

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE 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 TENSIOACTIFS
ANIONIQUES POUR UNE APPLICATION EN COSMETIQUE**

Réalisé par :
Nabil Mouloud BABI

Membres de Jury :

L. Dermeche	<i>Maître de Conférences Classe A</i>	UMMTO	Président
N. Kichou	<i>Maître de Conférences Classe B</i>	UMMTO	Examinatrice
M. Makhloufi	<i>Maître de Conférences Classe A</i>	UMMTO	Examinatrice
H. Azira	<i>Maître de Conférences Classe A</i>	UMMTO	Encadreur

Juin 2016

Résumé

L'objectif de ce travail est l'évaluation du pouvoir émulsifiant de tensioactifs anioniques (sels de sodium) de type alcanesulfonates secondaires (SAS) présentant des applications potentielles en cosmétique et/ou en détergence. Les performances de ces composés ont été comparées à celles de deux échantillons commerciaux, l'Hostapur 60 obtenu industriellement par sulfoxydation et le sodium dodecylsulfate SDS utilisé comme référence de tensioactifs anioniques.

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

Le comportement des dodécanesulfonates de synthèse en relation avec la distribution isomérique a été étudié. La concentration optimale de tensioactif dans les formulations a été déterminée, et l'influence de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif sur la stabilité des émulsions a été également explorée.

Le sulfonate qui a donné les émulsions les plus stables dans le temps a été testé dans une formulation de shampooing et la stabilité de cette dernière a été étudiée.

Mots clés : Tensioactif anionique, alcanesulfonates secondaires, pouvoir émulsifiant, stabilité, photodensitometrie

Abstract

The aim of this work is the evaluation of the emulsifying power of anionic surfactants (sodium salts) of secondary alkanesulfonates types (SAS) with potential uses in cosmetics and/or detergents. The performance of these compounds were compared with two commercial samples, Hostapur 60 obtained industrially by sulfoxidation and sodium dodecylsulphate SDS used as anionic surfactants reference.

We studied the emulsifying power of two samples dodecanesulfonates using three oils: soybean oil, almond oil and dicapryl ether. The stability of the formed emulsions was established by photodensitometry analysis.

The behavior of synthesized dodecanesulfonates with different isomeric distribution was studied. The optimum concentration of surfactant in the formulations was determined, and the influence of the hydrophobic chain length of the surfactant on the stability of the emulsions was also studied.

The sulfonate that provided the most stable emulsions over time was tested in a shampoo formulation and the stability of this latter was studied.

Keywords: Anionic surfactant, secondary alkanesulfonates, emulsifying power, stability, 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} L. Dermèche, 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^{me} M. Makhloufi et M^{me} N. Kichou, Maîtres de Conférences à l'UMMTO, de bien vouloir examiner mon travail.

Je remercie le personnel des laboratoires Pharmacie Galénique et Chimie Pharmaceutique et le Pr Ahmed Zaid de l'Ecole Nationale polytechnique d'Alger 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 d'abréviations

Introduction générale 1

1. CHAPITRE 1 : LE MONDE DES TENSIOACTIFS

1.1. Définition.....	2
1.2. Origines des agents de surface.....	2
1.2.1. Agents de surface d'origine naturelle.....	2
1.2.2. Agents de surface d'origine synthétique.....	3
1.3. Classification des agents de surface.....	3
1.3.1. Les tensioactifs anioniques.....	3
1.3.2. Les tensioactifs cationiques.....	4
1.3.3. Les tensioactifs amphotères.....	4
1.3.4. Les tensioactifs non ioniques.....	5
1.4. Les propriétés des tensioactifs.....	5
1.4.1. Structure amphiphile.....	5
1.4.2. Adsorption.....	6
1.4.3. Association.....	6
1.5. Les différentes fonctions des tensioactifs.....	7
1.5.1. Fonctions émulsifiantes.....	8
1.5.2. Fonctions humidifiantes.....	8
1.5.3. Fonctions dispersantes.....	8
1.5.4. Fonctions solubilisantes.....	8
1.6. Les applications des agents de surface.....	9
1.6.1. Le secteur de la détergence.....	9
1.6.2. Le secteur de la cosmétique.....	9
1.6.3. Le secteur pharmaceutique.....	9
1.6.4. Le secteur industriel et agricole.....	9
1.7. Tensioactifs et environnement.....	10
1.8. Les principaux groupes de tensioactifs anioniques.....	10

1.9. L'évolution des tensioactifs sulfones	11
2. CHAPITRE 2 : PROCEDES DE SYNTHESE ET DE PURIFICATION DES DODECANESULFONATES DE SODIUM	
2.1. Procédures d'obtention des SAS	13
2.1.1. La sulfoxydation.....	13
2.1.2. La chlorosulfonation.....	13
2.2. Procédure de purification des tensioactifs sulfonates	14
3. CHAPITRE 3 : PROPRIETES EMULSIFIANTES DES TENSIOACTIFS	
3.1. Les émulsions.....	16
3.1.1. Définition	16
3.2. Différents systèmes sous le terme d'émulsion	16
3.2.1. Les macros émulsions ou émulsions.....	16
3.2.2. Les nano/mini émulsions.....	17
3.2.3. Les microémulsions ou émulsioïdes.....	17
3.3. Les différents types d'émulsion	17
3.3.1. Les émulsions simples.....	17
3.3.2. Les émulsions multiples.....	18
3.3.3. Les bi-émulsions.....	18
3.4. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion.....	19
3.4.1. Déstabilisation physique.....	19
3.4.2. Déstabilisation chimique.....	21
3.4.3. Déstabilisation biologique.....	21
3.5. Mesures de la stabilité d'une émulsion.....	21
4. CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES	
4.1. Matériels.....	23
4.1.1. Produits utilisés	23
4.1.2. Produits utilisés pour la formulation du shampoing	24
4.1.3. Appareillages	25
4.1.4. Différents tests sur la formulation	26
4.1.5. Formulation des émulsions	26

4.2. Méthodes	30
4.2.1. Préparation des mélanges	30
4.2.2. Emulsification et homogénéisation	30
4.3. Méthode de la photodensitometrie	31
5. CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION	
5.1. Influence de la distribution isomérique des sulfonates sur le pouvoir d'émulsification.....	33
5.2. Influence de la concentration du tensioactif sur la stabilité des émulsions.....	36
5.3. Etude comparative du pouvoir émulsifiant des sulfonates de synthèse et de produits commerciaux	37
5.4. Influence de la longueur de la chaîne hydrophobe sur la stabilité des émulsions.....	39
5.5. Etude de l'effet de l'octadécanesulfonate dans une formule de shampoing.....	42
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	46

Liste des figures

Figures	Page
Figure 1.1. Schéma représentatif d'un tensioactif	2
Figure 1.2. Production mondiale des tensioactifs	3
Figure 1.3. Tensioactif anionique	4
Figure 1.4. Tensioactif cationique	4
Figure 1.5. Orientation des tensioactifs à l'interface	5
Figure 1.6. Adsorption d'une molécule de tensioactif sur une surface solide	6
Figure 1.7. Solubilisation d'huile dans une solution de tensioactif	7
Figure 2.1. Différentes étapes de synthèse et de purification des alcanesulfonates	15
Figure 3.1. Phase dispersée et phase dispersante	16
Figure 3.2. Schéma représentant les deux types d'émulsion simple	17
Figure 3.3. Les deux types d'émulsions multiples	18
Figure 3.4. Schéma représentatif d'une bi-émulsion	19
Figure 3.5. Phénomènes de crémage et de sédimentation	19
Figure 3.6. Phénomène de floculation	21
Figure 4.1. Emulsions après homogénéisation	30
Figure 4.2. Technique de la photodensitometrie	31
Figure 4.3. Emulsion à analyser	32
Figure 4.4. Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique correspondant	32
Figure 5.1. Etude de la stabilité des émulsions « dodécanesulfonates 1%-huile »	35
Figure 5.2. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité des émulsions du dodécanesulfonate (phase pure)	36
Figure 5.3. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité des émulsions du dodécanesulfonate (phase solvant)	37
Figure 5.4. Etude comparative du pouvoir émulsifiant des sulfonates de synthèse et de produits commerciaux	38
Figure 5.5. Emulsions avec le SDS au bout de 6 heures	39
Figure 5.6. Etude de la stabilité d'alcanesulfonates primaires-huile de soja	40
Figure 5.7. Etude de la stabilité d'alcanesulfonates primaires-huile d'amande douce	40

Figure 5.8. Etude de la stabilité d'alcanesulfonates primaires-Ether de dicapryle	41
Figure 5.9. Emulsions 1-C ₁₈ H ₃₇ SO ₃ Na- Huile (Ether de dicapryle, soja, amande douce) après 1 mois de vieillissement	41
Figure 5.10. Aspect microscopique de la formulation de shampooing	42
Figure 5.11. Echantillons de formulation après 1 mois de vieillissement	43

Liste des tableaux

Tableaux	Page
Tableau 1.1. Applications des tensio-actifs dans l'industrie	10
Tableau 1.2. Principaux tensioactifs anioniques	10
Tableau 1.3. Comparaison entre les propriétés LAS et SAS	11
Tableau 3.1. Les deux types d'émulsions simples	18
Tableau 4.1. Appareillages et verrerie utilisés	25
Tableau 5.1. Propriétés et paramètres d'adsorption de tensioactifs anioniques à 45°C dans l'eau pure.	34

Liste des abréviations

E : Eau

H : Huile

pH : Potentiel hydrogène

ml : millilitre

cm : centimètre

min : minute

h : heure

TA : Tensioactif

NaOH : Hydroxyde de sodium

NaCl : Chlorure de sodium

PAS : AlkylSulfoantes primaires

SAS : AlkylSulfoantes secondaires

LAS : AlkylArylSulfonates

SDS : Dodécylsulfate de sodium

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

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

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

$C_{18}H_{37}SO_3Na$: Octadécanesulfonate de sodium

Introduction générale

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

À partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [2]. En effet après la seconde guerre mondiale, le développement de l'industrie pétrochimique a conduit à l'élaboration de nouveaux produits tels que les alkylbenzènes ramifiés. Ceux-ci sont les premiers tensioactifs de commodité mais présentent un mauvais impact sur l'environnement.

Pour répondre à des besoins spécifiques, la diversité des produits n'a alors pas cessé de s'accroître. L'alkyl benzène linéaire (LAB), plus respectueux de l'environnement que son prédécesseur, lui vient en substitution. Tous ces produits prennent peu à peu la place des savons car ils permettent de respecter les contraintes de lavage en eau dure. De nombreux autres produits ont par la suite vu le jour et répondent aux exigences de protection de l'environnement. Parmi ces produits figurent les alcanesulfonates secondaires (SAS).

Un travail antérieur a permis de mettre au point un procédé simple et économique de fabrication d'alcanesulfonates secondaires (SAS) par chlorosulfonation photochimique d'hydrocarbures par le chlorure de sulfuryle suivie d'une hydrolyse basique des chlorures d'alcanesulfonyles obtenus. L'intérêt d'un tel procédé c'est qu'il permet d'obtenir à partir de produits de première génération telle que les paraffines issues du pétrole, des produits complètement biodégradables tels que les SAS.

Notre objectif consiste à la suite des tests sur l'étude de certaines propriétés des sulfonates obtenus et plus précisément leur pouvoir émulsifiant en vue d'une application en cosmétologie.

Ce mémoire est structuré en 5 chapitres.

Après une introduction générale, nous présentons dans le premier chapitre quelques généralités sur les tensioactifs et les différentes applications de ces agents de surface.

Les procédés de synthèse et purification d'alcanesulfonates de sodium ont été présentés au chapitre 2.

Le chapitre 3 est consacré aux généralités sur les émulsions.

La liste des produits et appareillages utilisés, ainsi que les différents modes opératoires suivis dans notre étude font l'objet du chapitre 4.

Enfin, dans le chapitre 5 nous présentons l'étude de la stabilité de tous les systèmes tensioactif anionique-huile étudiés ainsi qu'un essai de formulation de shampooing réalisé avec le tensioactif qui a présenté un meilleur pouvoir émulsifiant.

Une conclusion générale est donnée à la fin de ce manuscrit.

CHAPITRE 1

Le monde des tensioactifs

Les surfaces et les interfaces sont des régions particulières, où certains solutés s'accumulent, alors même que leur concentration en solution est faible, tandis que d'autres solutés évitent ces régions. En général, les molécules amphiphiles s'accumulent aux interfaces entre un milieu polaire et un milieu apolaire, et font ainsi baisser la tension superficielle ou interfaciale. C'est essentiellement pour cette propriété que ces molécules sont utilisées et doivent leur nom courant de tensioactifs [3].

1.1. Définition

Les tensioactifs ou surfactants, appelés également agents de surface, d'origine naturelle ou synthétique ont fait l'objet de nombreuses études fondamentales et appliquées. De telles molécules sont dites «actives» à la surface parce qu'elles conditionnent la tension de surface d'une solution. Ces molécules sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent une structure moléculaire spéciale : d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part, un groupement hydrophile dit tête polaire comme indiqué sur la (figure 1.1) [1].

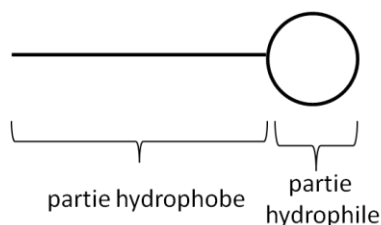


Figure 1.1. Schéma représentatif d'un tensioactif

La queue hydrophobe correspond généralement à une longue chaîne hydrocarbonée linéaire qui peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor. La tête hydrophile est habituellement constituée d'un atome, d'un groupement d'atomes ou d'un ion [4]. Selon la nature de la partie hydrophile, on distingue les composés ioniques et les non-ioniques. Les premiers sont classés selon la charge de la tête hydrophile : anionique, cationique et zwitterionique (possédant deux charges de signes opposés). Les tensioactifs non ioniques peuvent comporter une chaîne hydrocarbonée sur laquelle sont fixés des groupements polaires (alcool, éther ou amine) [4].

1.2. Origines des agents de surface

1.2.1. Agents de surface d'origine naturelle

Historiquement, le premier agent de surface ; le savon constitué par des chaînes grasses d'origine naturelle était déjà fabriqué par les gaulois par mélange des corps gras avec des cendres alcalines, sa constitution a été définie par les travaux de chevreuil [2].

