.65g
	1-C ₁₄ H ₂₉ SO ₃ Na	2%	0.1g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.70g
	1-C ₁₆ H ₂₉ SO ₃ Na	1%	0.05g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 08	Eau distillée	QSP	4.65g
	1-C ₁₆ H ₂₉ SO ₃ Na	2%	0.1g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.65g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	1%	0.083g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 10	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	2%	0.166g
	Huile d'olive	5%	0.25g

➤ **Préparations 02 :**

Tableau 3.5: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'olive à 1% en tensioactifs totale

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.672g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.036g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0178g
	Huile d'olive	5%	0.25g

Tube 03	Eau distillée	QSP	4.675g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0536g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 04	Eau distillée	QSP	4.672g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.036g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0178g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 06	Eau distillée	QSP	4.675g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0536g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.672g
	Hostapur 60	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.036g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 08	Eau distillée	QSP	4.58g
	Hostapur 60	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0178g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.675g
	Hostapur 60	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0536g
	Huile d'olive	5%	0.25g

➤ **Préparations 03 :****Tableau 3.6: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'olive à 2% en tensioactifs totale**

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 04	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 06	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile d'olive	5%	0.25g

Tube 08	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile d'olive	5%	0.25g

➤ **Préparations 04:**

Tableau 3.7: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'amande douce à 1% en tensioactif totale

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.67g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase pure)	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.0384g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.67g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase pure)	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0192g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.67g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase pure)	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0577g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 04	Eau distillée	QSP	4.67g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase solvant)	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.0384g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.67g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase solvant)	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0192g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g

Tube 06	Eau distillée	QSP	4.67
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase solvant)	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0577g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.67g
	Hostapur 60	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.0384g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 08	Eau distillée	QSP	4.67g
	Hostapur 60	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0192g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.67g
	Hostapur 60	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0577g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g

➤ **Préparation 05 :**

Tableau 3.8: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile d'amande douce à 2% en tensioactif totale

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.59g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase pure)	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.59g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase pure)	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.59g
	$C_{12}H_{25}SO_3Na$ (phase pure)	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g

Tube 04	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 06	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 08	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g

➤ **Préparation 06:**

Tableau 3.9: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile de soja à 1% en tensioactif totale

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.0384g
	Huile de soja	5%	0.25g

Tube 02	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0192g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0577g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 04	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.0384g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0192g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 06	Eau distillée	QSP	4.67g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0577g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.67g
	Hostapur 60	50%	0.042g
	Amide stéarique brut	50%	0.0384g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 08	Eau distillée	QSP	4.67g
	Hostapur 60	75%	0.0625g
	Amide stéarique brut	25%	0.0192g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.67g
	Hostapur 60	25%	0.0208g
	Amide stéarique brut	75%	0.0577g
	Huile de soja	5%	0.25g

➤ **Préparation 07:****Tableau 3.10: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec l'huile de soja à 2% en tensioactif totale.**

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 04	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 06	Eau distillée	QSP	4.59g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	50%	0.0833g
	Amide stéarique brut	50%	0.0769g
	Huile de soja	5%	0.25g

Tube 08	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	75%	0.125g
	Amide stéarique brut	25%	0.0384g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.59g
	Hostapur 60	25%	0.0416g
	Amide stéarique brut	75%	0.1153g
	Huile de soja	5%	0.25g

➤ **Préparation 08:**

Tableau 3.11: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec les 3 huiles à 2% en tensioactif totale

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	50%	0.0833g
	Amide stéarique semi-purifié	50%	0.0819g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	75%	0.125g
	Amide stéarique semi-purifié	25%	0.0409g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	25%	0.0416g
	Amide stéarique semi-purifié	75%	0.1229g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 04	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	50%	0.0833g
	Amide stéarique semi-purifié	50%	0.0819g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	75%	0.125g
	Amide stéarique semi-purifié	25%	0.0409g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g

Tube 06	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	25%	0.0416g
	Amide stéarique semi-purifié	75%	0.1229g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	50%	0.0833g
	Amide stéarique semi-purifié	50%	0.0819g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 08	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	75%	0.125g
	Amide stéarique semi-purifié	25%	0.0409g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure)	25%	0.0416g
	Amide stéarique semi-purifié	75%	0.1229g
	Huile de soja	5%	0.25g

➤ **Préparation 09 :**

Tableau 3.12: Les mélanges de tensioactifs à des rapports (50%-50%) et (75%-25%) avec les 3 huiles à 2% en tensioactif totale.

Tube	Produits	Proportion (%)	Quantité (g)
Tube 01	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.0833g
	Amide stéarique semi-purifié	50%	0.0819g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 02	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	75%	0.125g
	Amide stéarique semi-purifié	25%	0.0409g
	Huile d'olive	5%	0.25g
Tube 03	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0416g
	Amide stéarique semi-purifié	75%	0.1229g
	Huile d'olive	5%	0.25g

Tube 04	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.0833g
	Amide stéarique semi-purifié	50%	0.0819g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 05	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	75%	0.125g
	Amide stéarique semi-purifié	25%	0.0409g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 06	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0416g
	Amide stéarique semi-purifié	75%	0.1229g
	Huile d'amande douce	5%	0.25g
Tube 07	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	50%	0.0833g
	Amide stéarique semi-purifié	50%	0.0819g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 08	Eau distillée	QSP	4.58g
	(phase solvant)	75%	0.125g
	Amide stéarique semi-purifié	25%	0.0409g
	Huile de soja	5%	0.25g
Tube 09	Eau distillée	QSP	4.58g
	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase solvant)	25%	0.0416g
	Amide stéarique semi-purifié	75%	0.1229g
	Huile de soja	5%	0.25g

Afin de déterminer et étudier la stabilité des émulsions formées des analyses par photodensitométrie ont été effectuées sur une durée minimale d'une semaine.

3.4 Méthode de la photodensitométrie :

La méthode consiste à fixer les tubes contenant les émulsions préparées sur la vitre d'un scanner à plat maintenu en position verticale, les tubes à essai sont hermétiquement bouchés. Ils sont placés verticalement l'un à côté de l'autre et parallèlement à la lampe du scanner. Le dispositif est représenté dans la (**Figure 3.1**).



Figure 3.1: Technique de la photodensimétrie

Le scanner contenant les tubes à essai est complètement isolé de la lumière du jour (emballage plastique noir) et la température de la pièce est comprise entre 27°C et 30°C. Les tubes sont illuminés successivement par la lampe du scanner pendant le balayage. La lumière diffusée et transmise est numérisée par le détecteur du scanner et l'image obtenue est reconstituée par l'ordinateur avec une résolution de 300 dpi (**Figure3.2**).



Figure 3.2: Image obtenue par le scanner

Pour une plus grande précision, l'analyse des échantillons se fait par différence d'images de celle prise au début du suivi (t_0) et l'image enregistrée au cours du vieillissement (t) en utilisant le programme "Image J[®]". L'image différentielle ainsi obtenue ($t_0 - t$) (**Figure 3.3**) est ensuite analysée à l'aide du logiciel "Mesurim[®]" où l'intensité en tons de gris le long de chaque tube à des coordonnées bien précises est mesurée.



Figure 3.3: Image différentielle obtenue par le programme "Image J[®]"

A titre d'exemple, sur la (Figure 3.4), un tube analysé au cours du vieillissement est représenté et son profil photodensitométrique mesuré en émission avec le logiciel "Mesurim®" (Figure 3.5).

L'évolution de la surface du pic d'intensité correspondant au sérum est suivie au cours du temps afin d'étudier la déstabilisation de l'échantillon.

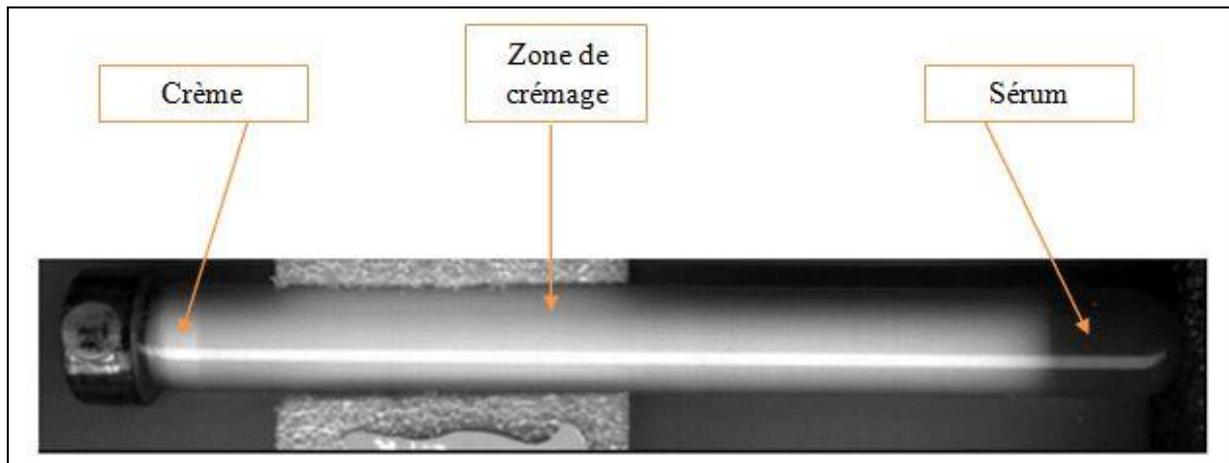


Figure 3.4: Emulsion à analyser

Nous voyons, ci-dessous, l'évolution de la surface du pic d'intensité correspondant au sérum. En effet, l'évolution de la surface du pic d'intensité dénote une déstabilisation progressive. Cette dernière est caractérisée par la variation en tons de gris.