Les corps gras naturels, d'origine végétale ou animale, représentent toujours une base importante de la chimie des agents de surface. Ces produits naturels ont une longueur de chaîne variant de 8 à 22 atomes de carbone. La chaîne hydrocarbonée est linéaire et comporte un nombre pair d'atomes de carbone. En plus de ces chaînes saturées, il existe des chaînes insaturées, spécialement en C₁₈ (oléique, linoléique, ...) [4].

1.2.2. Agents de surface d'origine synthétique

Historiquement, le premier dérivé tensioactif totalement synthétique était un alkylnaphtalènesulfonate de soude préparé en 1917, ceci afin de pallier le manque de savon dû à la pénurie des corps gras dont souffrait l'Allemagne à cette époque. Actuellement, la pétrochimie a pris la relève et les matières premières de synthèse de l'industrie des agents de surface proviennent de la chimie de l'éthylène, du propylène, des paraffines, des α -oléfinés et des coupes pétrolières [2].

1.3. Classification des agents de surface

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur partie hydrophile en quatre grandes familles :

- Anioniques (tête hydrophile chargée négativement)
- Cationiques (tête hydrophile chargée positivement)
- Amphotère (tête hydrophile chargée à la fois négativement et positivement)
- Non ionique (pas de charge)

La figure 1.2. illustre les quantités produites des différents types de tensioactifs dans le monde. On remarque que les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés vu leur importance capitale dans les différents secteurs de production.

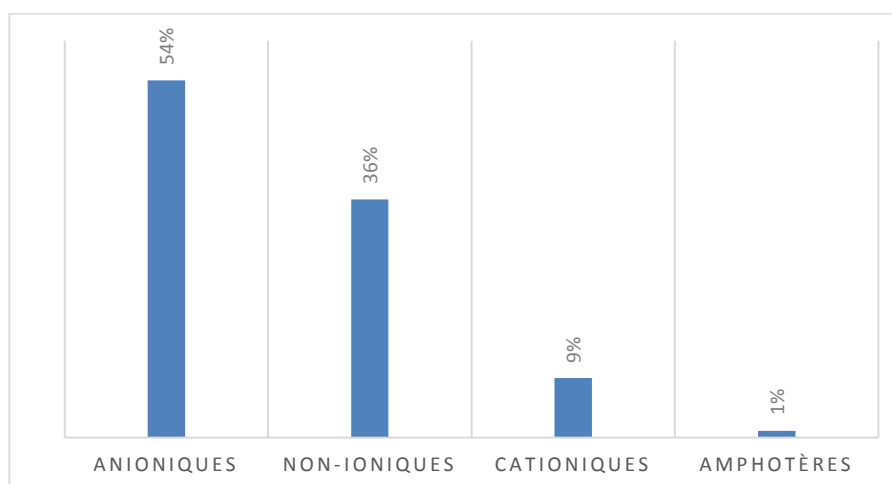


Figure 1.2. Production mondiale des tensioactifs (2004) [1]

1.3.1. Les tensioactifs anioniques

Ils comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse (figure 1.3) en l'occurrence carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ces agents tensioactifs sont les plus utilisés industriellement. Les tensioactifs anioniques sont généralement utilisés pour augmenter la durée de vie des mousses, ou comme détergent, ce qui explique leur présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampoings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle [5].

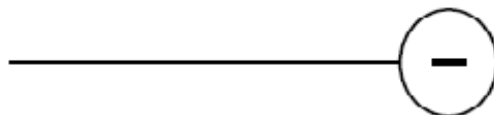


Figure 1.3. Tensioactif anionique

Exemples :

- Les alkylsulfates : $R-O-SO_3^-$ avec R longue chaîne carbonée : on les appelle aussi syndets (détergents synthétiques) le dodécyl sulfate d'ammonium ou lauryl sulfate d'ammonium : $C_{12}H_{25}-O-SO_3^-, NH_4^+$ est présent dans les dentifrices, shampooings, produits pour le bain et la douche, ...
- Les sulfonates : $R-SO_3^-, Na^+$ (R : longue chaîne carbonée)

1.3.2. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques possèdent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse (figure 1.4), ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ils sont largement utilisés en tant qu'agents de conditionnement dans les produits de soins pour cheveux et textiles. Les tensioactifs cationiques forment des complexes insolubles dans l'eau avec les anioniques [5].

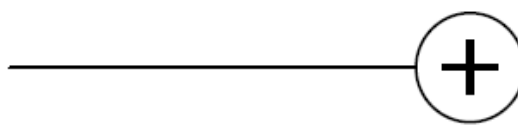


Figure 1.4. Tensioactif cationique

Exemple :

Les sels d'ammonium quaternaire, $RR_1R_2R_3 N^+$, allergisants et assez irritants pour les yeux et la peau, ils sont peu employés en cosmétologie où ils sont alors associés à d'autres composés pour atténuer ces effets. Ils ont cependant des propriétés bactéricides intéressantes. Leurs propriétés démêlantes font qu'ils entrent dans la formulation de nombreux après-shampooings.

1.3.3. Les tensioactifs amphotères

Ces surfactants Comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique. Le pH détermine le caractère dominant :

- Anionique à pH alcalin
- Cationique à pH acide
- Près du point isoélectrique ; ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques. Les plus répandus sont les bétaines et les sulfobétaines.

1.3.4. Les tensioactifs non ioniques

La partie hydrophile est neutre mais fortement polaire. Ces produits sont biologiquement sans risques. On les retrouve dans la formulation de nombreux shampoings pour leurs pouvoirs détergents et moussants et dans les émulsions (sorbates ou esters de sorbitol et d'acides gras) [6].

1.4. Les propriétés des tensioactifs

1.4.1. Structure amphiphile

C'est la dualité des groupes polaire-apolaire qui confère aux tensioactifs leur caractère amphiphile. Ce terme a été fabriqué par Winsor à partir des racines "amphi" et "philos" et signifie textuellement : qui possède une affinité des deux côtés, c'est-à-dire vis-à-vis des substances polaires et apolaires [7].

La plupart des amphiphiles sont tensioactifs parce qu'ils se localisent de préférence à la surface ou à l'interface. Encore faut-il que les interactions soient relativement équilibrées. En effet si le groupe polaire est trop "petit" par rapport au groupe apolaire, par exemple comme dans le dodécanol, l'affinité pour la phase apolaire domine, et on a affaire à une huile légèrement polaire plutôt qu'à un tensioactif. Il en va de même si le groupe polaire est beaucoup plus "gros" que le groupe apolaire, comme par exemple dans le sulfonate de toluène. Dans ce cas on n'a pas un tensioactif mais un hydrotrope essentiellement soluble dans l'eau [8].

Un bon tensioactif possède des affinités polaire et apolaire relativement équilibrées. Ceci ne signifie pas qu'elles doivent être égales. C'est la relation entre ces affinités qui permet d'ajuster les propriétés désirées. Il faut toutefois que les deux affinités ne soient pas trop différentes, sinon une des affinités l'emporte définitivement sur l'autre, et la substance perd son caractère tensioactif.

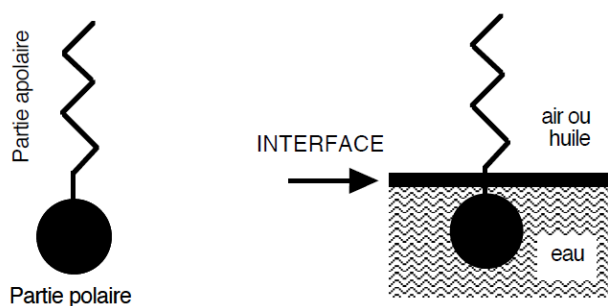


Figure 1.5. Orientation des tensioactifs à l'interface

Cette structure particulière des tensioactifs leur confère deux propriétés fondamentales qui sont responsables de pratiquement toutes les propriétés des systèmes qui contiennent ces substances : leur adsorption aux surfaces ou aux interfaces, et leur association polymoléculaire sous forme de micelles ou autres structures [7].

1.4.2. Adsorption

Quand une molécule de tensioactif se place de façon orientée à une interface eau-huile on dit qu'elle s'adsorbe. L'adsorption est un phénomène spontané qui produit une diminution d'énergie libre du système [7]. L'adsorption se produit aussi aux surfaces de type air-eau ou solide-eau, et dans ce cas la force motrice est surtout l'effet hydrophobe. Si la surface solide est chargée, l'adsorption peut néanmoins être facilitée ou inhibée suivant la charge du tensioactif. Si le solide est hydrophobe on peut imaginer une adsorption par la queue comme l'indique la figure 1.6.

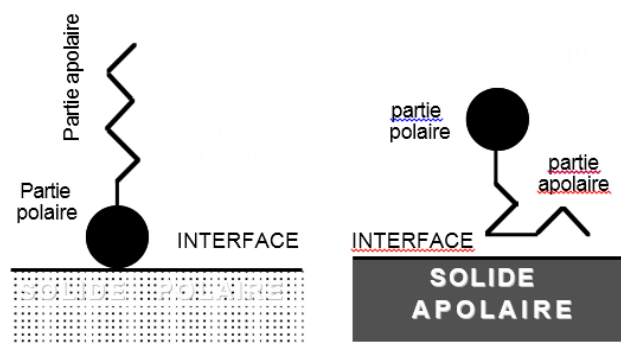


Figure 1.6. Adsorption d'une molécule de tensioactif sur une surface solide

De ce fait l'adsorption produit souvent une ségrégation des molécules suivant leur plus au moins forte tendance à sortir de la solution, ou leur plus au moins forte attraction pour les conditions interfaciales [7].

1.4.3. Association

La deuxième propriété fondamentale des tensioactifs est leur capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, en abrégé CMC [1, 4, 9].

La micelle est une structure de type polymère d'association, dans laquelle les molécules de tensioactifs possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution. En solution aqueuse la force motrice de la micellisation est l'effet hydrophobe c'est-à-dire la soustraction de la queue lipophile du milieu aqueux. La micellisation est une sorte de micro-précipitation, et c'est le résultat d'un compromis entre les effets qui tendent à favoriser l'extraction du tensioactif de la phase aqueuse, tel l'effet hydrophobe, et les effets qui favorisent la dissolution du tensioactif dans l'eau ou ceux qui s'opposent à la formation de la structure micellaire. Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de tensioactifs : leur pouvoir solubilisant. La figure 1.7 montre la variation de la concentration d'hydrocarbure solubilisé dans une solution de tensioactif en fonction de la concentration de ce dernier. On constate qu'à partir de la CMC la solubilisation augmente considérablement grâce à la migration d'hydrocarbure au centre apolaire des micelles. La solubilisation micellaire peut se produire suivant divers mécanismes. Elle permet de solubiliser de l'huile dans de l'eau et vice-versa, ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications comme la détergence, la vectorisation de médicaments, la séparation ou l'extraction sélective, ... [10].

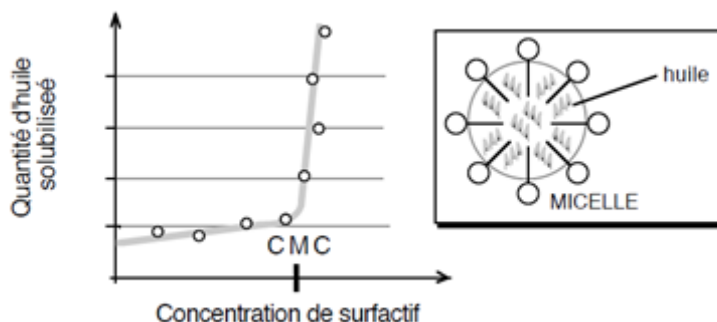


Figure 1.7. Solubilisation d'huile dans une solution de tensioactif

1.5. Les différentes fonctions des tensioactifs

La partie hydrophile et la partie hydrophobe influent sensiblement les propriétés tensioactives et la connaissance de la valeur de la balance hydrophile/hydrophobe (HLB) est très importante car les diverses caractéristiques applicatives du surfactant dépendent de cette valeur. La HLB est une méthode, proposée en 1949 par Griffin [11] qui permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule de tensioactif, cet équilibre est lié à la solubilité dans l'eau. L'échelle varie de 0 à 20 (0 étant attribué à un produit totalement hydrophobe et 20 à un produit totalement hydrophile). Plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande. Les tensioactifs peuvent avoir plusieurs fonctions [11].

1.5.1. Fonctions émulsifiantes (HLB 4 – 6)

Les tensioactifs interviennent de deux manières dans la formation des émulsions, d'une part ils réduisent la tension interfaciale (quantité d'énergie requise pour créer une aire interfaciale unité) entre les liquides immiscibles, d'autre part ils forment une pellicule interfaciale entre le liquide dispersé (phase interne) et le milieu continu (phase externe), agissant comme une barrière protectrice qui retarde ou empêche la séparation des liquides [1,4,9]. La fonction émulsifiante est la fonction la plus importante pour la formulation des cosmétiques, vu que les émulsions présentent des avantages considérables sur les autres types de préparation : elles sont faciles à appliquer, relativement économiques grâce à leur concentration élevée en eau, et rendent possible l'usage simultané de substances hydrosolubles et liposolubles. Enfin elles présentent généralement un aspect agréable. Les émulsions pharmaceutiques sont utilisées depuis l'Antiquité pour administrer huiles et médicaments. Aujourd'hui, on a restreint leur usage à cause de leur instabilité potentielle [11].

1.5.2. Fonctions humidifiantes (HLB 7-9)

L'humidification ou plus généralement la mouillabilité, est le déplacement d'un fluide en contact avec une surface, par un autre fluide ; ce processus implique la participation d'au moins trois phases [1,4]. Généralement, le terme humidification s'applique au déplacement de l'air en contact avec une surface liquide ou solide. Ce déplacement est obtenu par de l'eau ou une solution aqueuse d'un composé -l'agent humidifiant- capable d'augmenter cette capacité de déplacement, en diminuant la tension interfaciale et, par voie de conséquence en

augmentant l'affinité du liquide mouillant pour la surface à mouiller. L'action humidifiante est très importante dans les formes galéniques solides, dans lesquelles l'adsorption du tensioactif sur la surface des particules hydrophobes facilitera leur mobilité et augmentera la vitesse de désagrégation de celles-ci et libérera les principes actifs. Il est rare que cette activité se déroule seule (crèmes à raser, bains d'huile), on l'associe généralement à l'action nettoyante et dispersante [11].

1.5.3. Fonctions dispersantes (HLB 10-12)

Ils permettent la dispersion fine d'une phase dans une autre phase en diminuant la tension interfaciale. Ces propriétés sont utilisées pour préparer des dispersions en milieu liquide de solides finement divisés. L'instabilité d'une suspension peut se manifester par sédimentation et agglomération du solide (difficilement réversibles), par floculation (réversible) et par recristallisation [11].

1.5.4. Fonctions solubilisantes (HLB 13-18)

L'action solubilisante est conditionnée par la formation de micelles, agrégats de molécules tensioactives, qui se forment au sein du solvant, une fois que l'interface est saturée de monomères. La concentration à laquelle apparaissent les micelles est la concentration micellaire critique (CMC). L'importance pratique de cette application réside dans le fait qu'il est possible de solubiliser des composés déterminés dans des solvants dans lesquels ils seraient insolubles. Ainsi, il est possible de solubiliser des huiles dans des milieux polaires (eaux de toilette, lotions toniques, ...) ou des substances hydrosolubles dans des milieux non polaires (maquillages, fards, ...) [11].

1.6. Les applications des agents de surface

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétiques et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. Principalement trois grands secteurs d'activités, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués [12].

1.6.1. Le secteur de la détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents, ils représentent en moyenne 20 % de leur composition. Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaité pour le détergent, il peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide [13].

1.6.2. Le secteur de la cosmétique

Il faut distinguer deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée englobe les produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches et dentifrices. Dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif est recherchée. La cosmétique blanche concerne les produits de beauté en général, c'est-à-dire, les crèmes, les laits, les maquillages et autres produits de soins. Les tensioactifs sont principalement utilisés pour générer des émulsions, leur pouvoir adoucissant est également fortement sollicité [12].

1.6.3. Le secteur pharmaceutique

La pharmacie utilise un grand nombre de tensioactifs. Ils entrent dans les formulations de principes actifs dans les pommades, sirops et autres. Les liposomes en tant que vésicules phospholipidiques bi lamellaires, sont ainsi un cas particulier d'émulsion d'eau dans l'huile où la solution aqueuse de principe actif est emprisonnée dans deux parois hydrophobes formant des microgouttelettes dispersées dans l'huile. Ils ont aussi des applications dans le domaine médical [12].

1.6.4. Le secteur industriel et agricole

De nombreux domaines sont concernés : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, du cuir, des matières plastiques, métallurgique, minière, du papier, des peintures, du pétrole, routière, textile, etc. Les produits phytosanitaires et les engrais sont également de gros consommateurs de tensioactifs. Le tableau 1.1 rapporte quelques exemples d'utilisation technique dans les industries :

Tableau 1.1. Applications des tensio-actifs dans l'industrie [15]

Type d'activité	Mode d'utilisation des tensioactifs
Cuir	Propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
Matières plastiques	Dispersion de PVC, caractère antistatique
Métallurgie	Nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteurs de corrosion
Peintures	Stabilisations des formulations Mouillage de pigments Ajout d'un caractère hydrophobe aux peintures, antirouille
Textile	Lubrification des fibres Lavage et teinture des fibres traitées
Phytosanitaire et engrais	Maintien du conditionnement sous forme de granulés et empêche l'agglomération des substrats

1.7. Tensioactifs et environnement La consommation des détergents a augmenté brusquement ces dernières années et a contribué à la pollution des eaux. Après usage, les surfactants sont rejetés par le biais des égouts dans les eaux des rivières et des océans. Ils causent ainsi une perturbation de l'équilibre écologique [13]. En effet, la présence de ces surfactants en forte concentration (de l'ordre de 5 ppm) provoque une réduction considérable de la vitesse d'oxygénation de l'eau des rivières et empêche ainsi toute forme de vie aquatique [14]. Face à une telle situation, et pour une meilleure protection de l'environnement, les gouvernements ont pris des mesures sévères pour interdire l'utilisation des surfactants à chaîne ramifiée et les remplacer par leurs isomères linéaires qui sont totalement biodégradables donc facilement destructibles par les micro-organismes. Ce nouveau contexte écologique s'est donc convenablement prêté au développement exceptionnel des agents de surface anioniques, qui constituent la classe la plus importante comparée aux autres catégories de surfactants.

1.8. Les principaux groupes de tensioactifs anioniques

On peut subdiviser les tensioactifs anioniques en trois groupes principaux (tableau 1.2) : les sels d'acides gras ou savons, les sulfates et les sulfonates [16,17].

Tableau 1.2. Principaux tensioactifs anioniques [16]

Nom chimique	Formule
Sels d'acides gras (ou savons)	RCOOM
Dérivés Sulfates	
<ul style="list-style-type: none"> à chaîne hydrocarbonée simple AlkylSulfates primaires AlkylSulfates secondaires	$\text{R-O-SO}_3\text{M}$ $\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{OSO}_3\text{M} \\ \\ \text{R} \end{array}$
<ul style="list-style-type: none"> à chaîne hydrocarbonée porteuse d'une fonction Fonction Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{M} \end{array}$
Fonction Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{M} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Fonction Ether	$\text{R-NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{M}$
Dérivés Sulfones	
<ul style="list-style-type: none"> à chaîne hydrocarbonée simple AlkylSulfonates primaires (PAS) AlkylSulfonates secondaires (SAS)	$\text{R-SO}_3\text{M}$ $\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \\ \\ \text{SO}_3\text{M} \end{array}$
AlkylArylSulfonates (LAS)	$\text{R-Ar-SO}_3\text{M}$
AralkylSulfonates	$\text{Ar-R-SO}_3\text{M}$

M : Cation métallique

L'utilisation des savons comme détergents est limitée. Cette limitation est due à leur précipitation en eaux dures et leur désactivation acide. Ceci a amené les chimistes à les remplacer par des agents de surface synthétiques plus stables tels que les sulfates ou les sulfonates. Néanmoins, les sulfates sont également instables puisqu'ils régénèrent l'alcool de départ par simple hydrolyse en milieu basique [16].

Les sulfonates étant chimiquement plus stables [17], la fonction sulfonate apparaît donc comme étant meilleure pour l'élaboration des tensio-actifs anioniques. Parmi les dérivés sulfonés, les plus utilisés sont les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS). Cependant la présence du noyau aromatique dans leur structure présente un risque pour l'environnement, ce qui a provoqué le développement d'autres agents tensio-actifs moins nuisibles parmi lesquels figurent les alcanesulfonates secondaires (SAS). Une étude comparative réalisée par Trautmann (tableau 1.3) montre que les SAS possèdent d'aussi bonnes propriétés que les LAS, tout en étant complètement biodégradables.

Tableau 1.3. Comparaison entre les propriétés LAS et SAS [13]

Composé	Détergence	Solubilité	Pouvoir moussant	Biodégradation
SAS	+	++	+	++
LAS	+	+	+	+

1.9. L'évolution des tensioactifs sulfones :

Les progrès de la chimie organique, notamment les réactions de *Friedel* et *Crafts* de même que le développement de la pétrochimie, ont permis de mettre sur le marché vers 1930, des Alkyl-Benzènes Sulfonates de sodium (D.D.B.S). La fabrication de ce type de surfactants est à base de propylène de trioxyde de soufre et de soude [9].

La tétramérisation du propène conduit à des produits ramifiés en C₁₂ et par conséquent, le surfactant finale (D.D.B.S) est un composé à chaîne ramifiée, d'où sa résistance à la dégradation biologique. Ceci conduit à la pollution des eaux et à la destruction de la vie aquatique. En vue d'améliorer la biodégradabilité de ces surfactants, les recherches se sont orientées vers l'utilisation d'hydrocarbures à chaînes linéaires, c'est ce qui amena sur le marché l'Alkylbenzènesulfonate linéaire (LAS). Depuis son apparition vers 1964, le LAS fut et reste toujours le tensioactif anionique le plus utilisé dans la formulation des détergents. Bien que les LAS aient une aptitude à la biodégradation supérieure à 80%, il ne demeure pas moins une lenteur de leur composition. L'utilisation des LAS est donc limité par les considérations de pollution et il est concurrencé par l'apparition de nouveaux agents de surface, parmi lesquels figurent les alcanesulfonates secondaires (SAS). Ces dernières possèdent d'aussi bonnes propriétés que les LAS tout en étant totalement biodégradables.

CHAPITRE 2

**Procédés de synthèse et de purification des
dodécanesulfonates de sodium**

2.1 Procédure d'obtention des SAS

Les SAS sont fabriqués à partir de n-paraffines et comme ces derniers ne possèdent pas de sites réactionnels, les procédés classiques ne peuvent être utilisés. Ainsi, les deux principaux procédés retenus pour fonctionnaliser ces n-paraffines sont la Sulfoxydation et la chlorosulfonation [18].

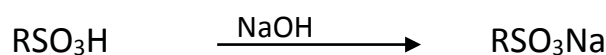
2.1.1 La Sulfoxydation

La réaction de Sulfoxydation a lieu comme suit :



Cette réaction conduit à la formation de produits secondaires ce qui rend difficile la séparation de l'acide alcanesulfonique du reste des composés.

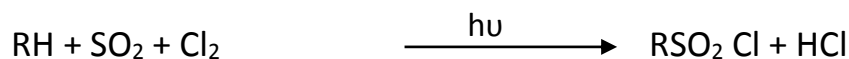
L'acide Sulfonique résultant, donne après une étape de neutralisation, l'alcanesulfonate secondaire souhaité comme suit :



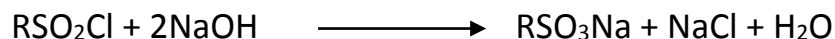
2.1.2. La chlorosulfonation

2.1.2.1. Chlorosulfonation par le mélange de gaz SO₂/Cl₂

La réaction de chlorosulfonation par le mélange de gaz SO₂/Cl₂ a lieu comme suit [18] :



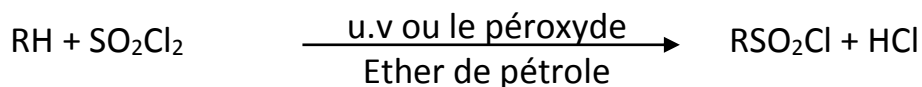
Les agents tensioactifs sont obtenus par simple hydrolyse alcaline des chlorures de sulfonyle à longues chaînes comme suit :



Cependant, ce procédé souffre d'inconvénients majeurs qui sont entre autres la difficulté de mise en œuvre à cause de l'utilisation de gaz corrosifs et la formation de produits secondaires qui altèrent les performances de SAS. Pour pallier à l'inconvénient de l'utilisation de ces gaz, on s'est intéressé à la chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle.

2.1.2.2. Chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle SO₂Cl₂

La réaction de chlorosulfonation a lieu comme suit :



Des études sur la chlorosulfonation des hydrocarbures aliphatiques ont été menées [19,20]. Elles ont permis de mettre au point le montage expérimental de la chlorosulfonation et de trouver les conditions opératoires optimales pour l'obtention des produits désirés ; les chlorures d'alcanosulfonyles qui conduisent après hydrolyse aux SAS recherchés.

2.2. Procédure de purification des tensioactifs sulfonates

Les propriétés physico-chimiques des dodécanesulfonates obtenus peuvent être altérées significativement par la présence d'impuretés.

Il est donc impératif de les purifier (figure 2.1), la méthode qui a été utilisée consiste à d'abord diluer le mélange issu de l'hydrolyse basique avec de l'eau. La solution aqueuse est par la suite extraite avec de l'éther de pétrole pour éliminer les impuretés organiques.

Le résidu solide obtenu, après évaporation de l'eau, est dissout dans l'éthanol et porté à reflux. Il est ensuite filtré à chaud pour éliminer les impuretés inorganiques.

La solution alcoolique est refroidie jusqu'à cristallisation des sulfonates. Le mélange est ensuite filtré et séché. Il se forme alors un solide précipité sous forme de poudre blanche [20].

Les sulfonates obtenus sont très solubles dans l'eau, alors que les sulfonates primaires sont connus pour être peu solubles dans les solutions aqueuses à température ambiante [21].

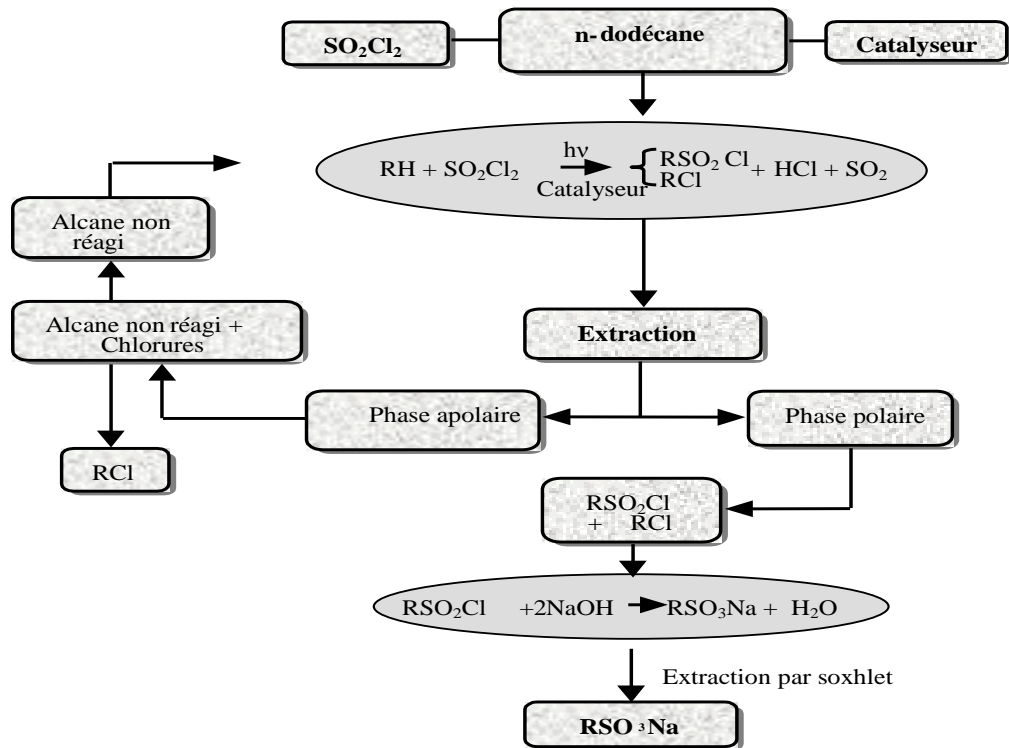


Figure 2.1. Différentes étapes de synthèse et de purification des alcanesulfonates

CHAPITRE 3

Les propriétés émulsifiantes des tensioactifs

3.1. Les émulsions

3.1.1. Définition

Le terme émulsion vient probablement du latin *emalgere* qui signifie traire. Ce terme désigne aujourd'hui un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable [1,4]. Une émulsion est souvent décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc :

- le liquide sous forme de gouttelettes qui est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne (figure 3.1).
- l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe.