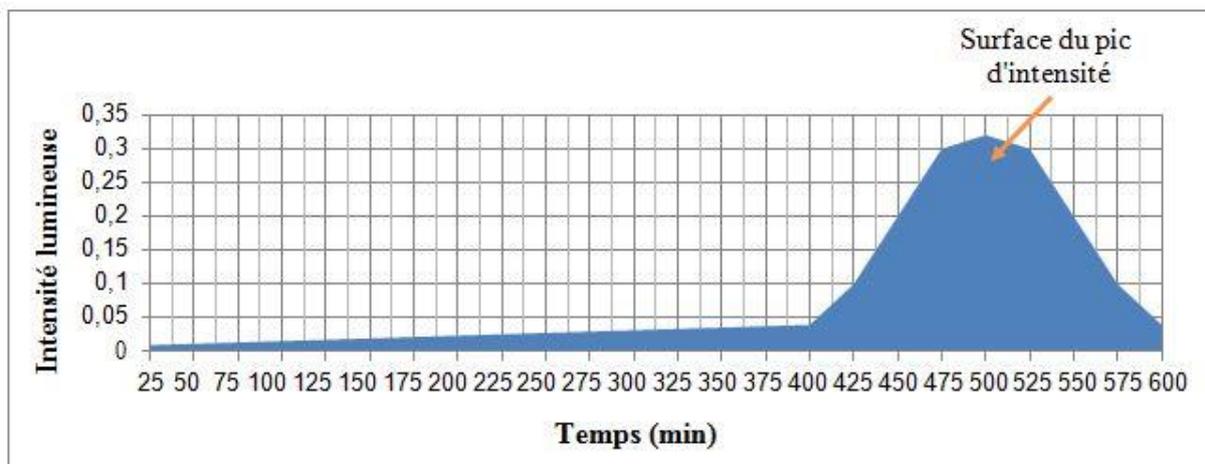


Figure 3.5: Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique correspondant

Chapitre 4

Résultats et discussion

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évaluation du pouvoir émulsifiant des sulfonates synthétisés (en phase pure et en phase solvant) mélangés avec de l'amide stéarique synthétisé sous sa forme brute et semi purifiée et comparé leurs comportements à celui d'un autre tensioactif commercial de type sulfonate à savoir l'Hostapur 60[®]. Comme l'application visée est dans le domaine cosmétique, le choix des huiles s'est porté sur trois huiles largement utilisées dans ce domaine, l'huile de soja, l'huile d'amande douce et l'huile d'olive. Les performances d'émulsification des tensioactifs étudiés sont évaluées en préparant des émulsions constituées de deux tensioactifs, d'eau distillée et d'huile. Pour tous les échantillons étudiés, des conditions d'émulsification standards ont été établies comme décrit au chapitre (méthodes et matériels). Afin de déterminer la stabilité des émulsions formées, des analyses par photodensitométrie ont été effectuées sur une durée minimale d'une semaine.

Afin de faciliter l'interprétation des graphes, les différents noms des tensioactifs utilisés ont été remplacés selon le tableau suivant :

Tableau4.1:Noms attribués aux tensioactifs utilisés.

Nom du Tensioactifs	Composé
$C_{12}H_{25}SO_3N_a$ synthétisé en phase pure	Composé (A)
$C_{12}H_{25}SO_3N_a$ synthétisé en phase solvant	Composé (B)
Amide stéarique brut	Composé (C)
Amide stéarique semi-purifié	Composé (D)
Hostapur 60 [®]	Composé (E)

4.1 Etude du pouvoir d'émulsification vis-à-vis de l'huile d'olive :

Nous avons tout d'abord suivi la stabilité des émulsions vis-à-vis de l'huile d'olive de quelques tensioactifs anioniques (Figure 4.1) et comparé à celles des émulsions avec l'Hostapur 60[®] et le SDS (Figure 4.2). La variation de la quantité de tensioactifs de 1% à 2% permet de déterminer la concentration minimale en matière active qui donnerait des émulsions stables.

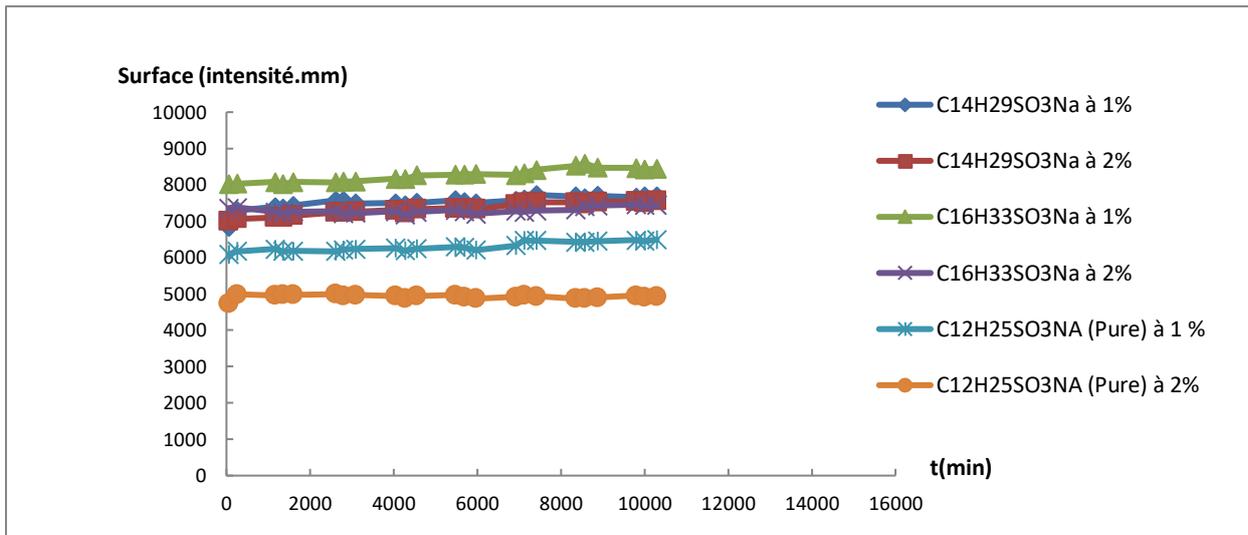


Figure 4.1: Etude de la stabilité des émulsions des tensioactifs anioniques avec l'huile d'olive

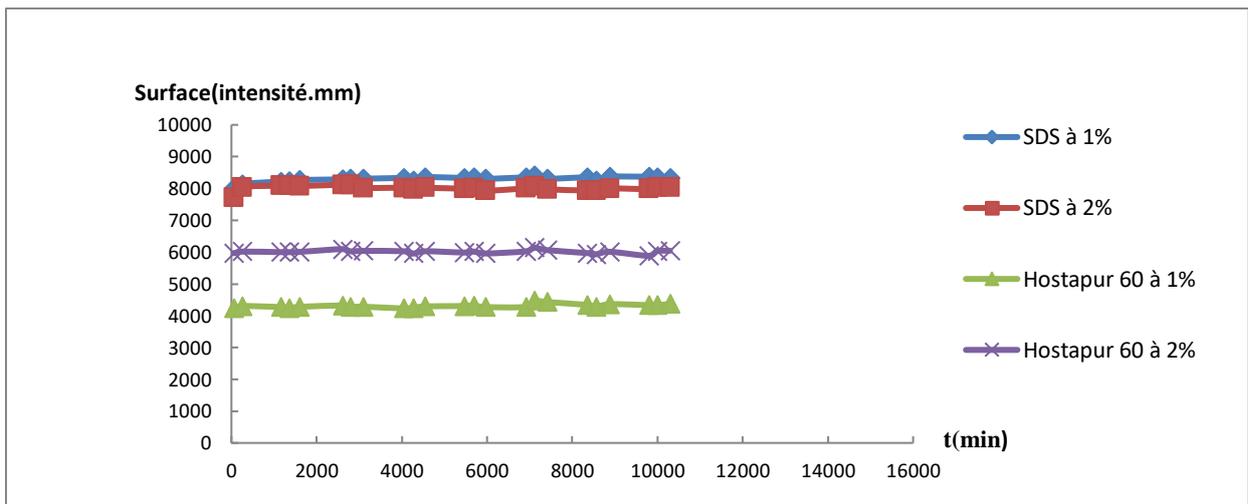


Figure 4.2: Etude de la stabilité des émulsions Hostapur 60[®] et SDS avec l'huile d'olive

Nous constatons que les émulsions obtenues se déstabilisent au bout de quelques minutes seulement quelque soit le tensioactif anionique utilisé et quelque soit la concentration en tensioactif. Toutefois, nous avons tout de même décidé d'utiliser l'huile d'olive avec les mélanges de tensioactifs vu le bon pouvoir émulsifiant obtenu avec les amides stéariques [33] et donc d'une possible synergie pouvant se produire entre les tensioactifs du mélange.

4.2 Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs vis-à-vis de l'huile d'olive :

Nous avons réalisé une série d'émulsions en utilisant un mélange de deux tensioactifs, un anionique à savoir le dodécane sulfonate de sodium (composé A ou B) et l'autre cationique l'amide stéarique (composé C) en faisant varier le pourcentage de l'un ou de l'autre de 25% à 75%. Le pourcentage en tensioactifs global variant de 1 à 2%. Les résultats obtenus sont regroupés dans les figures 4.3 et 4.4

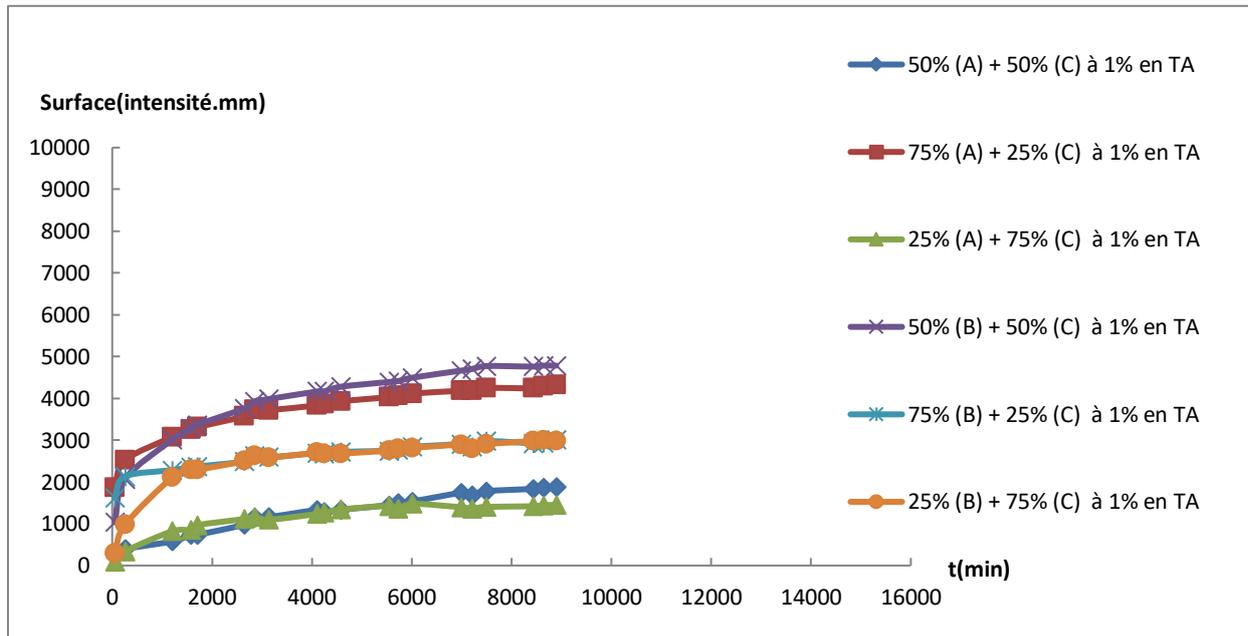


Figure 4.3: Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 1% - huile d'olive

Dans les formulations à 1% en TA (**Figure 4.3**), nous observons une stabilité des émulsions formulées avec des mélanges contenant (25% ou 50%) en dodécanesulfonate synthétisé en phase pure, alors que seule la formulation à 25% en anionique présente une petite stabilité lorsque le dodécanesulfonate synthétisé en phase solvant est utilisé. Au-dessous de 50% en amide stéarique, la stabilité apportée par ce dernier disparaît. Toutefois nous avons constaté que la stabilité de ces formulations ne durait que quelques jours seulement. Ceci nous a poussé à augmenter la quantité de tensioactifs globale à 2% et étudier l'effet de la concentration sur la stabilité de nos formulations.