Pour qu'une émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradations. Il existe plusieurs types d'émulsifiants, les plus utilisés dans la formulation sont des tensioactifs monomériques et des macromolécules. La stabilisation d'émulsions par des particules solides est aussi possible [22].

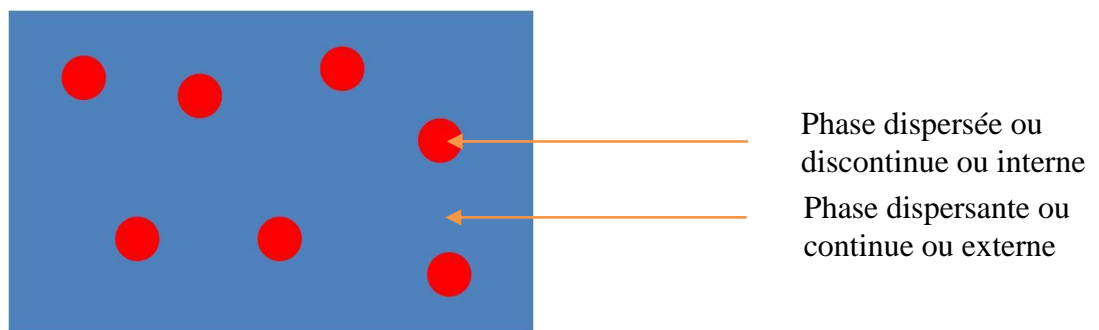


Figure 3.1. Phase dispersée et phase dispersante

3.2. Différents systèmes sous le terme d'émulsion

3.2.1. Les macros émulsions ou émulsions

Il s'agit de systèmes dispersés hors d'équilibre comportant deux phases liquides non miscibles. Les émulsions sont des systèmes instables du point de vue thermodynamique, car la séparation des deux phases conduit à une diminution de l'énergie libre. Cependant, la cinétique de grossissement de gouttes peut être suffisamment retardée pour que l'émulsion reste stable pendant une durée déterminée. Le diamètre moyen de ces émulsions classiques est supérieur ou égal au micromètre. Compte tenu de leur taille, et en fonction de la viscosité de la phase continue, les gouttes des émulsions sédimentent (ou crèment) sous l'effet de la gravité [22].

3.2.2. Les nano/mini émulsions

Ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de taille de gouttes comprises entre 20 et 200 nm. En raison de la taille des gouttes, les nano émulsions sont transparentes ou translucides à l'œil et sont stables à la sédimentation ou au crémage. La préparation des nanoémulsions exige soit l'utilisation de méthodes hautement énergétiques, comme la micro fluidisation, ou bien l'utilisation de méthodes non conventionnelles et complexes, mais de faible consommation énergétique, comme l'inversion de phase. L'avantage des mini émulsions est leur extraordinaire stabilité au vieillissement et à la dilution [23].

3.2.3. Les microémulsions ou émulsoides

Les microémulsions sont transparentes, parfois bleutées en raison de leur extrême degré de dispersion, la taille caractéristique des particules qui les composent est de 0,01 à 0,05 μm par contre il est de 2 à 20 μm pour les émulsions. Les phases de diffusion de la lumière visible (longueur d'onde 0.4 - 0.8 μm) qui provoquent l'opacité des émulsions n'interviennent plus pour cette échelle de taille (deux cent fois plus petite), elles sont très peu visqueuses, en général guère plus que la phase huileuse et ceci dans tout leur domaine d'existence. Les microémulsions sont très stables au cours du temps et souvent considérées comme "thermodynamiquement stables". Leur formation est spontanée et ne nécessite pas un grand apport d'énergie [24].

3.3. Les différents types d'émulsions

Selon la nature de la phase dispersée et de la phase dispersante, on distingue plusieurs types d'émulsions :

3.3.1. Les émulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant (figure 3.2). Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions (tableau 3.1) .Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées *émulsions inverses* [25].

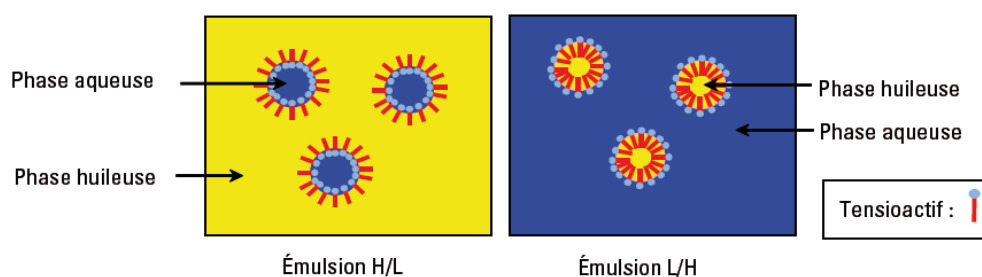


Figure 3.2. Schéma représentant les deux types d'émulsion simple

Tableau 3.1. Les deux types d'émulsions simples

Sens de l'émulsion	Phase dispersée	Phase dispersante	Symbole
Émulsion huile dans eau (huile /eau ou oil/water) émulsion de type aqueux émulsion à eau externe	lipophile	hydrophile	L/H, O/W, H/E
Émulsion eau dans huile (eau/huile ou water/oil) émulsion de type huileux émulsion à huile externe	hydrophile	lipophile	H/L, W/O, E/H

3.3.2. Les émulsions multiples

Il s'agit d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante (figure 3.3) :

- La dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W) ;
- À l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L.

Les émulsions multiples sont surtout utilisées en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples.

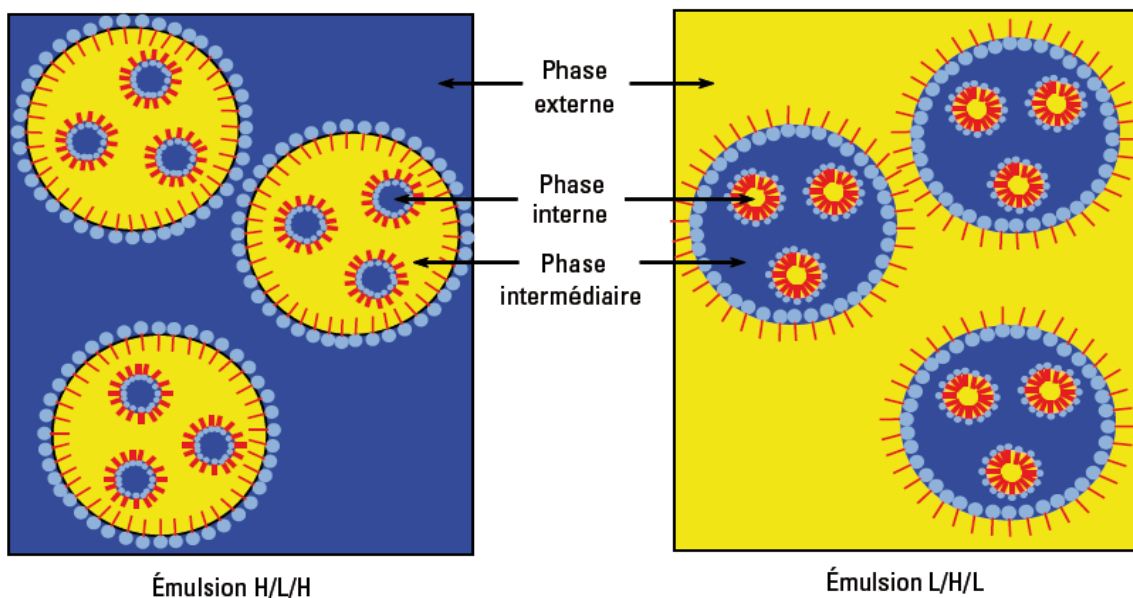


Figure 3.3. Les deux types d'émulsions multiples

3.3.3. Les bi-émulsions

Ce sont des émulsions contenant deux différentes phases internes de gouttelettes, soit de même nature (mais de taille différente), soit de nature différente (quel que soit la taille) (figure 3.4) [25].

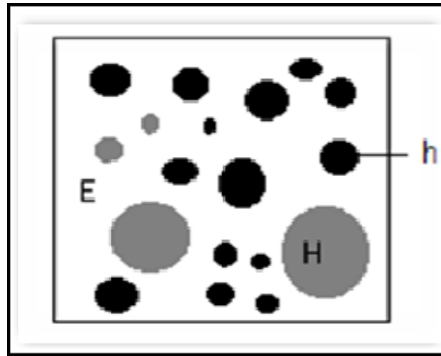


Figure 3.4. Schéma représentatif d'une bi-émulsion

3.4. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion

Les émulsions sont des systèmes métastables qui peuvent se déstabiliser, on distingue trois formes d'instabilité :

3.4.1. Déstabilisation physique

Cette forme est la plus rencontrée. Elle peut apparaître sous trois phénomènes :

3.4.1.1. Le crémage ou sédimentation

Le crémage est une instabilité qui correspond au déplacement vertical des particules de la phase dispersée sous l'influence de la gravité (figure 3.5). Dans le cas des émulsions, ce déplacement se fait généralement vers le haut (crémage proprement dit). Lorsque les particules de la phase dispersée se rassemblent à la partie inférieure, ce phénomène est appelé sédimentation [25].

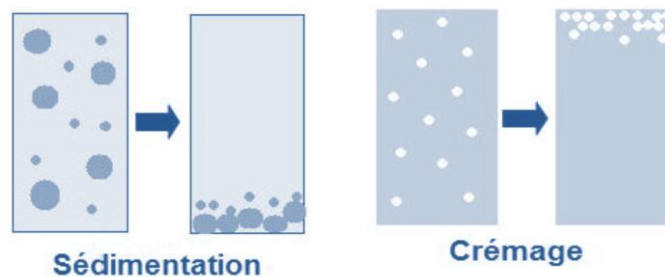


Figure 3.5. Phénomènes de crémage et de sédimentation.

La vitesse de crémage ou de sédimentation d'une particule sphérique au sein d'un liquide newtonien est régie par la loi de Stokes :

$$V = \frac{2 r^2 (d_1 - d_2) g}{9 \eta}$$

V: vitesse de sédimentation ou de crémage

r: rayon de la particule

d_1 : densité de la particule

d_2 : densité de la phase dispersante

g: accélération de la pesanteur

η : viscosité de la phase dispersante

D'après la loi de Stocks, on peut diminuer l'importance du crémage en augmentant la viscosité de la phase dispersante, en diminuant la taille des globules dispersés et en réduisant la différence de densité entre les deux phases.

Le crémage est une forme d'instabilité des émulsions facilement réversible par une agitation suffisante.

3.4.1.2. La floculation et coalescence

Ce sont deux formes d'instabilité des émulsions liées à la présence à la surface des globules d'une part d'un film interfacial et, d'autre part, de charges électriques.

Le film interfacial existe à l'interface entre deux liquides. Son rôle est de maintenir à l'intérieur de chaque liquide ses globules et donc de s'opposer à leur dispersion dans l'autre liquide. Cette difficulté est contournée par l'addition d'un émulsionnant qui est un surfactif (agent tensioactif) dont les molécules vont s'adsorber à la surface des globules dispersés pour empêcher qu'ils ne fusionnent [26].

Le film de tensioactif permet de diminuer la tension interfaciale (résultante des tensions superficielles des deux liquides) et favorise donc l'émulsification puis la stabilité de l'émulsion.

La répartition des charges électriques à la surface des particules (quelle que soit l'origine de ces charges) se fait conformément à la théorie proposée par Stern.

Si on prend l'exemple d'une particule positive :

- Cette particule est d'abord entourée par une couche d'ions dits déterminants donnant sa charge globale à la particule et constituant ce que l'on appelle un potentiel de surface.
- La particule est entourée ensuite par une première couche de contre ions, de signe opposé aux ions déterminants. Cette première couche de contre ions ou couche de Stern est fortement fixée à la particule et se déplace, en toute occasion, avec elle. Le potentiel de cette couche est appelé potentiel de Stern.
- La particule est entourée ensuite d'une deuxième couche de contre ions dont la concentration diminue progressivement jusqu'au point de neutralité. La deuxième couche de contre ions est appelée couche diffuse et le potentiel de cette région potentiel Zéta. Si le potentiel zéta augmente les particules se repoussent, s'il diminue les globules floculent [26].

A- La floculation

C'est une forme d'instabilité qui correspond à la formation, au sein de l'émulsion d'agrégats constitués par l'association d'un nombre plus au moins grand de particules de la phase dispersée. Au cours de la floculation, les particules s'assemblent donc sous forme de flocons mais chacune d'entre elles conserve son individualité (figure 3.6).

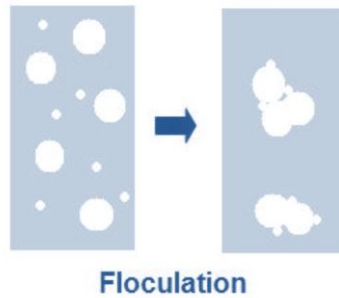


Figure 3.6. Phénomène de floculation

B- Coalescence

Forme d'instabilité qui correspond à la fusion complète de plusieurs globules préalablement floculés qui finissent par perdre leur individualité pour donner un seul et même globule. Contrairement au crémage et à la floculation, la coalescence est une forme d'instabilité toujours irréversible. A la limite, le phénomène de coalescence se traduit par la séparation complète de deux phases (l'émulsion se sépare en deux couches) [26].

3.4.2. Déstabilisation chimique

Dans ce cas l'instabilité est due à des réactions chimiques entre les différents composants.

3.4.3. Déstabilisation biologique

Sous l'effet de micro-organismes, une contamination de l'émulsion peut avoir lieu ce qui donne la rupture du système.

3.5. Mesures de la stabilité d'une émulsion

Les méthodes utilisées pour étudier les propriétés et la stabilité d'une émulsion sont décrites soit dans des normes, soit dans les spécifications propres à chaque industrie :

- Un examen macroscopique consiste à noter dans le temps les changements que peut subir une émulsion (crémage, séparation ou de rupture).
- Une mesure de conductivité électrique qui permet de déterminer le sens de l'émulsion dans un premier lieu et d'examiner la stabilité des émulsions dans le temps dans un second lieu. Par les mesures de conductivité, on peut constater que :
 - Dans le cas d'une émulsion H/E, quand la conductivité en surface augmente, on peut suspecter un crémage.
 - Dans le cas d'une émulsion E/H, la conductivité au fond du récipient augmente en cas de sédimentation.
 - Une valeur constante de la conductivité dans le temps, est un critère déterminant de la stabilité.
- La mesure de la vitesse de sédimentation à la centrifugation est utilisée comme un test prévisionnel de stabilité des émulsions. Selon la norme AFNOR, la méthode consiste à soumettre l'émulsion à une centrifugation de 1500 tr/min pendant 10 minutes et de faire

des observations macroscopiques, après avoir vérifié que la température n'a pas dépassé 37°C. La résistance d'une émulsion à la centrifugation dépend surtout de la solidité du film inter faciale, ce qui justifiera le choix de l'agent de surface le plus approprié [27].

CHAPITRE 4

Matériels et méthodes

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'évaluation du pouvoir émulsifiant de deux échantillons de sulfonates synthétisés et comparer leurs comportements à celui de deux tensioactifs commerciaux l'Hostapur 60 et le SDS. Nous avons également étudié l'influence de la longueur de chaîne carbonée des alcanesulfonates sur la stabilité physique des systèmes étudiés et appliqué le tensioactif qui a donné les émulsions les plus stables dans une formulation de shampooing.

Nous présenterons dans un premier temps les différents produits et appareillages utilisés lors de la formulation des émulsions, le protocole utilisé pour l'émulsification de nos systèmes, ainsi que la technique utilisée pour l'étude et le suivi de la stabilité de nos formulations.

4.1. Matériels

4.1.1. Produits utilisés

- **Phase aqueuse**

La phase aqueuse est l'eau distillée obtenue par distillation. Le choix des huiles s'est porté sur trois huiles largement utilisées dans le domaine cosmétique, l'huile de soja, l'huile d'amande douce un peu visqueuse et une huile moins visqueuse l'éther de dicapryle.









- **Huile de soja** : Provenant de Sigma Aldreish, avec une densité de 0,917. Numéro CAS = 8001-22-7
- **Huile d'amande douce** : Produit par Fluka, $d=0,91$. Numéro CAS = 8007-69-0
- **Ether de dicapryle** : Pure à 99% produit commercialisé par Sigma Aldreish, $d=0,807$. Numéro CAS = 629-82-3
- **Hostapur 60** : Tensioactif anionique SAS commercial (fourni gracieusement par la société Clariant France)
- **Dodécanesulfonate de sodium** : $C_{12}H_{25}SO_3Na$ synthétisé en phase pure, masse molaire : 272,3799g/mole
- **Dodécanesulfonate de sodium** : $C_{12}H_{25}SO_3Na$ (synthétisé en présence de solvant), masse molaire : 272,3799g/mole
- **1-C₁₄H₂₉SO₃Na** : Produit commercial provenant de Sigma Aldreish, masse moléculaire : 296,3799 g/mole
- **1-C₁₆H₃₃SO₃Na** : Produit commercial provenant de Sigma Aldreish, masse moléculaire : 320,3799 g/mole
- **1-C₁₈H₃₇SO₃Na** : Produit commercial provenant de Sigma Aldreish, masse moléculaire : 344,3799 g/mole

4.1.2. Produits utilisés pour la formulation du shampoing

- **Eau déminéralisée** : C'est la phase aqueuse elle représente 52% de la formulation
- **POEM DL 100** : Di glycérol d'acide gras, utilisé comme émulsifiant et désinfectant et il est utilisé à 1% dans notre formulation
- **Texapon ALS Benz** : Tensioactif utilisé à 28% dans notre formulation est fabriqué à partir d'alcools gras d'origine naturelle par sulfatation. En raison de ses bonnes propriétés moussantes, il est adapté pour être utilisé comme un agent tensio-actif de base dans des préparations cosmétiques de nettoyage tels que les shampoings, gels douche et des bains moussants.
- **Lamesoft PO 65** : mélange de tensioactifs non ioniques utilisé dans notre formulation à 1%. Il est utilisé pour différentes propriétés : agent nettoyeur adapté aux peaux les plus sensibles, aussi comme agent de viscosité et adoucissant.
- **Plantapon LCG sorb** : Sodium Lauryl Glucose Carboxylate, utilisé dans notre formulation à 3% c'est un carboxylate anionique avec de bonnes propriétés moussantes et une excellente compatibilité dermatologique
- **HE menthe poivrée bio** : Huile essentielle de menthe poivrée utilisé à 0,70% dans notre formulation
- **Geogard 221** : conservateur liquide pour cosmétique utilisé à 1,20% dans notre formulation.
- **Dehyton K cos** : Cocamidopropyl Betaine utilisé à 1% dans notre formulation c'est un tensioactif amphotère
- **Sel pur (NaCl)** : utilisé à 0,5 % dans notre formulation.

4.1.3. Appareillages

Tableau 4.1. Appareillages et verreries utilisés.

Appareil	Centrifugeuse	Etuve	Ultra turrax	pH mètre
Photo				
Type et emploi	Type : Hettich EBA 20 Emploi : Centrifugation des préparations	Type : Memmert Emploi : suivi du vieillissement dans le temps du shampooing	Type : IKA T18 Digitale Emploi : Homogénéisation des émulsions	Type : Hanna HI 2210 Emploi : Mesure du PH De la formulation
Appareil	Agitateur à hélice	Balance	Tubes hermétiquement fermés	Microscope optique
Photo				
Type et emploi	Type : RZR 2021 Heidolph Emploi : Agitation de la formulation après ajout du TA avec une vitesse de 1080 T/min	Type : Denver instruments Emploi : Pesée des phases aqueuse et huileuse et des tensioactifs	Type : Pyrex Emploi : Stockage des émulsions pour étude de stabilité avec la technique de photodensitométrie	Type : PHYWE 6812543 Emploi : Observation des émulsions

4.1.4. Les Différents tests sur la formulation de shampooing

- **Test pH** : La valeur du pH a été déterminée à l'aide d'un pH mètre.
- **Centrifugation** : Les essais de résistance à la centrifugation ont été faits dans des tubes à essai, sur une Centrifugeuse, avec une vitesse de 500 tr/min. Le temps de centrifugation est de 15 minutes.
- **Test microscopique** : Cet examen s'effectue en plaçant une goutte d'émulsion entre lame et lamelle, on peut donc à l'état microscopique évaluer la dispersion des gouttelettes dans la phase continue, et voir la stabilité de l'émulsion sachant que ce type de système dépend de la préparation et essentiellement de la dispersion et l'aspect des globules dans la phase continue
- **Test de stabilité par rapport à la température et la lumière** :

On divise notre formulation dans 3 tubes à essais :

- **Tube 1** : placé à l'abri de la lumière pendant trois semaines
- **Tube 2** : Placé à côté d'une source lumineuse (fenêtre) pendant trois semaines
- **Tube 3** : Placé dans l'étuve à 40 °C pendant trois semaines

4.1.5. Formulation des émulsions

Pour tous les échantillons étudiés des conditions d'émulsification standard ont été établies : des mélanges à 5% massique d'huile, en faisant varier la quantité de tensioactif de 1% à 2% massique ont été préparés. Nous avons préparé 5g pour chaque émulsion étudiée.

Variations de la distribution isomérique des sulfonates

On prépare 9 tubes avec 3 différents tensioactifs et 3 différentes huiles :

<ul style="list-style-type: none"> - Hostapur 60..... 0,083 g - Huile de soja 0,25 g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 1
<ul style="list-style-type: none"> - Hostapur 60..... 0,083 g - Huile d'amande douce..... 0,25 g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 2
<ul style="list-style-type: none"> - Hostapur 60..... 0,083 g - Ether de dicapryle..... 0,25 g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 3
<ul style="list-style-type: none"> - C₁₂H₂₅SO₃Na (phase pure)..... 0,083 g - Huile de soja..... 0,25g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 4

{	- C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure).....	0,083g	}	Tube 5
	- Huile d'amande douce.....	0,25g		
	- Eau distillée.....	4,65 g		

{	- C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure).....	0,083g	}	Tube 6
	- Ether de dicapryle.....	0,25g		
	- Eau distillée.....	4,65 g		

{	- C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na 50%(solvant).....	0,083 g	}	Tube 7
	- Huile de soja.....	0,25g		
	- Eau distillée.....	4,65 g		

{	- C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na 50%(solvant).....	0,083g	}	Tube 8
	- Huile d'amande douce.....	0,25g		
	- Eau distillée.....	4,65 g		

{	- C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ NA 50%(solvant)	0,083 g	}	Tube 9
	- Ether de dicapryle.....	0,25g		
	- Eau distillée.....	4,65 g		

Augmentation de la masse du tensioactif

{	- Hostapur 60.....	0,166 g	}	Tube 1
	- Huile de soja.....	0,25 g		
	- Eau distillée.....	4,75 g		

{	- Hostapur 60.....	0,166 g	}	Tube 2
	- Huile d'amande douce.....	0,25 g		
	- Eau distillée.....	4,75 g		

{	- Hostapur 60.....	0,166 g	}	Tube 3
	- Ether de dicapryle.....	0,25 g		
	- Eau distillée.....	4,75 g		

{	- C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure).....	0,166 g	}	Tube 4
	- Huile de soja.....	0,25g		
	- Eau distillée.....	4,75 g		

{	- C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na (phase pure).....	0,166 g	}	Tube 5
	- Huile d'amande douce.....	0,25g		
	- Eau distillée.....	4,75 g		

<ul style="list-style-type: none"> - C₁₂H₂₅SO₃Na (phase pure)..... 0,166 g - Ether de dicapryle..... 0,25g - Eau distillée..... 4,75 g 	}	Tube 6
<ul style="list-style-type: none"> - C₁₂H₂₅SO₃Na 50%(solvant)..... 0,166 g - Huile de soja..... 0,25g - Eau distillée..... 4,75 g 	}	Tube 7
<ul style="list-style-type: none"> - C₁₂H₂₅SO₃Na 50%(solvant)..... 0,166 g - Huile d'amande douce..... 0,25g - Eau distillée..... 4,75 g 	}	Tube 8
<ul style="list-style-type: none"> - C₁₂H₂₅SO₃Na 50%(solvant)..... 0,166 g - Ether de dicapryle..... 0,25g - Eau distillée..... 4,75 g 	}	Tube 9

Effet de la longueur de chaîne du tensioactif

<ul style="list-style-type: none"> - 1-C₁₂H₂₅SO₃Na..... 0,1 g - Huile de soja..... 0,25g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 1
<ul style="list-style-type: none"> - 1-C₁₂H₂₅SO₃Na..... 0,1 g - Huile d'amande douce..... 0,25g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 2
<ul style="list-style-type: none"> - 1-C₁₂H₂₅SO₃Na..... 0,1 g - Ether de dicapryle..... 0,25g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 3
<ul style="list-style-type: none"> - 1- C₁₄H₂₉SO₃Na..... 0,1 g - Huile de soja..... 0,25g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 4
<ul style="list-style-type: none"> - 1-C₁₄H₂₉SO₃Na..... 0,1 g - Huile d'amande douce..... 0,25g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 5
<ul style="list-style-type: none"> - 1-C₁₄H₂₉SO₃Na..... 0,1 g - Ether de dicapryle..... 0,25g - Eau distillée..... 4,65 g 	}	Tube 6

{	-	1-C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na.....	0,1 g	}	Tube 7
	-	Huile de soja.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

{	-	1-C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na.....	0,1 g	}	Tube 8
	-	Huile d'amande douce.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

{	-	1-C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ Na.....	0,1 g	}	Tube 9
	-	Ether de dicapryle.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

Variation de l'huile utilisée pour le même tensioactif

{	-	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S (SDS).....	0,083 g	}	Tube 1
	-	Huile de soja.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

{	-	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S (SDS).....	0,083 g	}	Tube 2
	-	Huile d'amande douce.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

{	-	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S (SDS).....	0,083 g	}	Tube 3
	-	Ether de dicapryle.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

Variation de l'huile avec l'octadecane sulfonates

{	-	1-C ₁₈ H ₃₇ SO ₃ Na.....	0,05 g	}	Tube 1
	-	Huile de soja.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

{	-	1-C ₁₈ H ₃₇ SO ₃ Na.....	0,05 g	}	Tube 2
	-	Huile d'amande douce.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

{	-	1-C ₁₈ H ₃₇ SO ₃ Na.....	0,05 g	}	Tube 3
	-	Ether de dicapryle.....	0,25g		
	-	Eau distillée.....	4,65 g		

4.2. Méthodes

4.2.1. Préparation des mélanges

Les solutions de tensioactifs sont introduites dans les différentes huiles, sous agitation mécanique jusqu'à solubilisation.

Exemple d'une préparation figure 4.1 :



Figure 4.1. Emulsions après Homogénéisation

4.2.2. Émulsification et homogénéisation

Les émulsions sont habituellement obtenues en appliquant une énergie mécanique. Dans notre cas nous avons utilisé l'Ultra-Turrax à une vitesse de 11500 tr/min sous une durée d'agitation de 2 minutes.

- Principe d'homogénéisation :

Un système de rotor/stator est utilisé pour l'homogénéisation et la dispersion de nos mélanges. Le rotor crée un mouvement axial qui aspire le mélange de liquides ou la suspension dans l'espace réduit compris entre le rotor et le stator. Par les fentes situées sur le stator, le mélange dans un mouvement radial va être soumis à des forces très importantes de cisaillement et de poussée qui vont assurer la dispersion et l'homogénéisation de la solution.

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

4.3. Méthode de la photodensitométrie [28]

Le dispositif utilisé est représenté dans la figure 4.2. Les dispersions étudiées sont placées dans des tubes de verre, fixés sur la vitre d'un scanner à plat maintenu en position verticale. Ce sont des tubes à essai hermétiquement bouchés. Ils sont placés verticalement l'un à côté de l'autre, et parallèlement à la lampe du scanner.



Figure 4.2. Technique de la Photodensitometrie

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. 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 ($t_0 - t$) 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.