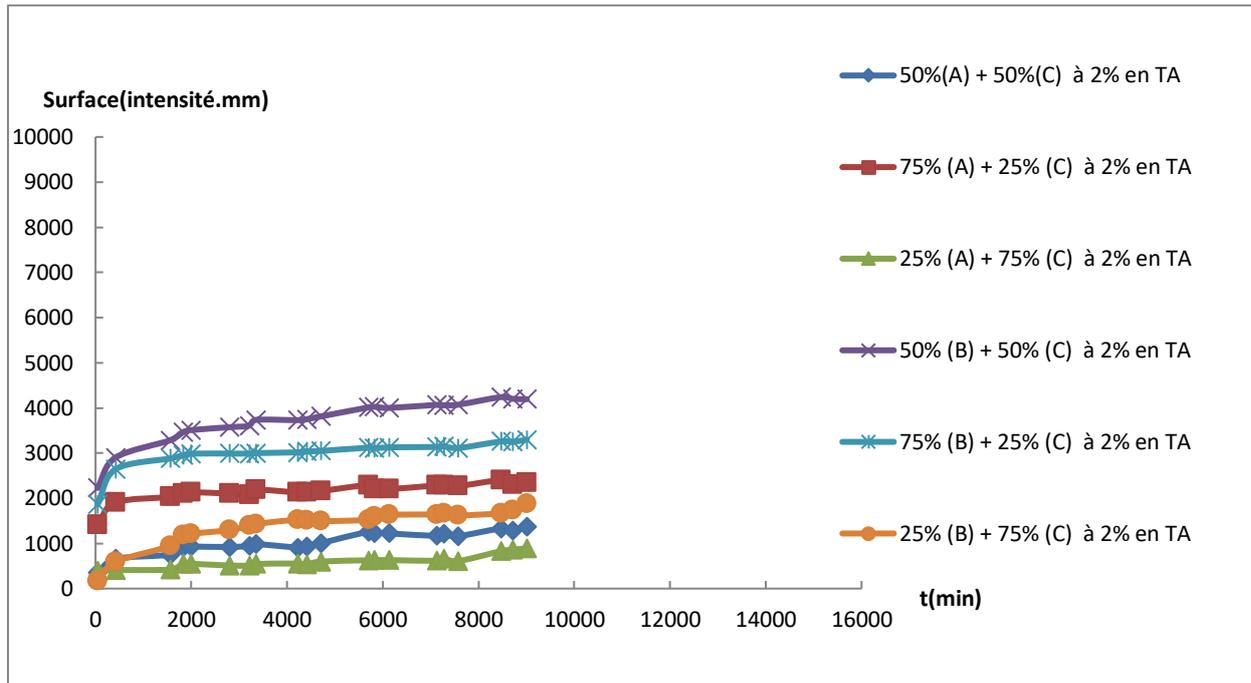


Figure 4.4:Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 2% - huile d'olive

L'évolution du vieillissement des formulations à 2 % en TA (**Figure 4.4**) montrent une meilleure stabilité et une déstabilisation moins prononcée dans le temps pour les émulsions contenant les mêmes proportions en tensioactifs c'est-à-dire 25% à 50% du dodécanesulfonate synthétisé en phase pure (composé A) et 25% dodécanesulfonate synthétisé en phase solvant (B).

Afin de situer les performances de nos tensioactifs en tant qu'agents émulsifiants, nous les avons comparés à un autre tensioactif commercial à savoir l'Hostapur 60[®] (composé E) avec les mêmes concentrations en tensioactifs. Les résultats obtenus sont reportés dans la (**Figure 4.5**) et (**Figure 4.6**).

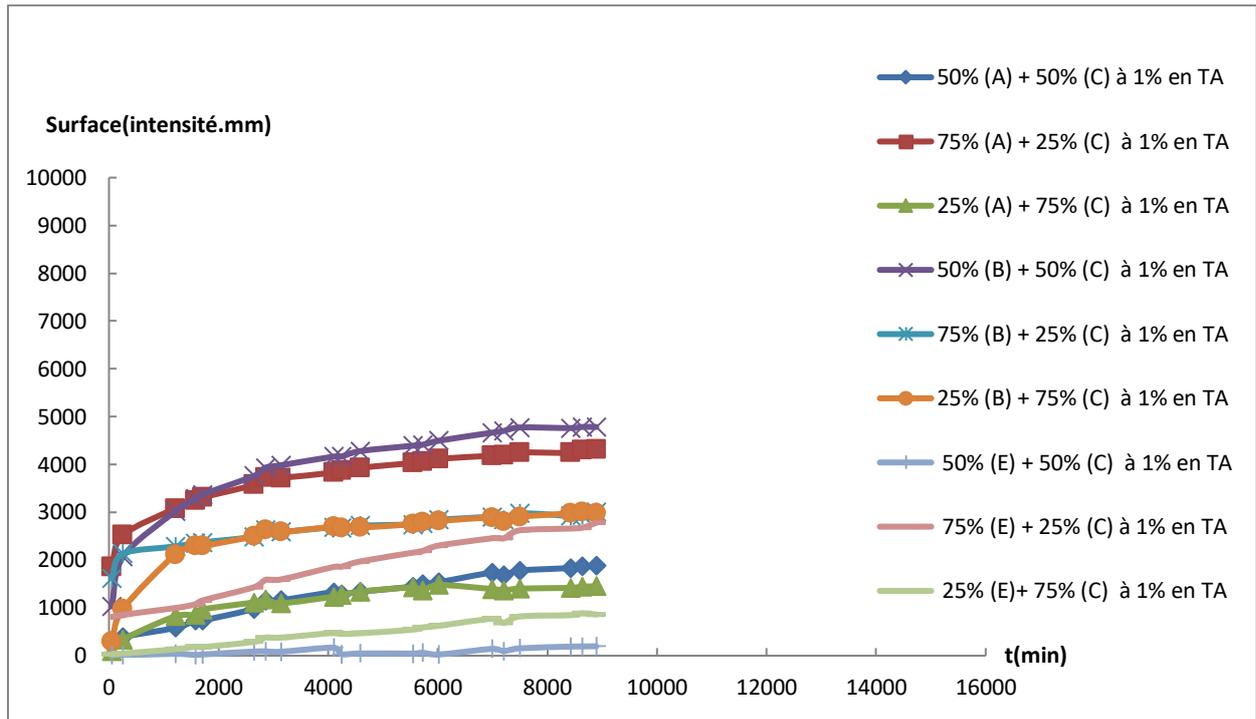


Figure 4.5: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'olive à 1% en TA

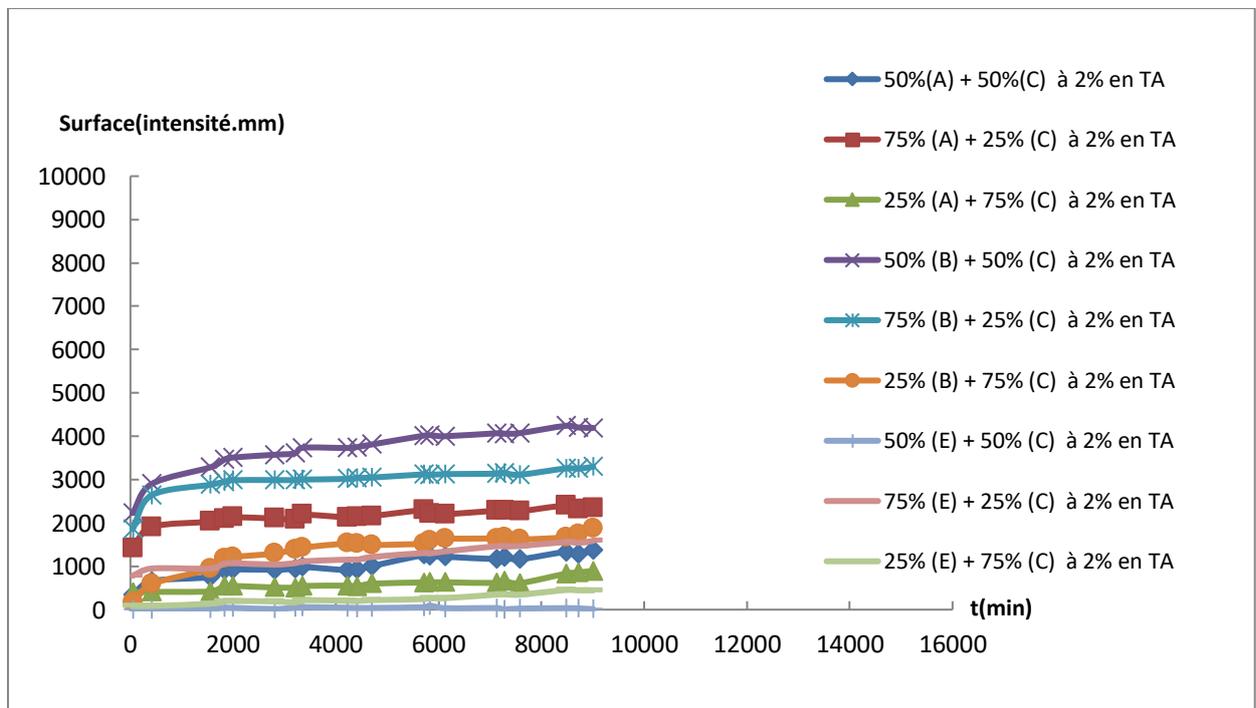


Figure 4.6: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'olive à 2% en TA

Nous constatons que les résultats obtenus avec les émulsions préparés avec les dodécanesulfonates de synthèse sont comparables à ceux obtenus avec l'Hostapur 60[®] dans les mêmes proportions en anioniques. Toutefois, ce dernier a donné de plus stables émulsions dans le temps dans les mêmes proportions en tensioactifs, ceci serait probablement du au fait que l'Hostapur 60[®] est un mélange de plus grandes longueurs de chaînes (variant entre C_{13} et C_{18}), ce qui est en accord avec les données de la littérature où il est rapporté que le pouvoir émulsifiant augmentait avec la longueur de chaîne [3].

Vu les résultats obtenus, nous avons voulu tester d'autres huiles utilisées dans l'industrie cosmétique à savoir l'huile d'amande douce et soja.

4.3 Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs vis-à-vis de l'huile d'amande douce :

Des émulsions impliquant le dodécanesulfonate synthétisé en phase pure ou en présence de solvant et l'amide stéarique brut (C) ont été formulées avec l'huile d'amande douce dans les mêmes conditions qu'avec l'huile d'olive. Le suivi de la stabilité au cours du temps a permis le tracé des profils photodensitométriques représentés sur les **figures 4.7 et 4.8**.

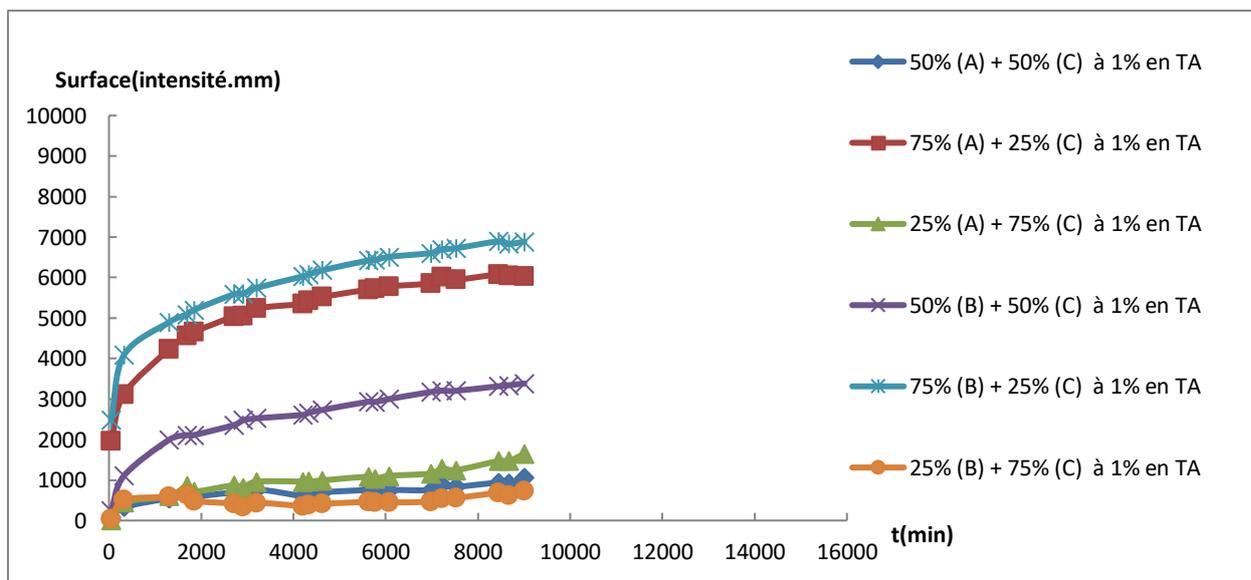


Figure 4.7: Etude de la stabilité des émulsions avec les mélanges de tensioactifs à 1% - huile d'amande douce

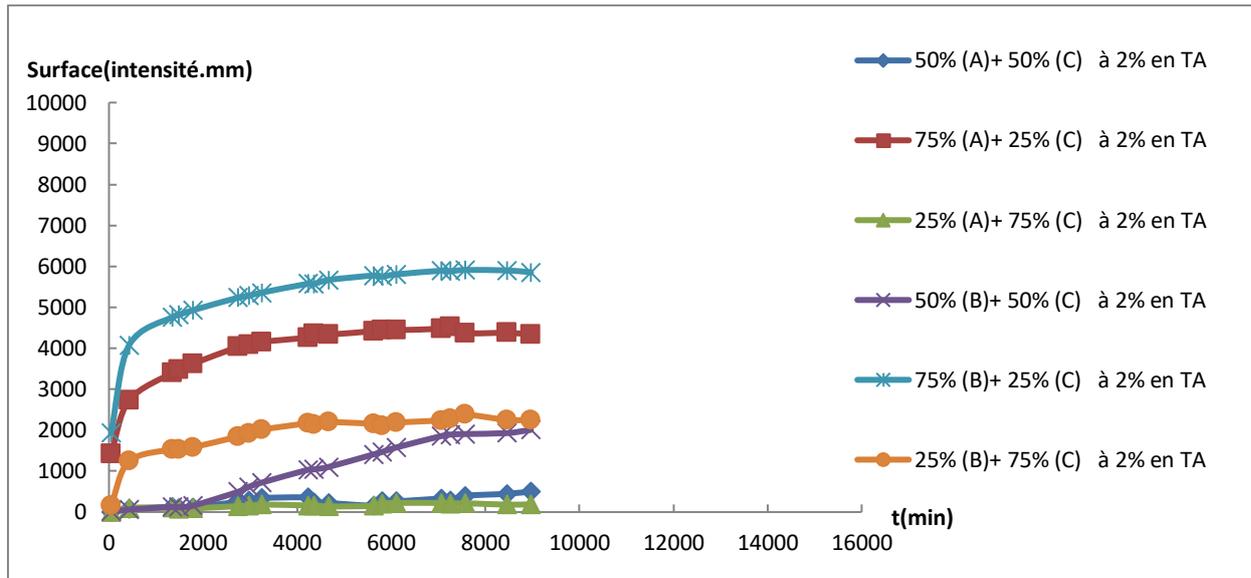


Figure 4.8:Etude de la stabilité des émulsions avec les mélanges de tensioactifs à 2% - huile d'amande douce

Les performances de nos produits de synthèse ont été également comparées à celle de l'Hostapur 60® (Figure 4.9 et 4.10).

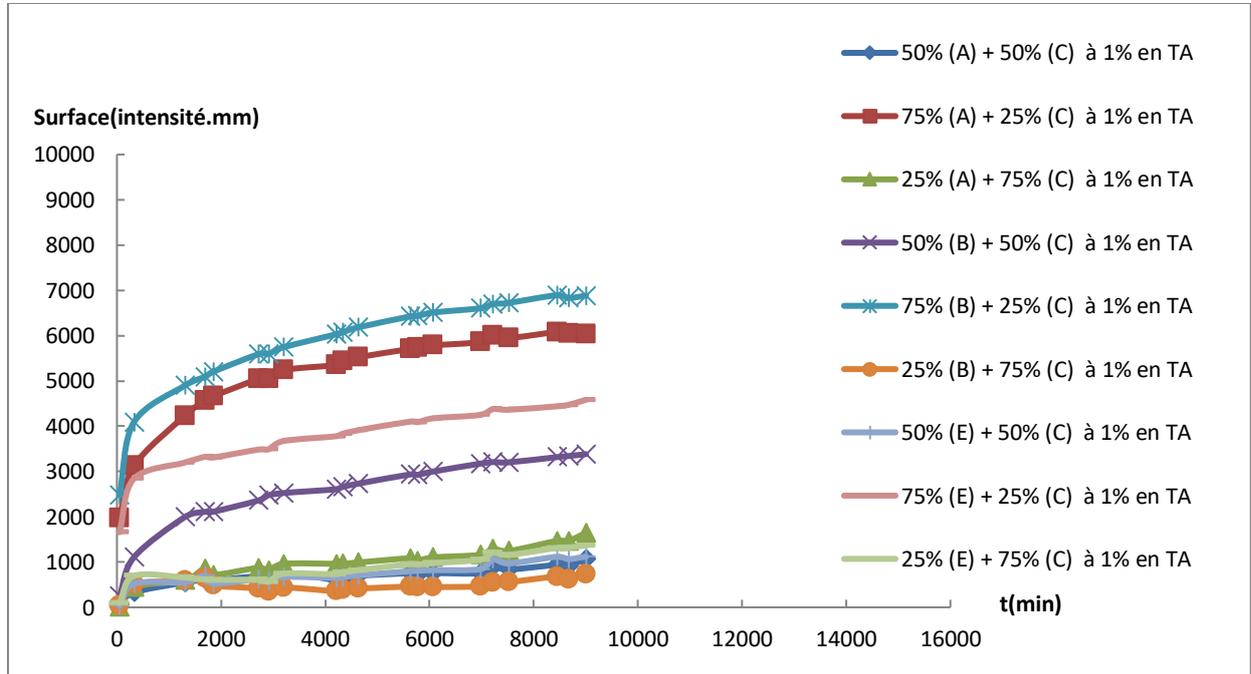


Figure 4.9: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'amande douce à 1% en TA

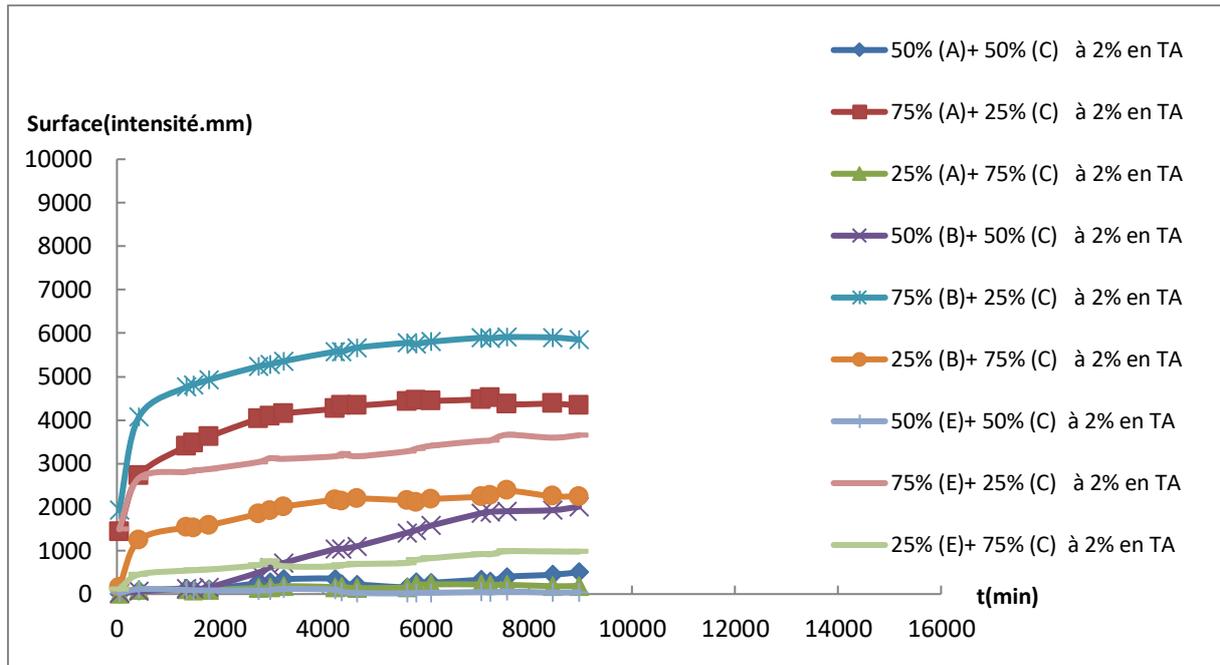


Figure 4.10: Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile d'amande douce à 2% en TA

Les résultats montrent que le pouvoir émulsifiant de nos tensioactifs vis-à-vis de l'huile d'amande douce (**Figure 4.7**) est meilleur lorsque les mélanges (anionique composé A – cationique composé C) sont à des proportions de 25% 75% et 50% 50% respectivement tant dis que pour les mélanges réalisés avec les composé B et C, une meilleure émulsification est obtenue avec 25% de (B) et 75% de (C), ce qui rejoint les résultats obtenus avec l'huile d'olive. Toutefois, le pouvoir émulsifiant de nos tensioactifs vis-à-vis de l'huile d'amande douce est meilleur que celui avec l'huile d'olive puisque les émulsions obtenues dans le cas de l'amande douce sont plus stables dans le temps.