A titre d'exemple, sur la figure 4.3, un tube analysé au cours du vieillissement est représenté et son profil photodensitométrique mesuré en émission avec le logiciel "Mesurim" (Figure 4.4)

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.

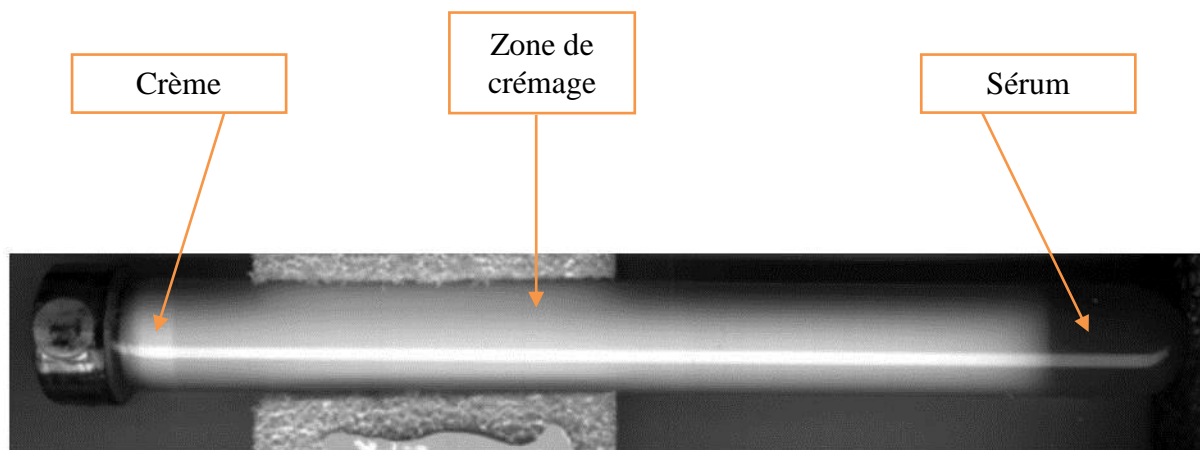


Figure 4.3. Emulsion à analyser

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.

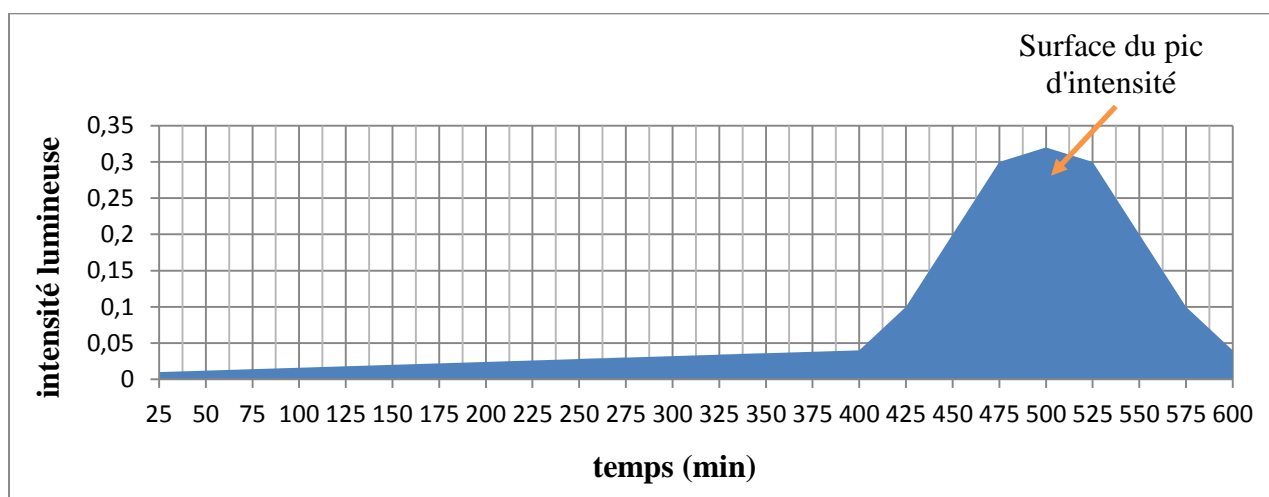


Figure 4.4. Cliché de l'échantillon analysé et profil photodensitométrique correspondant

Chapitre 5

Résultats et discussion

Comme nous l'avons vu au chapitre I, une étude approfondie menée au laboratoire a permis la mise au point d'un procédé qui permet d'aboutir à partir de n-paraffines à des composés à haute valeur ajoutée tels que les surfactants anioniques de type SAS [20,29].

Le procédé a été appliqué à une paraffine dont la longueur de chaîne permet d'obtenir des tensio-actifs avec des propriétés de surface intéressantes en l'occurrence le n-dodécane [30]. Sous différentes conditions opératoires utilisées, nous avons obtenu différents échantillons de SAS présentant des distributions isomériques différentes [29,30]. Le but de ce travail est en fait, la détermination de certains paramètres physico-chimiques de nos produits en vue de situer leurs performances. Le comportement micellaire de ces surfactants a été étudié et a montré une bonne activité de surface comparable à celles d'échantillons commerciaux surface [31,32].

Au cours de ce travail nous nous sommes donc plus particulièrement intéressé à l'évaluation du pouvoir émulsifiant des sulfonates synthétisés en fonction de la longueur de chaîne et de la distribution isomérique des échantillons et comparé leurs comportements à celui d'autres tensioactifs commerciaux de type sulfonates à savoir l'Hostapur 60, ainsi qu'un tensioactif de type sulfate le SDS largement utilisé dans la préparation de shampooings. 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 dont les viscosités sont respectivement 52 et 65 cP et une huile moins visqueuse utilisée comme émoullient l'éther de dicapryle (3 cP). Les performances d'émulsification des tensioactifs étudiés sont évaluées en préparant des émulsions constituées de tensioactif, d'eau distillée et d'huile. Pour tous les échantillons étudiés des conditions d'émulsification standard 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.

5.1. Influence de la distribution isomérique des sulfonates sur le pouvoir d'émulsification :

En faisant varier les conditions de réaction de chlorosulfonation du n-dodécane, nous obtenons des mélanges réactionnels présentant des compositions isomériques différentes en chlorures de dodécanesulfonyles, ces derniers ont subi une hydrolyse basique conduisant à différents échantillons de sulfonates.

Le comportement micellaire de ces échantillons en relation avec leur distribution isomérique a fait l'objet d'une étude [29,31] dont les résultats sont résumés dans le tableau

5.1. Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés aux performances de deux échantillons de dodécanesulfonates l'un obtenu par chlorosulfonation du n-dodécane en phase pure à un taux de conversion de 50% (composé 1- tableau 5.1) et l'autre en présence de solvant au même taux de conversion (composé 2- tableau 5.1).

Tableau 5.1. Propriétés et paramètres d'adsorption de tensioactifs anioniques à 45°C dans l'eau pure [29].

Composé	TC	CMC (mol/l)	γ_{CMC} (mN/m ²)	$\Gamma \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	A (Å ² /mol)	% R ₁ SO ₂ Cl	% R ₂ SO ₂ Cl
1	50%	$2,09 \cdot 10^{-2}$	33	3,04	54,61	20,06	80,94
2	50%	$2,33 \cdot 10^{-2}$	32	2,83	58,56	8,96	91,04
3		10^{-3}	28,5	2,49	66,67		
4		$1,4 \cdot 10^{-2}$	28,5	2,49	66,67		
5		$9,5 \cdot 10^{-3}$	35	4,10	40,49		
6		$1,49 \cdot 10^{-2}$	31	5,1	32,8		

Légende

TC : Taux de Conversion du n-dodécane lors de la chlorosulfonation

CMC : Concentration Micellaire Critique

A : Aire moléculaire

Γ : Concentration superficielle

γ : Tension superficielle

R₁SO₂Cl : Isomères primaires

R₂SO₂Cl : Isomères secondaires

Composé 1 : Dodécanesulfonate synthétisé en phase pure

Composé 2 : Dodécanesulfonate synthétisé en présence de solvant

Composé 3 : Hostapur 60

Composé 4 : Hostapur 60 [13]

Composé 5 : 1- C₁₂H₂₅SO₃Na

Composé 6 : Dodécanesulfonate symétrique C₁₂₋₆ [33]

Nous avons suivi la stabilité des émulsions obtenues avec les composés 1 et 2 vis-à-vis des trois huiles à savoir l'huile de soja, d'amande douce et de l'ether de dicapryle (figure 5.1).

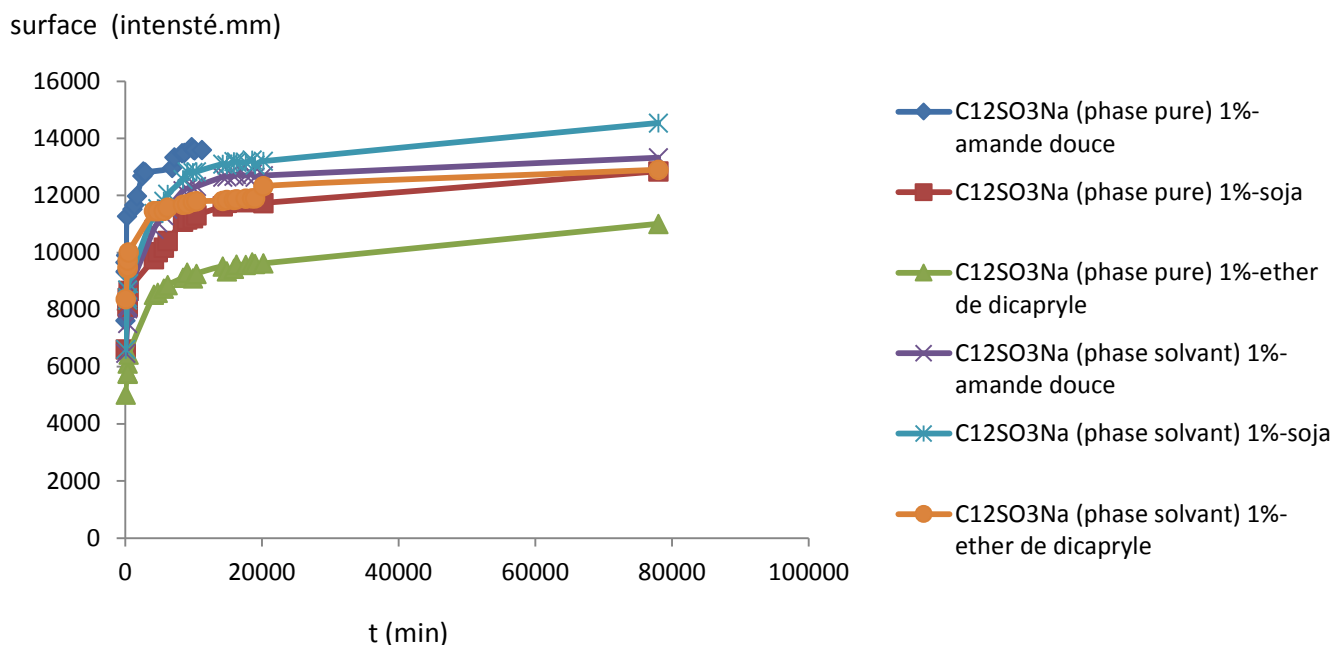


Figure 5.1. Etude de la stabilité des émulsions « dodécanesulfonates 1%-huile »

Pour les deux composés (1 et 2) nous constatons un meilleur pouvoir émulsifiant vis-à-vis de l'ether de dicapryle par rapport aux deux autres huiles.

La comparaison du vieillissement des émulsions (figure 5.1) montre une évolution identique du profil photodensitométrique pour la majorité des échantillons en début d'étude. On observe alors une déstabilisation plus prononcée pour certains échantillons au cours du temps notamment pour ceux obtenus avec le dodécanesulfonate (phase solvant) (composé 2) vis-à-vis des trois huiles.

En effet, nous observons une stabilité (graphe 5.1) des émulsions formulées avec le composé 1 vis-à-vis de l'ether de dicapryle et soja. Cette stabilité est meilleure que celle obtenue pour les émulsions avec le composé 2 excepté pour la formulation avec le composé 1 vis-à-vis de l'huile d'amande douce qui connaît une rapide déstabilisation.

Toutefois nous avons constaté que les formulations les plus stables à 1% se déstabilisent au-delà d'une semaine. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence de la concentration sur la stabilité des émulsions formées.

5.2. Influence de la concentration du tensioactif sur la stabilité des émulsions

Le fait de varier la quantité de tensioactif permet de déterminer la concentration minimale en matière active qui donnerait des émulsions stables. Nous avons donc étudié la stabilité des mêmes systèmes que précédemment à savoir les formulations avec les composés 1 et 2 en augmentant la concentration du tensioactif à 2% (figures 5.2 et 5.3).