En augmentant la quantité du mélange de TA à 2% (**Figure 4.8**), on constate que la stabilité des mélanges (A) et (C) avec les mêmes proportions qu'à 1% est accrue contrairement au mélange (B) et (C) qui a montré une déstabilisation.

En comparant le comportement des tensioactifs de synthèse à celui du produit commercial (**Figure 4.9**), on observe que dans les mêmes proportions on obtient presque le même pouvoir émulsifiant avec les mélanges de dodécanesulfonate (A) et amide stéarique (C) qu'avec l'Hostapur 60[®] (E) et (C). Nous constatons toutefois que le mélange à 25% en dodécanesulfonate (B) et 75% d'amide stéarique (C) présente une meilleure stabilité que celui

du produit commercial (E) mélangé à (C), ceci s'expliquerait probablement par des tensions interfaciales (solution de tensioactifs-huile) plus basses obtenues avec ces mélanges.

Avec l'augmentation de la concentration en mélanges de tensioactifs de 1 à 2% (**Figure 4.10**), la stabilité du mélange 25% (A) et 75% (C) est meilleure que celle avec le produit commercial (E) dans les mêmes proportions. Toutefois, l'émulsion avec le mélange à 50% (E) et 50% (C) reste la plus stable.

4.4 Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs vis-à-vis de l'huile de soja:

Des émulsions impliquant les dodécanesulfonates synthétisés en phase pure (A) ou en présence de solvant (B) et l'amide stéarique brut (C) ont été formulées avec l'huile de soja dans les mêmes conditions qu'avec les huiles précédentes. Le suivi de la stabilité au cours du temps a permis le tracé des profils photodensitométriques représentés sur les figures 4.11 et 4.12.

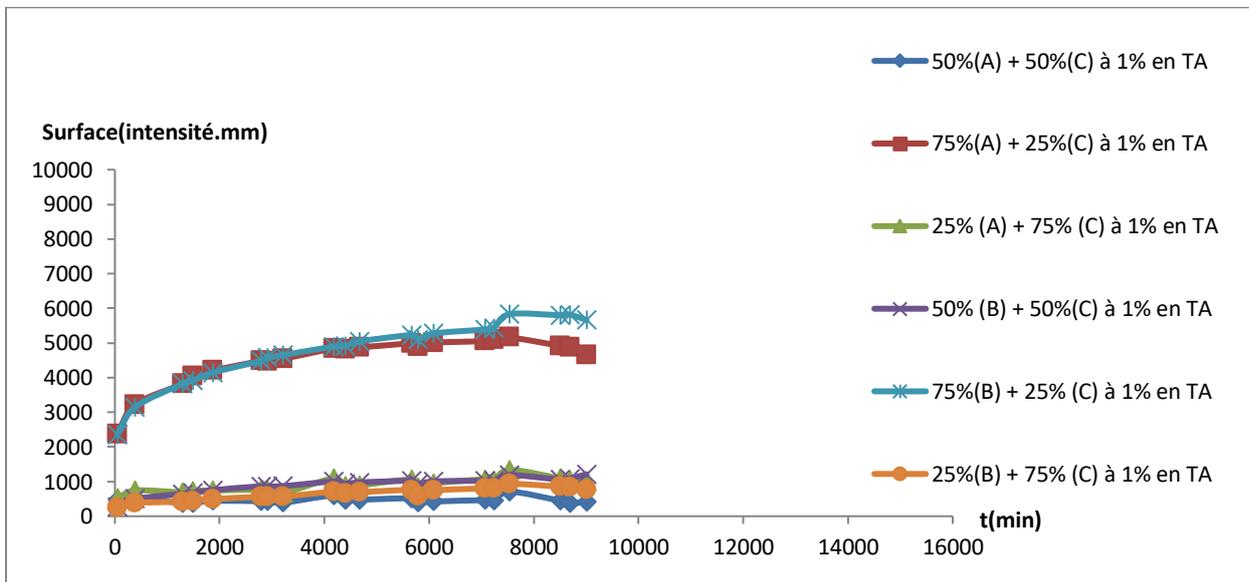


Figure 4.11: Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 1% - huile de soja

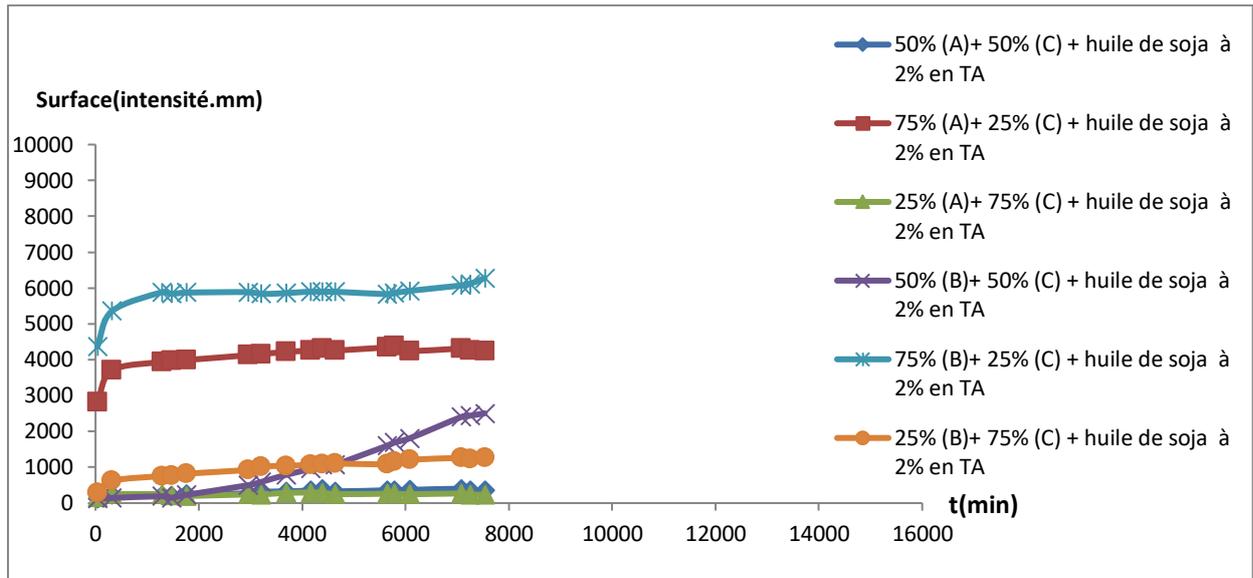


Figure 4.12: Etude de la stabilité des émulsions des mélanges de tensioactifs à 2% - huile de soja

Les résultats montrent qu'à 1% en mélange de TA (**Figure 4.11**) la stabilité est meilleure lorsque 25% ou 50% de tensioactif anionique (A) ou (B) sont mélangés avec l'amide stéarique (C), ce qui confirme la tendance observée avec les deux autres huiles utilisées. Au-delà de 50% en anionique le mélange de tensioactifs donne des émulsions qui se déstabilisent au bout de quelques minutes seulement.

En augmentant la quantité de TA à 2% (**Figure 4.12**), la stabilité des mélanges contenant 25% et 50% de tensioactif anionique (A) augmente contrairement au mélange contenant 50% de (B) où on observe une déstabilisation au bout de quelques jours.

Le comportement de nos tensioactifs synthétisés a été également comparé à celui de l'Hostapur 60[®] et les résultats reportés sur les figures 4.13 et 4.14

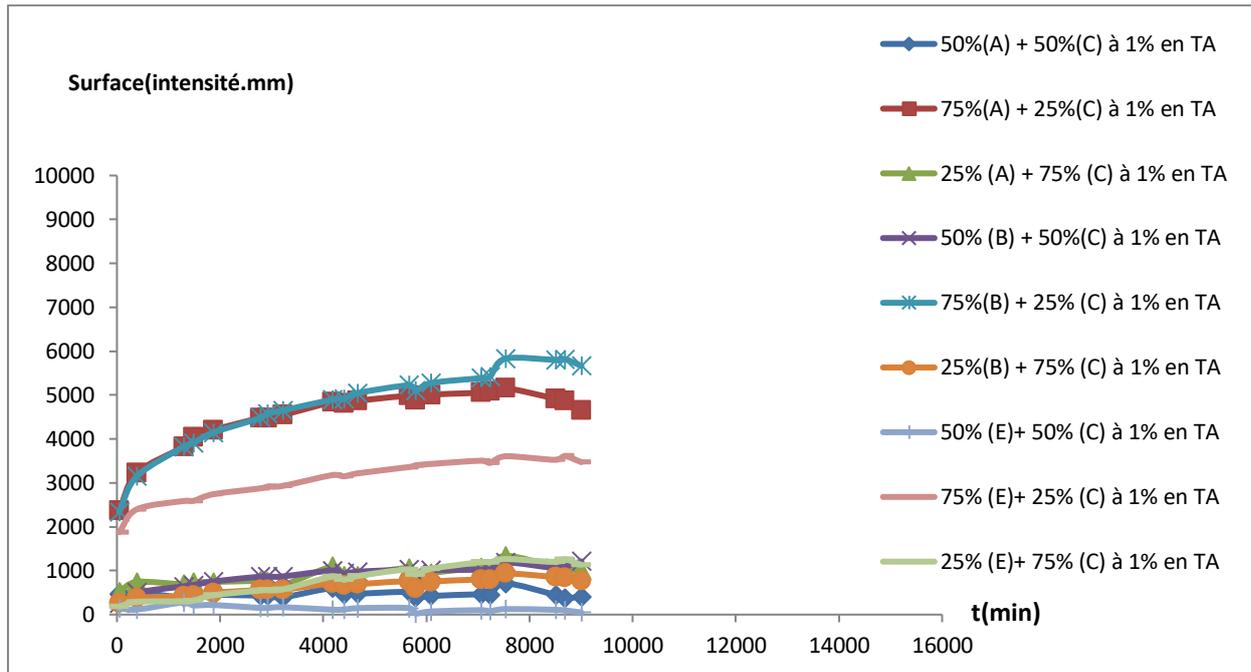


Figure 4.13:Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile de soja à 1% en TA

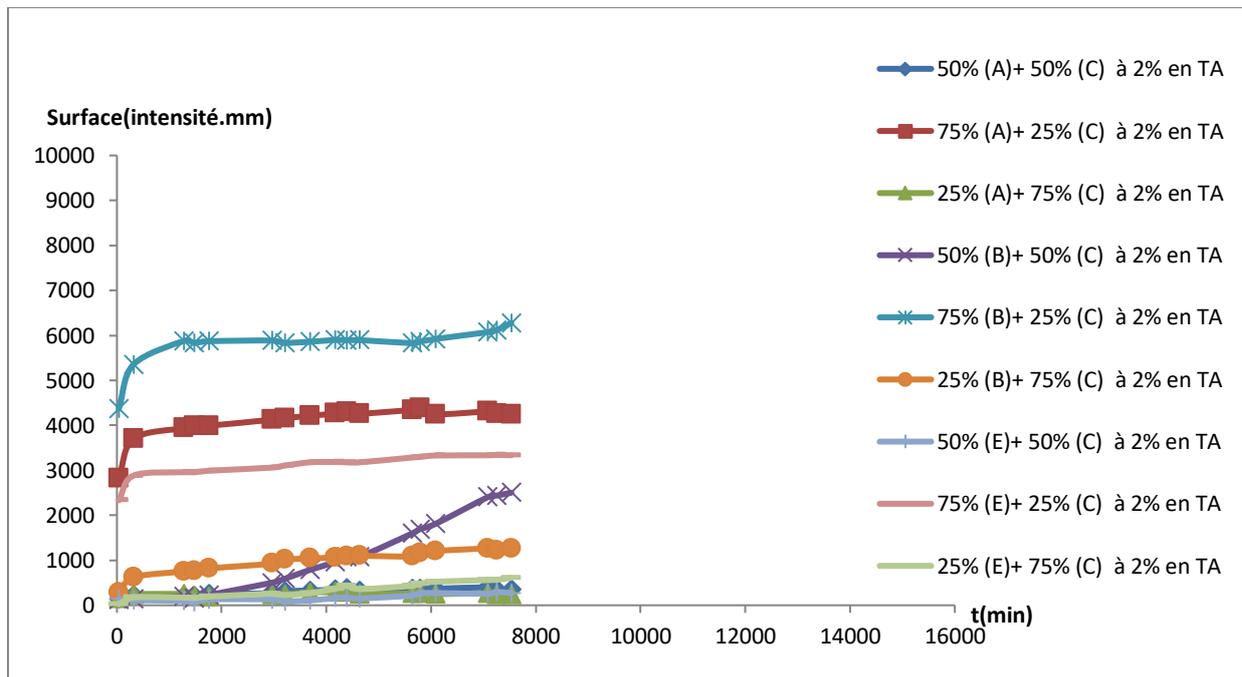


Figure 4.14:Etude comparative du pouvoir émulsifiant des mélanges de TA de synthèse et du produit commercial avec l'huile de soja à 2% en TA

En comparant les émulsions obtenus avec les tensioactifs anioniques de synthèse à celles contenant le tensioactif commercial on observe qu'à 1% en mélanges de TA (**Figure 4.13**) les anioniques de synthèse à 25 et 50% présentent des propriétés comparables à celle du

produit commercial (E), le mélange le plus stable pour ce dernier étant celui à 50% de E. Cependant, en augmentant la quantité du mélange de TA à 2% (**Figure 4.14**) les mélanges contenant le composé (A) à 25 et 50% montrent un pouvoir émulsifiant quasi identique à ceux contenant le composé commercial (E).

4.5 Etude du pouvoir d'émulsification des mélanges de tensioactifs impliquant l'amide stéarique semi purifié vis-à-vis des trois huiles :

Afin d'étudier l'effet de la purification de l'amide stéarique, des émulsions impliquant les tensioactifs anioniques (A) et (B) avec l'amide stéarique semi-purifié (D) ont été formulées avec les trois huiles. Vu les résultats obtenus avec l'amide stéarique brut (C), nous avons réalisé les mêmes expériences avec l'amide stéarique semi purifié (D) afin de trouver la meilleure composition en tensioactifs donnant un pouvoir émulsifiant optimal.

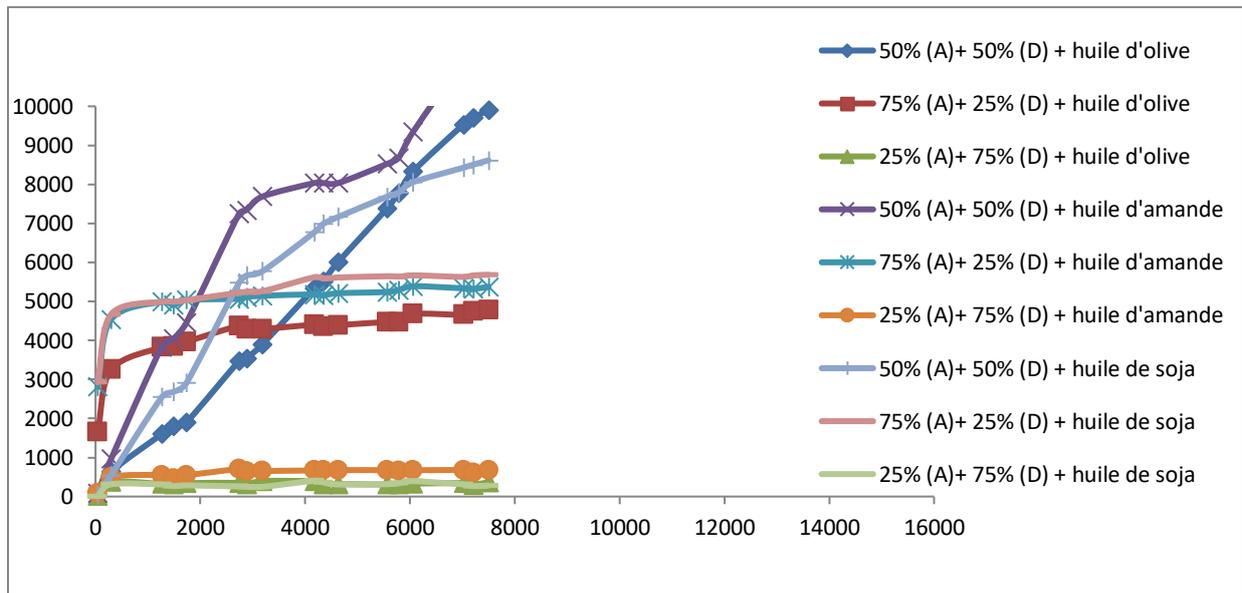


Figure 4.15: Etude de la stabilité des émulsions de mélanges anionique (A) – cationique (D) vis-à-vis des trois huiles à 2% en TA

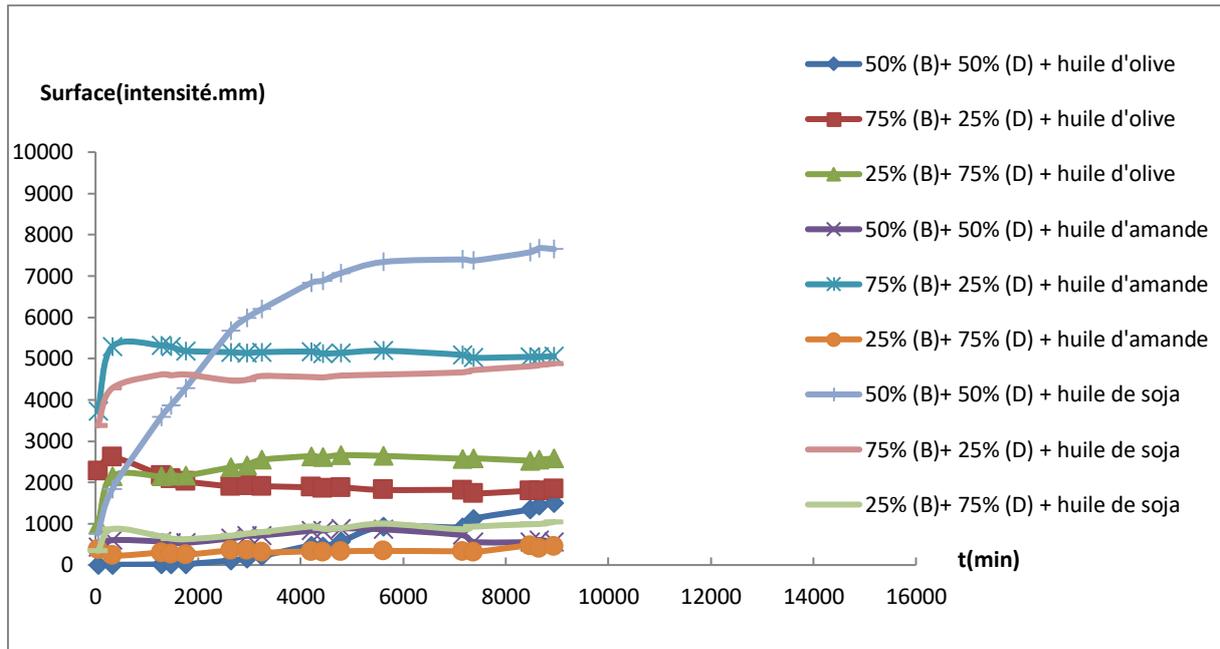


Figure 4.16: Etude de la stabilité des émulsions de mélanges anionique (B)- cationique (D) vis-à-vis des trois huiles à 2% en TA

Les résultats obtenus montrent que les émulsions les plus stables sont celles réalisées avec 25% de dodécane sulfonate synthétisé en phase pure (A) et 75% d'amide stéarique (D) et cela pour les trois huiles ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec l'amide stéarique brut.

En ce qui concerne les émulsions avec les mélanges impliquant le dodécane sulfonate synthétisé en présence de solvant (B) et l'amide stéarique semi-purifié (D), la stabilité est également obtenue avec 25% en anionique sauf pour l'huile d'olive où 50% de sulfonate (B) sont nécessaires pour avoir une stabilité similaire.

Comme les meilleurs résultats ont été obtenus dans la majorité des cas avec des mélanges contenant 25% de tensioactif anionique et 75% de tensioactif cationique, nous avons choisi d'utiliser le mélange (A) et (D) dans ces proportions en tant qu'agent émulsifiant dans une formulation de shampooing.