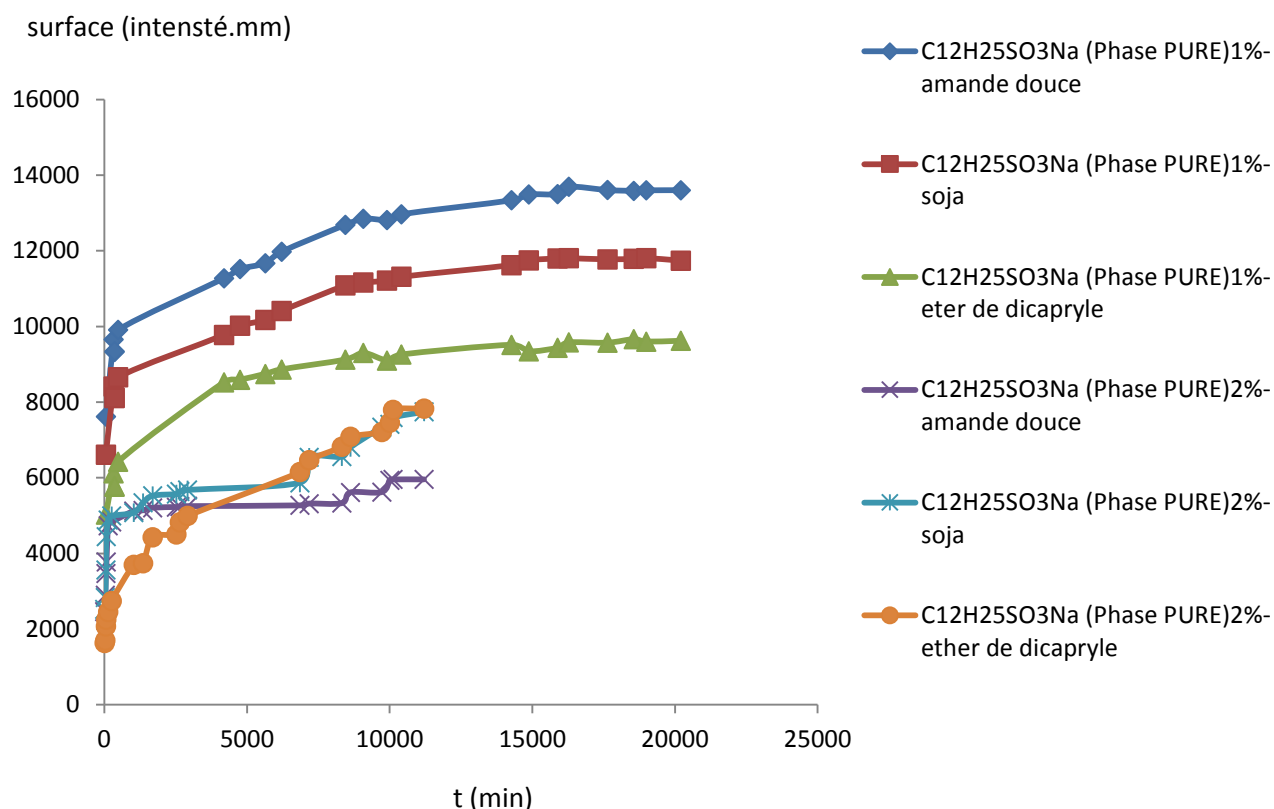


Figure 5.2. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité des émulsions du dodécanesulfonate (phase pure)

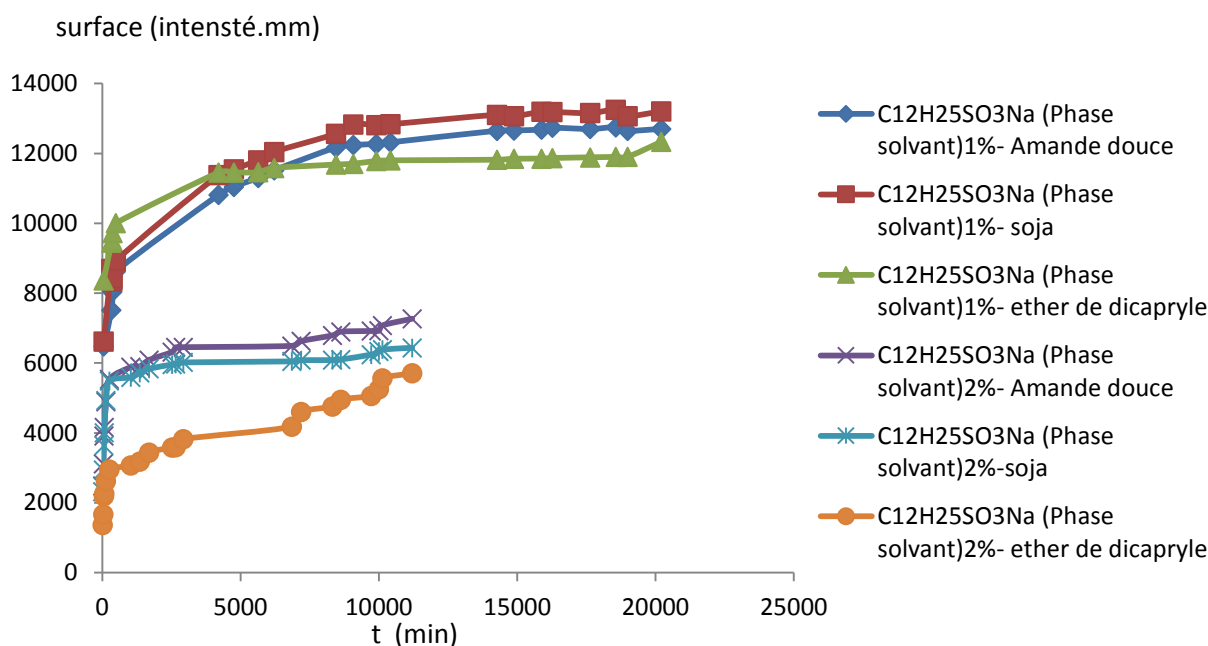


Figure 5.3. Effet de la concentration du tensioactif sur la stabilité des émulsions du dodécanesulfonate (phase solvant)

Il en ressort de cette étude que l'augmentation de la concentration du tensioactif de 1 à 2% apporte une meilleure stabilité aux émulsions formulées aussi bien avec le dodécanesulfonate (phase pure) qu'avec le dodécanesulfonate (phase solvant) et ceci vis-à-vis des trois huiles. Les formulations avec l'ether de dicapryle étant les plus stables comme dans le cas de 1% de concentration en tensioactif.

5.3. Etude comparative du pouvoir émulsifiant des sulfonates de synthèse et de produits commerciaux

Afin de situer les performances de nos tensioactifs en tant qu'agents émulsifiants nous les avons comparés à d'autres tensioactifs commerciaux à savoir l'Hostapur 60 (sulfonate obtenu par sulfoxydation commercialisé par la société clariant) et le dodecylsulphate de sodium SDS tensioactif anionique de même longueur de chaîne utilisé dans la fabrication de shampoing (figure 5.4). La concentration en tensioactif étant fixée à 1%. Les résultats obtenus sont reportés dans la figure 5.4.

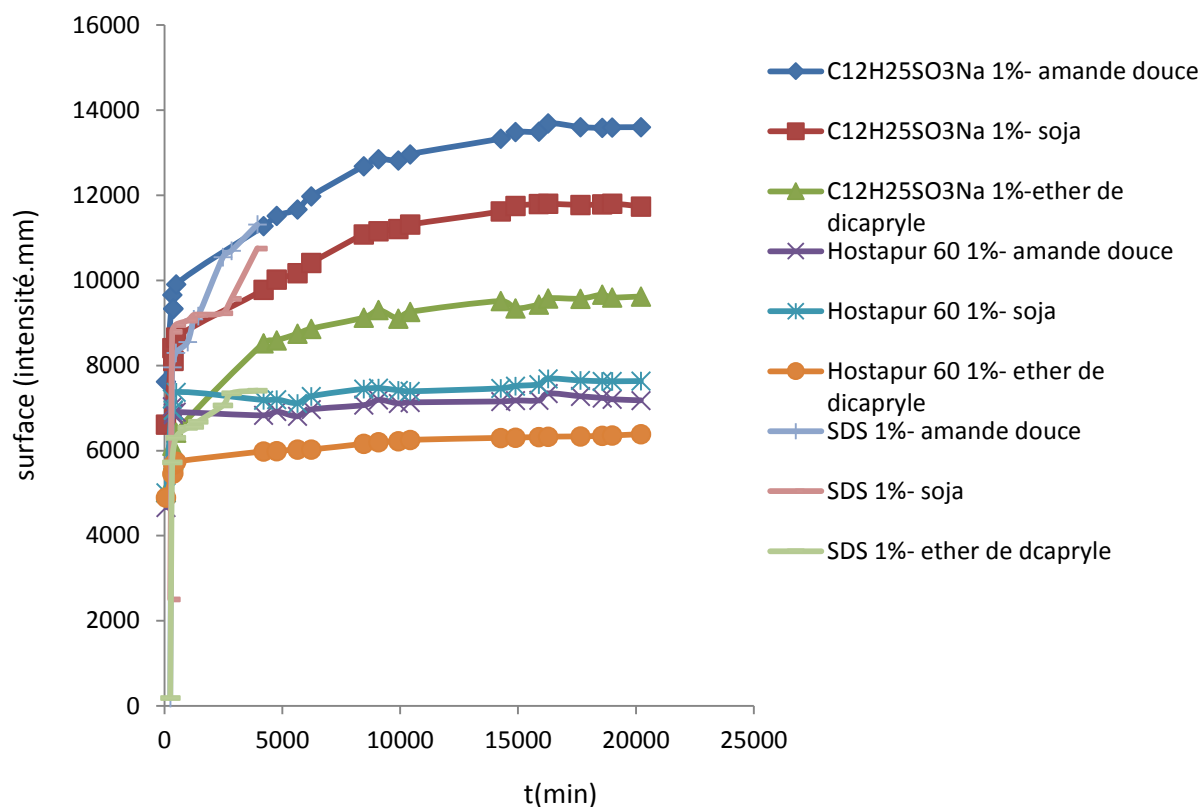


Figure 5.4. Etude comparative du pouvoir émulsifiant des sulfonates de synthèse et de produits commerciaux

Nous constatons que le SDS donnent des émulsions qui se déstabilisent au bout de quelques heures seulement (figure 5.4), contrairement aux formulations avec le dodécanesulfonate de synthèse.

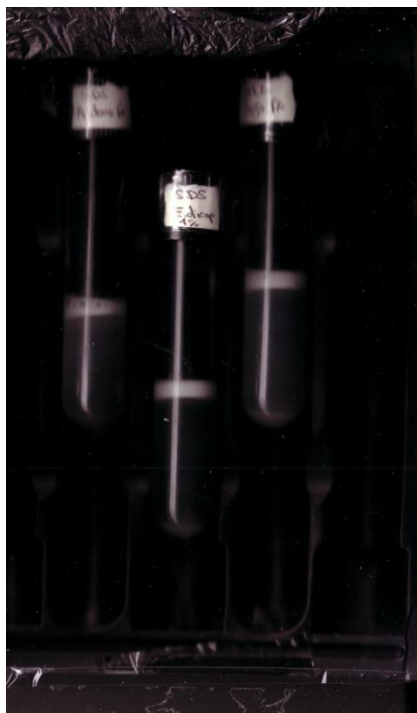


Figure 5.5. Emulsions avec le SDS au bout de 6 heures

Nous constatons toutefois que l'Hostapur 60 donne des émulsions beaucoup plus stables que le dodécanesulfonate (phase pure) ceci serait probablement dû 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 la littérature [1].

5.4. Influence de la longueur de la chaîne hydrophobe sur la stabilité des émulsions :

Vu les résultats obtenus avec l'Hostapur 60, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la longueur de chaîne sur le pouvoir émulsifiant d'alcanesulfonates. Nous avons donc formulé des émulsions avec des tensioactifs primaires d'alcanesulfonates de sodium dont la longueur de chaîne varie de C_{12} à C_{18} vis-à-vis des trois huiles (figures 5.6, 5.7 et 5.8).

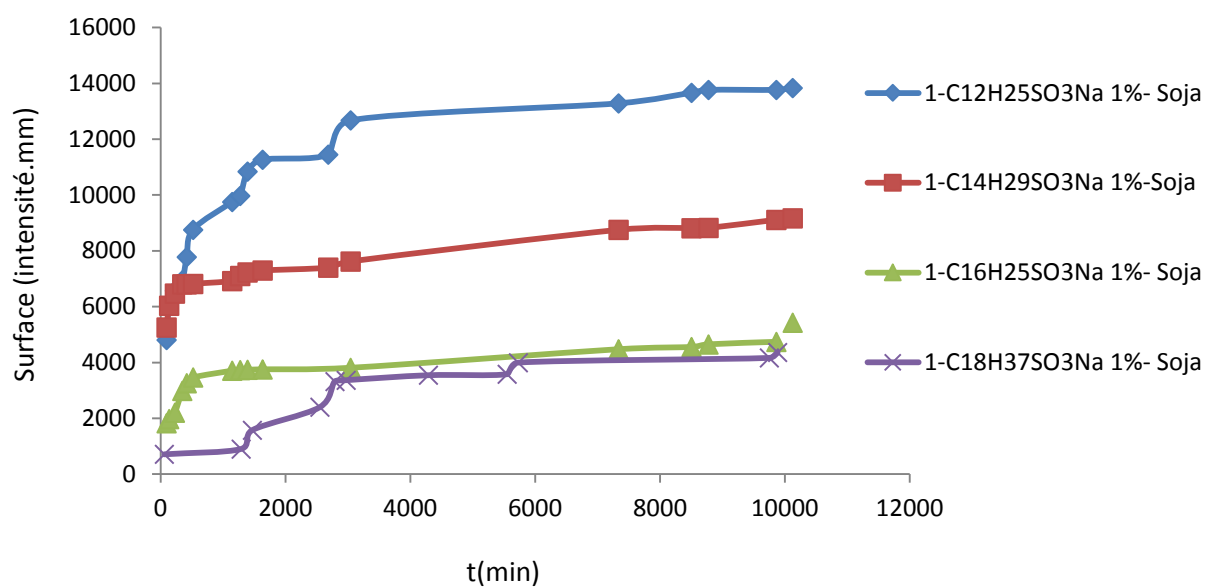


Figure 5.6. Etude de la stabilité d'alcanesulfonates primaires-huile de soja

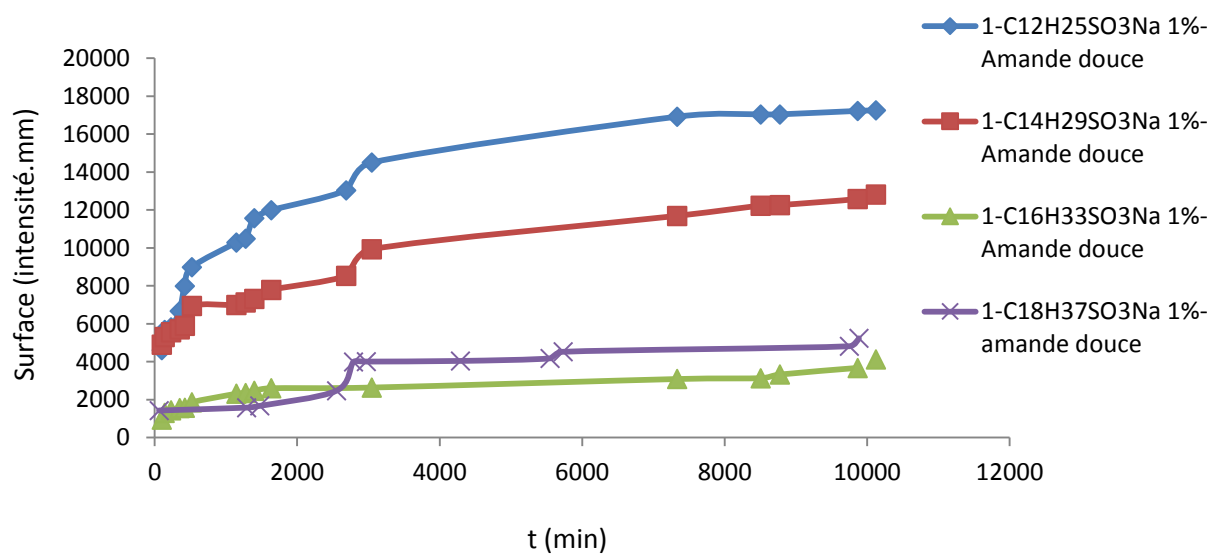


Figure 5.7. Etude de la stabilité d'alcanesulfonates primaires-huile d'amande douce