4.6 Etude de l'effet du mélange des tensioactifs dans une formule de shampooing :

Nous avons testé le mélange à 25% de (A) + 75% de (D) dans une formulation de shampooing selon le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent. À la fin de la préparation nous avons obtenu une forte mousse, qui serait probablement due aux propriétés

moissantes du sulfonate utilisé [34], cela nous a empêché de faire une observation au microscope optique. Nous avons quand même essayé de déterminer la stabilité de cette mousse, nous avons donc effectué un test de centrifugation pendant 15 minutes à 500tr/min auquel la mousse a bien résisté. Nous avons également mesuré le pH de la formulation qui s'est révélé égal à 6,23.

La formulation préparée a été par la suite séparée en trois parties, afin d'étudier la stabilité dans l'obscurité et en présence de la lumière. La troisième partie a été placée dans une étuve à 40°C pendant un mois ce qui équivaut à un vieillissement d'une année. Les trois échantillons ont plutôt bien évolué dans le temps à savoir 20 jours (**Figure 4.17**) puisque nous ne constatons aucune déstabilisation notable.

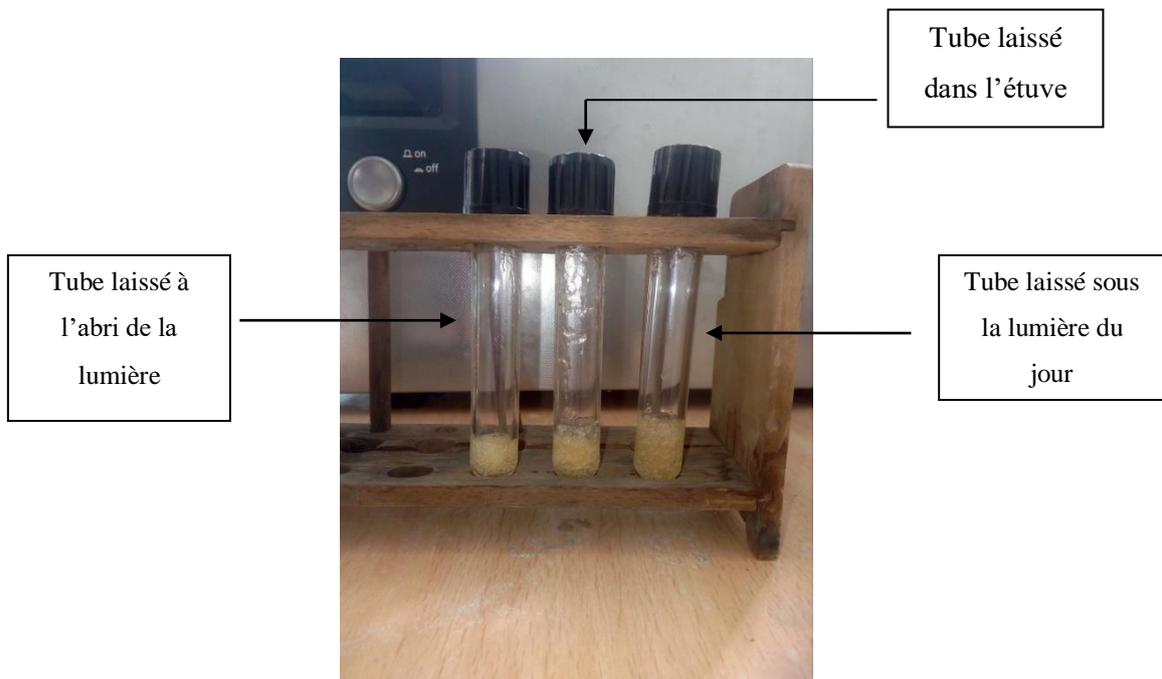


Figure 4.17 : Echantillons de la formulation après 20 jours de vieillissement

Conclusion générale

Les tensioactifs font partie de notre quotidien. Grâce à leur structure particulière et la diversité de leurs propriétés, ils sont mis à profit dans de nombreux produits de la vie courante, notamment dans les détergents ménagers et industriels et dans les formulations cosmétiques. Les considérations environnementales liées à un marché en plein essor incitent aujourd'hui à se détourner de la pétrochimie pour s'orienter vers l'utilisation de matières renouvelables et la production de tensioactifs non toxiques et biodégradables.

L'objectif de ce travail consiste à étudier certaines propriétés, plus précisément le pouvoir émulsifiant des mélanges de deux tensioactifs l'un cationique de type amides de la glycine bétaine obtenu à partir des matières premières renouvelables et l'autre anionique de type alcanesulfonates secondaires synthétisé par un procédé simple et efficace respectueux de l'environnement. Afin de situer les performances de nos mélanges, une étude comparative avec des mélanges contenant un tensioactif commercial a été effectuée.

L'analyse photodensitométrique des émulsions H/E préparées en utilisant trois huiles différentes, l'huile d'olive, l'huile d'amande douce et l'huile de soja a montré que, comparés aux mélanges contenant les mêmes proportions en produit commercial (Hostapur60®), un pouvoir émulsifiant quasi identique est obtenu avec les mélanges à 1% en tensioactifs lorsque 25% ou 50% de dodécanesulfonate synthétisé en phase pure (A) ou en présence de solvant (B) sont mélangés avec l'amide stéarique (C) et cela vis-à-vis de l'huile d'olive et l'huile de soja. Tandis que pour l'huile d'amande douce le même pouvoir émulsifiant est obtenu avec les mélanges de dodécanesulfonate (A) et amide stéarique (C) qu'avec l'Hostapur 60 (E) et (C) dans les mêmes proportions. Toutefois le mélange à 25% en dodécanesulfonate (B) et 75% d'amide stéarique (C) présente une meilleure stabilité que celui du produit commercial (E) mélangé à (C).

L'augmentation de la concentration totale en tensioactifs à 2% a permis d'obtenir des émulsions contenant 25 et 50% du composé (A) avec la même stabilité que celle contenant le produit commercial (E) et cela vis-à-vis de l'huile d'olive et l'huile de soja. Une meilleure stabilité que celle avec le produit commercial est obtenue avec les mêmes proportions du mélange en utilisant l'huile d'amande douce. Cependant les émulsions avec le mélange à 50% (E) et 50% (C) restent les plus stables ce qui est en accord avec la littérature.

Une comparaison entre les deux échantillons de tensioactifs cationiques synthétisés (brut et semi purifié) a été réalisée afin d'étudier l'effet de la purification de l'amide stéarique. Des émulsions contenant les tensioactifs anioniques (A) et (B) mélangé avec l'amide stéarique semi purifié (D) ont été formulées avec les trois huiles. Un meilleur pouvoir

émulsifiant est obtenu avec les mélanges contenant 25% de dodécanesulfonate synthétisé en phase pure (A) et en phase solvant(B) et 75% d'amide stéarique (D) et cela pour les trois huiles sauf dans le cas du composé (B) ou 50% sont nécessaire pour avoir une stabilité similaire pour les émulsions avec de l'huile d'olive. Les résultats obtenus avec le mélange du composé (A) et (D) sont légèrement meilleurs que ceux obtenus avec l'amide stéarique brut ce qui montre que nous pouvons dans une certaine mesure éviter l'étape de purification des produits de synthèse.

Comme nous sommes intéressés par l'application de nos mélanges dans le domaine cosmétique, nous avons intégré le mélange qui a donné les émulsions les plus stables à savoir 25% du composé (A) et 75% du composé (D) dans une formulation de shampooing. La formulation a donné une forte mousse, probablement provoquée par les bonnes propriétés moussantes du sulfonate (A). L'observation au microscope optique n'a donc pas pu être réalisée.

Au vu de ces résultats, il semblerait intéressant de déterminer le type de synergie pouvant avoir lieu entre les mélanges réalisés pour mieux comprendre les interactions entre tensioactifs et de considérer des tensioactifs anioniques à chaînes plus longues afin d'améliorer les capacités émulsifiantes des sulfonates.

Annexe

Procédés de synthèses des tensioactifs anioniques et cationiques 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].

A-Synthèse de l'amide stéarique :

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 bêtaïne 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 bêtaïne 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 [36].

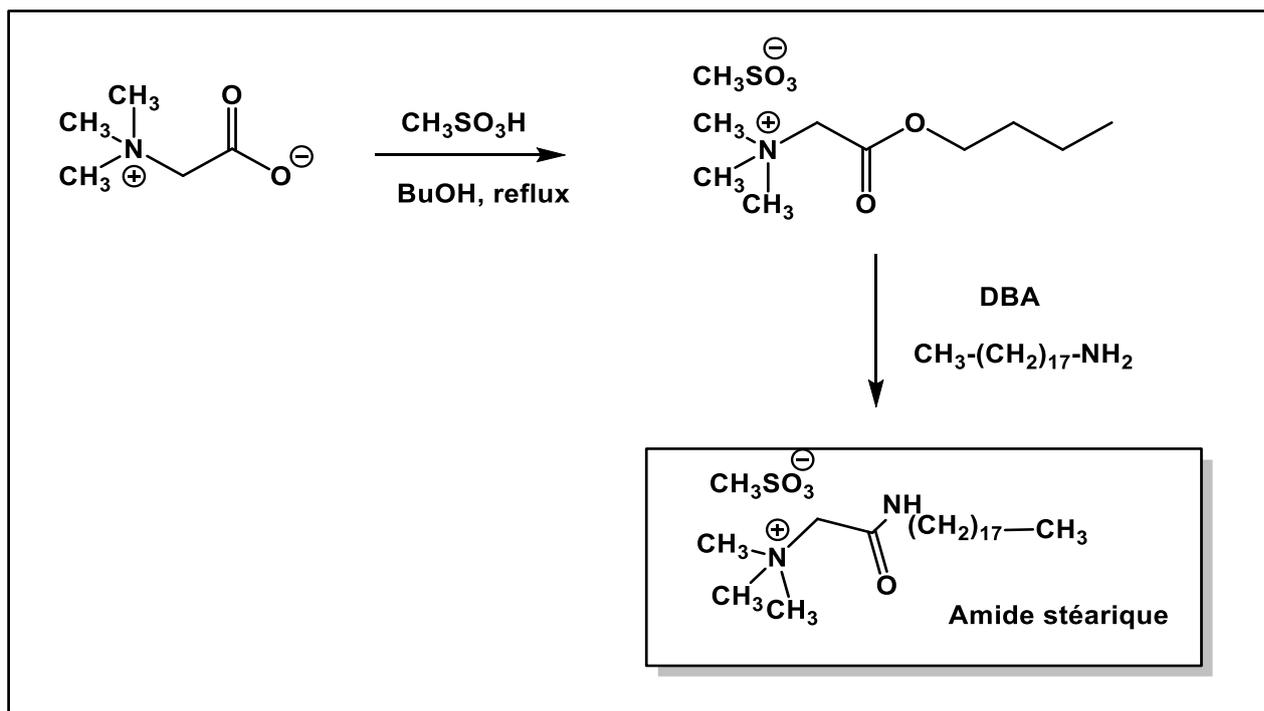


Figure A.1: Procédé de synthèse du mésylate de bétainylaminoctadécane

La synthèse de l'amide stéarique consiste à mettre en réaction la glycine bétaine 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 [36].

B- Synthèse et purification des tensioactifs anioniques :

Les alcanesulfonates secondaires (SAS) sont synthétisés à partir de n-paraffines par des réactions de sulfoxydation et de chlorosulfonation. Ils font partis des principaux tensioactifs anioniques utilisés sur le marché des produits de lavage et de nettoyage [37]. Ils sont préparés soit par sulfoxydation par le mélange SO_2/O_2 [37] soit par chlorosulfonation par le mélange SO_2/Cl_2 [37]. Ce procédé de synthèse présente des inconvénients majeurs qui sont l'utilisation de gaz corrosifs et la formation de produits secondaires pouvant altérer les performances du SAS. Afin de réduire l'utilisation de ces gaz dangereux le chlorure de sulfuryle semble être un bon substituant [38].

Dans notre cas le procédé utilisé est un procédé de chlorosulfonation mis au point au laboratoire de synthèse organique à l'USTHB [39,40].

B.1. Chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 :

La réaction est réalisée dans une installation purgée à l'azote une demi-heure avant le début et à la fin de la réaction. Au ballon réactionnel contenant le n-dodécane est additionnée goutte à goutte du chlorure de sulfuryle en présence d'un catalyseur (la pyridine) et de la lumière ultra violette. Des échantillons sont ensuite prélevés et lavés avec de l'eau distillée en vue d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse [39].

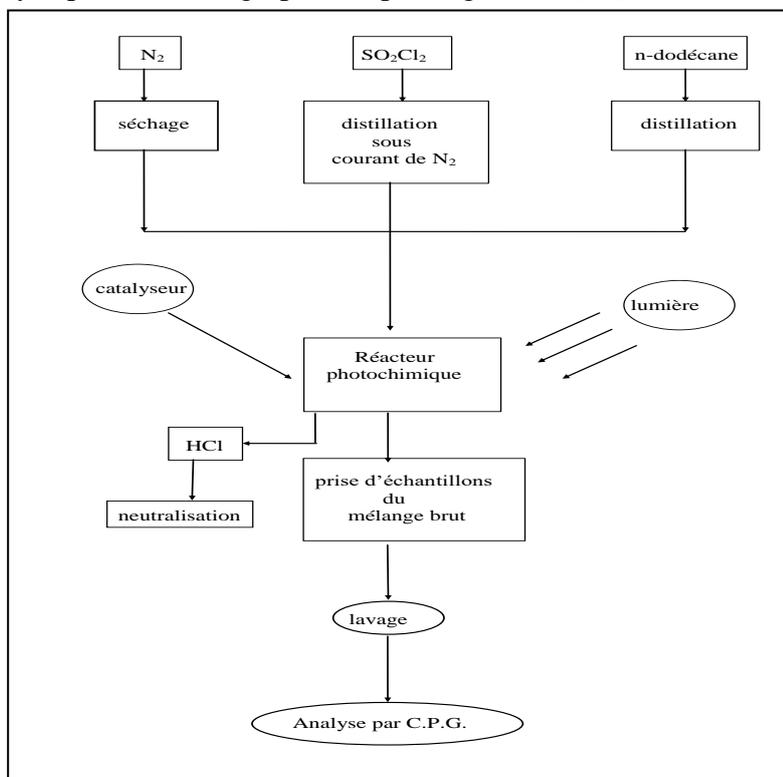


Figure B.1:Processus expérimental [39]

B.2. Procédure de purification des SAS :

L'étape de purification est primordiale car sans elle les propriétés des dodécanesulfonates peuvent être altérées.

L'opération se fait après dilution du dodécanesulfonyle dans un peu d'eau ensuite, la solution aqueuse est extraite avec de l'hexane ou l'éther de pétrole pour éliminer les impuretés organiques, la solution est ensuite évaporée sous vide pour obtenir un résidu solide.

Les dodécanesulfonates précipitent sous forme de poudre blanche. Les impuretés inorganiques sont éliminées par recristallisation dans l'éthanol [39].

Références bibliographiques

- [1].TALBI. Z « EXTRACTION DE POLLUTION ORGANIQUE ET METALLIQUE PAR TENSIOACTIFS BIODEGRADABLES ET LIQUIDES IONIQUES », thèse de doctorat, Université d'Oran - Mohamed-Boudiaf, (2017).
- [2].Tadros.T.F « Applied Surfactants, Principles and Applications », Wiley-VCH, (2005).
- [3].Rosen.M « Surfactants and Interfacial Phenomena », Third Edition, Wiley- Interscience, (2004).
- [4].Farn.R.J « Chemistry and Technology of Surfactants », Wiley-Blackwell, (2006).
- [5].Porter.M.R « Handbook of Surfactants », Springer US, (1991).
- [6].LARPENT.C « Tensioactifs », Techniques de l'ingénieur, Traité Constantes physico-chimiques, (1995).
- [7].Myers.D « Surfaces, Interfaces And Colloids. Principles and Applications », Wiley-VCH (1999).
- [8].Nakama Kishi Kasei.Y and Co., «Surfactant », Cosmetic science and technology, (2017) pages 231-244
- [9].Bengtsson.T « Boosting Potato Defence Against Late Blight », Doctoral Thesis Swedish University of Agricultural Sciences Alnarp (2013).
- [10].Broze.G « Handbook of Detergents, Part A – Properties », Surfactant Science Series (1999).
- [11].Schramm.L, Stasiuk.N and Marangoni.D « Surfactants and their applications »,Annual Reports Section C (Physical Chemistry) 99: August (2003), pages 3-48.
- [12].Rieger.M.,Rhein.L.D « Surfactants in Cosmetics » (Surfactant Science), 2nd Edition, CRC Press, (1997).
- [13]. Acmite Market Intelligence, Market Report, « Global Surfactant Market » 4th Edition, April (2016).
- [14].KOUMBI MOUNANGA.T, « Tensioactifs antioxydants originaux pour la formulation de produits de préservation du bois », thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, (2008).
- [15].Nielloud.F, Marti-Mestres.G « Pharmaceutical emulsions and suspensions » Marcel Dekker, (2000).

- [16].Schulz.P.C, Rodríguez.J.L, Minardi.R.M, Sierra.M.B, Morini.M.A « Are the mixtures of homologous surfactants ideal? » *Journal of Colloid and Interface Science* 303, (2006) pages 264–271.
- [17].ZELMAT.C « Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/ non ionique. », thèse de magister, Université d'Oran, ES-SENIA, (2008).
- [18].Kume.G, Gallotti.M, Nunes.G « Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures », *Journal of Surfactant and Detergents* ,(2008), pages 1-11
- [19].JOUANNY-BOUYER.E « Stabilisation d'émulsions d'intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides : exemples de la β -lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane », thèse de doctorat, Université PARIS SUD 11, (2011).
- [20].PIERAT.N « Préparation d'émulsions par inversion de phase induite par agitation », thèse de doctorat, Université HENRI POINCARÉ-NANCY 1, (2010).
- [21].Chung.C, Smith.G, Degner.B & Mc Clements.D.J « Reduced Fat Food Emulsions: Physicochemical, Sensory, and Biological Aspects », *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56:4, (2016) pages 650-685.
- [22].Chung.C, McClements.D.J « Structure–function relationships in food emulsions: Improving food quality and sensory perception,food structure »,volume 1, april (2014) pages 106-126.
- [23].ALI.A « Nanoémulsions d'intérêt pharmaceutique stabilisées par la β -lactoglobuline », thèse de doctorat, Université de PARIS-SACLAY, (2016).
- [24].LEE.K.L « Applications and Use of Microemulsions », Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College London, November (2010), pages 1-6.
- [25].Callender.S.P, Mathews.J.A, Kobernyk.K, Wettig.S.D « Microemulsion utility in pharmaceuticals Implications for multi-drug delivery », *International Journal of Pharmaceutics*, volume 526, 30 june (2017) pages 425-442.
- [26].CARRIER.O « De la formation de gouttelettes à l'émulsification : approche expérimentale à microéchelle », thèse de doctorat , Université de LORRAINE, (2012).
- [27].Schramm.L.L, « Emulsions, Foams and Suspensions, Fundamentals and Applications » Wiley-VCH (2005).
- [28].RAHMOUNI ISSAM.M, « Formulation d'une émulsion a base d'huile d'argan en utilisant un plan de mélange », thèse de doctorat, Université MOHAMMED V- RABAT, (2016).

- [29]. Becher.P , Particle Science, « Emulsion Stability and Testing » Technical Brief, volume 2, (2011).
- [30].MOUSSAOUI.K.N, « Mise au point d'une émulsion multiple à base d'insuline appréciation de l'effet protecteur lors d'une administration orale », thèse de doctorat, Université d'Oran (2009).
- [31].Tadros.F.T « Emulsion Formation and Stability » Wiley-VCH, (2013).
- [32].Tadros.F.T « Emulsion Science and Technology » Wiley-VCH, (2009).
- [33].Aoudia.F « ETUDE DU POUVOIR EMULSIFIANT DE TENSIOACTIFS CATIONIQUES POUR L'INDUSTRIE COSMETIQUE », mémoire de master, Université Mouloud Mammeri, (2017).
- [34].Azira H, et Tazerouti A, « Micellar behavior of anionic surfactants with sulfonate function in aqueous solutions » J.Surfactant, Detergents, (2007), 10 : 185.
- [35].Holmberg.K « NOVEL SURFACTANTS, Préparation, Applications and Biodegradability », Second Edition, CRC Press (2003).
- [36].Marcilloux.J, Lefeuvre.M ,Plusquellec.D , Benvegnu.T, Goursaud.F, Paran.B «Composition tensioactive, procédé de préparation et cosmétique comprenant cette composition » , Brevet WO2005121291A1.
- [37]. Clariant GmbH , members of the HERA Environmental Task Force and the HERA Human Health Task Force « Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaing products, Secondary Alkane Sulfonate (SAS) » version1, April (2005).
- [38]. Babi N, « Etude des propriétés émulsifiantes de tensioactifs anioniques pour une application en cosmétique » ; mémoire de master, Université Mouloud Mammeri (2016).
- [39]. Azira H, «Synthèse de tensioactifs anioniques par voie photochimique et étude de leurs propriétés physico-chimiques » thèse de doctorat, U.S.T.H.B, (2007).
- [40]. Azira H, Assassi, et Tazerouti A., « Synthesis of long-chain alkanesulfonates by photosulfochlorination using sulfuryl chloride », Journal of surfactants and detergents, (2003) 6 pages 55-59.