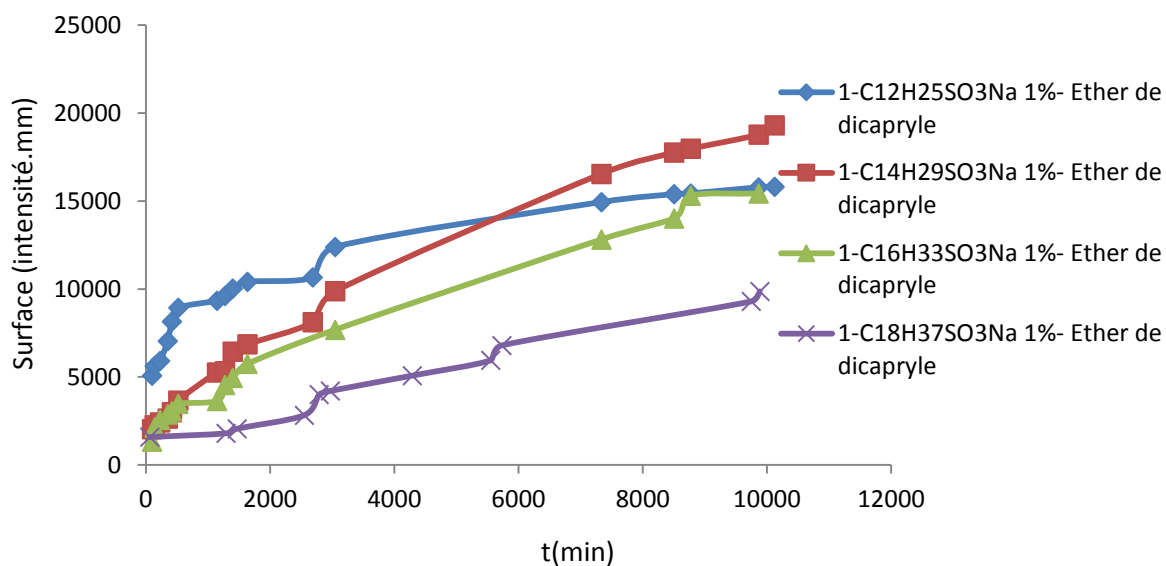


Figure 5.8. Etude de la stabilité d'alcanesulfonates primaires-Ether de dicapryle

Il ressort de cette étude que l'allongement de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif sous les mêmes conditions augmente le pouvoir d'émulsification. En effet les émulsions les plus stables sont obtenues à partir des alcanesulfonates en C16 et ceci pour les trois huiles étudiées, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [1,4]. Il est à noter que les émulsions avec le sulfonate en C18 sont restées stable au-delà d'un mois d'observation (figure 5.9).



Figure 5.9. Emulsions 1-C18H37SO3Na- Huile (Ether de dicapryle, soja, amande douce) après 1 mois de vieillissement

Comme les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'octadécane sulfonate primaire, nous avons voulu le tester en tant qu'agent émulsifiant dans une formulation de shampooing.

5.5. Etude de l'effet de l'octadécane sulfonate dans une formule de shampooing

Nous avons donc appliqué l'octadécane sulfonate primaire dans une formulation de shampooing selon le mode opératoire décrit dans le chapitre précédent. Nous avons obtenu une formulation d'aspect homogène qui montre que le tensioactif s'est assez bien intégré dans la formulation ce qui est confirmé par l'observation au microscope optique (figure 5.10)



Figure 5.10. Aspect microscopique de la formulation de shampooing

Afin de déterminer la stabilité de la formulation nous avons dans un premier temps effectué certains tests immédiats à savoir le test de centrifugation pendant 15 minutes à 4000 tr/min auquel la formulation a bien résisté, ce qui représente un critère de stabilité [27].

Nous avons également mesuré le pH de la formulation qui s'est révélé égal à 6 ce qui est conforme aux formulations de shampooings.

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 5.11) puisque nous ne constatons aucune déstabilisation notable.

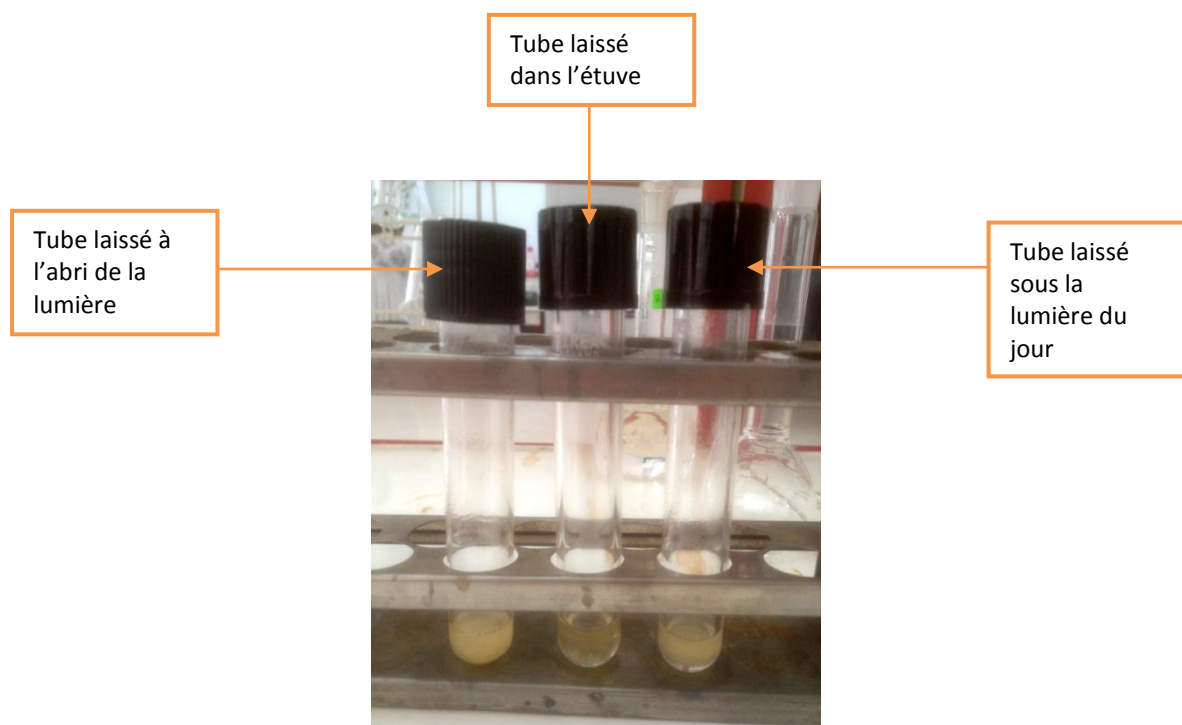


Figure 5.11. Echantillons de formulation après 1 mois de vieillissement

Au vu de ces résultats, il nous paraît intéressant de synthétiser des SAS avec des longueurs de chaîne plus importantes afin de les tester dans d'autres formulations. Ce travail fera l'objet de travaux ultérieurs.

Conclusion générale

Les tensioactifs anioniques sont d'une grande utilité dans divers domaines, et en particulier dans le secteur industriel. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude d'un type de ces tensioactifs, les alcansesulfonates secondaires (SAS) obtenus par un procédé simple et efficace : la photosulfochloration par SO_2Cl_2 .

Les objectifs de ce travail sont l'étude d'une propriété physico-chimique de dodécanesulfonates de sodium, dans le souci d'une éventuelle application notamment en cosmétique. Afin de situer les performances de nos sulfonates, une étude comparative avec des échantillons commerciaux a été effectuée.

Des dodécanesulfonates de sodium ont été synthétisés [29]. En appliquant diverses conditions de chlorosulfonation, des mélanges réactionnels comprenant des composés chlorés et chlorosulfonés et présentant des distributions isomériques différentes ont été obtenus.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de cette distribution sur le pouvoir émulsifiant, pour deux échantillons des sulfonates correspondants.

L'analyse photodensitométrique des émulsions H/E préparées en utilisant trois sortes d'huile, l'huile de soja, l'huile d'amande douce et l'éther de dicapryle a montré que, les deux échantillons de sulfonates forment des émulsions plus stables avec l'éther de dicapryle dans des conditions fixées et que l'échantillon plus riche en isomères primaires formait des émulsions plus stables que celles obtenues avec l'échantillon riche en isomères secondaires et ceci avec les trois huiles.

L'augmentation de la concentration du tensioactif à 2% dans les formulations a permis de mieux stabiliser les émulsions formées. Toutefois cette stabilité n'excède pas une semaine.

L'étude comparative avec des tensioactifs commerciaux à savoir l'Hostapur 60 et le dodécylsulfate de sodium (utilisé comme tensioactif anionique de référence et largement utilisé dans la préparation de shampooings) a révélé que nos échantillons présentaient un meilleur pouvoir émulsifiant vis-à-vis des trois huiles par rapport au SDS. Cependant, l'hostapur 60 s'est avéré être un meilleur émulsifiant, ce qui est en accord avec la littérature vu que l'Hostapur 60 est un mélange de plus grandes longueurs de chaînes (variant entre C_{13} et C_{18}). Au vu de ce résultat, une étude de l'influence de la longueur de la chaîne hydrophobe sur la stabilité des émulsions a été réalisée avec des sulfonates primaires dont la chaîne hydrophobe varie de C_{12} à C_{18} . Cette étude a montré que le pouvoir émulsifiant augmentait avec le nombre de carbone quelque soit l'huile utilisée. Les émulsions sont plus stables pour les tensioactifs possédant entre 16 à 18 atomes de carbone.

Comme nous sommes intéressés par l'application de nos sulfonates dans le domaine cosmétique, nous avons intégré le tensioactif anionique qui a donné les émulsions les plus

stables à savoir l'octadécane sulfonate dans une formulation de shampooing. La formulation obtenue a bien évolué dans le temps et ne montre pas à l'issue de notre étude une déstabilisation notable.

Au vu de ces résultats, il semblerait intéressant de considérer des tensioactifs à chaînes plus longues et d'améliorer certaines propriétés physicochimiques par des mélanges avec d'autres tensioactifs (possibilités de synergie).

Références bibliographiques

1. Rosen M., Rosen M. et Kunjappu J. T., *Surfactants, and Interfacial Phenomena*, Wiley, (2004).
2. Noiret N., Benvegnu T. et Plusquellec D, Tensioactifs à base de substances renouvelables, *Actualité Chimique*, 12(261) :70-75, (2002).
2. Samdani G., Shanley A., *Chemical Engineering*, 38, (1991).
3. Drew Myers, *Surfactant science and technology*, 2nd edition, VCH publishers Inc., (1992).
4. Brian J., « Phénomène d'interface, agent de surface », Publication de l'IFP, (1989).
5. Tadros T. F., *Applied Surfactants*. Weinheim: WILEY-VCH Verla GmbH & Co. KGaA, (2005).
6. Winsor P., *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth (2002).
7. Shubert K., Strey R, et Kahlwert M, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 84, 103 (1991).
8. Schwartz A.M., J.W. Perry, *Surface Active Agents and Detergents*, Knieger R.E. publishing company, New York, (1977).
9. Mittal K.L., *Micellization, solubilization and microemulsion*, vol.2, Plenum Press Ed., (1998).
10. Griffin W.C., *Classification of Surface-Active Agents by HLB*, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1, 16, (1949).
11. Perez M., Applications Pharmaceutiques et Cosmétiques des Surfactifs, CAHIER FIRP N°F372-A, Universidad de Los Andes, (1991).
12. Quack J.M., et Trautmann M., *Tenside Detergents*, 6, 284, (1985).
13. Delmas A., *La Recherche* 250, 24, 25, (1993).
14. Gilbert P., Pettigrew R., *Int. Journal of Cosmetic Science*, 6, 158, (1984).
15. Vaution C., *Labo. Pharma. Probl. Techn*, 31, 544, (1983).
16. ASAP, « Syndicat national de fabricants d'agents de surface et de produits auxiliaires industriels », 1990.
17. Asinger F., « Paraffin's Chemistry and Technology », Pergamon Press Edition, (1968).
18. Tazerouti A., « Thèse de Doctorat d'Etat », U.S.T.H.B., (1994).
19. Azira H., « Thèse de magistère », U.S.T.H.B., 1997.
20. Quack J.M. and Trautmann M., *Annali di Chimica*, 77, 262, (1987).

21. Pierrat N., « Préparation d'émulsions par inversion de phase induite par agitation », Thèse de doctorat d'état en pharmacie, Université Henri Poincaré Nancy 1, France, (2010).
22. Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garcia-Celma M.J., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 10, 110, (2005).
23. Brochette P., « Emulsification : Elaboration et étude des émulsions », *Technique de l'Ingénieur, Traité génie des procédés*, 21,18, (1999).
24. Doumeix O., « Les émulsions », *Opérations unitaires en génie biologique Scéren CNDP-CRDP*, 2001.
25. Denine R., *Cours de Pharmacie Galénique*, Office des Publications Universitaires, octobre 2008.
26. Cabane B., « Formulation des émulsions », *Technique de l'ingénieur*, J2, 185, (2003).
27. Horozov T.S., et Binks B.P, *Langmuir*, 20, 9007, (2004).
28. Azira H., « Thèse de Doctorat », U.S.T.H.B., 2007.
29. Azira H., Assassi, et Tazerouti A., *Journal of surfactants and detergents*, 6, 1, (2003).
30. Azira H., et Tazerouti A., *J. Surf. Det.*, 10, 185, (2007).
31. Azira H., Tazerouti A., Canselier J.P., *J. Surf. Det.*, 11, 279, (2008).
32. Möhle L., Optiz L.S., Ohlerich D.U., *Tenside Surf. Det.*, 30, 104, (1993).