

République Algérienne Démocratique et Populaire
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique*



Université du 20 août 1955 - Skikda

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Polycopié de cours

Physico-chimie des Tensio-actifs

Destiné aux étudiants de Master 1 Chimie organique

Dr. Abdelghani MAHMOUDI

Année Universitaire : 2019/2020

قال الله تعالى :

قُلْ إِنَّ صَلَاتِي وَنُسُكِي وَمَحْيَايَ وَمَمَاتِي لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

لَا شَرِيكَ لَهُ، وَبِذَلِكَ أُمِرْتُ وَأَنَا أَوَّلُ الْمُسْلِمِينَ

سورة الأنعام

AVANT-PROPOS

Ce polycopié est le support écrit du cours « Physico-chimie des tensio-actifs » pour le niveau de Master I Chimie organique. Il peut également servir aux étudiants de licence en chimie ou en biologie, et à ceux de Master Génie pétrochimique. Il est le résultat des enseignements que j'ai effectué au département de Chimie de l'université de Skikda depuis 2013.

Les cours sont élaborés et présentés de façon simplifiée, afin d'assurer à l'étudiant l'essentiel des connaissances sur la physico-chimie de tensio-actif. Ils tracent les grandes lignes menant aux concepts fondamentaux des phénomènes de surface, pour vocation d'initier les étudiants aux notions de base de la tensio-activité. Par ailleurs, pour garder un caractère purement pédagogique, ces notes de cours sont strictement conformes au programme officiel 2016-2017.

Le polycopié est composé de quatre chapitres dont l'ensemble de ces chapitres se veut représenter un bagage scientifique important disposé aux étudiants de Master en Chimie organique. Il est également destiné à offrir des connaissances et inspirer toute personne qui souhaite en savoir plus sur les tensio-actifs.

Le premier chapitre de ce travail est un aperçu sur les notions fondamentales de tensio-activité et ces méthodes de mesure, suivi par un rappel sur les aspects thermodynamiques aux différentes surfaces et interfaces. Le deuxième chapitre traite de tout ce qui concerne les propriétés des solutions tensio-actives et la relation entre l'HLB et le pouvoir tensio-actif prédominant.

Ensuite, le troisième chapitre portant sur une notion de milieu colloïdal, les interactions inter particulaires et la compétition agrégation/stabilisation des colloïdes. Pour conclure, le dernier chapitre est consacré à la synthèse et les propriétés physico-chimiques des tensio-actifs, ainsi les applications aux émulsions. Toutefois, chaque chapitre est suivi d'une série d'exercices à résoudre afin de tester et de consolider sa compréhension.

TABLE DES MATIERES

Avant-propos

Listes des figures et tableaux

Chapitre I

Généralité sur la tensio-activité

I.1	Notion de tensio-activité et méthodes de mesure.....	3
I.2	Aspects thermodynamiques aux différentes surfaces et interfaces.....	18

Chapitre II

Propriétés des tensio-actifs

II.1	Propriétés des solutions tensio-actives.....	28
II.2	Relation entre HLB et pouvoir tensio-actif prédominant.....	35

Chapitre III

Milieu colloïdal

III.1	Notion de milieu colloïdal.....	48
III.2	Interactions inter particulières.....	54
III.3	Compétition agrégation/stabilisation des colloïdes.....	61

Chapitre IV

Synthèse et applications des tensio-actifs

IV.1	Tensio-actifs: Synthèse et propriétés physico-chimiques.....	72
	- Anioniques.....	74
	- Cationiques.....	74
	- Non ioniques.....	76
	- Amphotères.....	77
IV.2	Applications aux émulsions.....	80
	Références bibliographiques	99

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I-1.	Représentation schématique d'un tensioactif conventionnel...	3
Figure I-2.	Tensioactif anionique : Dodécyl benzène sulfonate de sodium.	5
Figure I-3.	Tensioactif nonionique : Octyl phenol poly.....	5
Figure I-4.	Tensioactif cationique Chlorure de n.....	5
Figure I-5.	Tensioactif amphotère : Alkyl bétaine.	6
Figure I-6.	Différents types de tensioactifs.	6
Figure I-7.	Échelle de polymère.	7
Figure I-8.	Comportement des tensio-actifs à la surface d'eau.	8
Figure I-9.	Mécanisme de la détergence.	9
Figure I-10.	Marché européen des tensioactifs par secteur d'application en 2002.	10
Figure I-11.	Dispositif de la lame verticale immergée.	11
Figure I-12.	Phénomènes capillaires dans un tube.	12
Figure I-13.	Goutte en équilibre.	13
Figure I-14.	Montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte avant son détachement du tube.	15
Figure I-15.	Dispositif de l'anneau de Nouÿ.	16
Figure I-16.	Représentation de la mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante.	17
Figure I-17.	Molécules internes et les molécules superficielles.....	18
Figure I-18.	Diagramme représentatif de l'interface entre les deux phases.	21
Figure I-19.	Expérience de Dupré : film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile. (a) vue de face. (b) vue de profil.	21
Figure I-20.	Modélisation de l'interface.	22
Figure II-1.	Adsorption d'une molécule de tensioactif sur une surface solide.	29
Figure II-2.	Représentation du point de Krafft d'un tensioactif.....	30
Figure II-3.	Représentation du point de trouble d'un tensioactif.....	30
Figure II-4.	Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration.....	31
Figure II-5.	Variation de CMC du dodécylsulfate de sodium en fonction de la température.	32
Figure II-6.	Courbe $\gamma = f(\text{Log } C)$ d'un tensioactif dans l'eau obtenue par Tensiométrie.	33
Figure II-7.	Schéma de la fluctuation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif dans trois situations différentes A, B et C.	34
Figure II-8.	Schéma de la formation d'une mousse.	39
Figure II-9.	Schémas du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions.	39
Figure II-10.	Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E.	40
Figure II-11.	Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle.....	40
Figure II-12.	Encapsulation d'un substrat hydrophile.	41
Figure III-1.	Histogramme et courbe de distribution en taille d'une dispersion colloïdale.	51

Figure III-2.	Exemples de suspensions colloïdales et leurs gammes de taille caractéristiques.	52
Figure III-3.	Approches ascendante (nucléation et croissance) et descendante (comminution) pour la préparation de dispersions colloïdales.	53
Figure III-4.	Schéma des étapes de synthèse de particules colloïdales par voie ascendante.	53
Figure III-5.	Schéma de particules à une interface eau/milieu non polaire..	54
Figure III-6.	Distribution schématique des ions aux abords d'une surface chargée.	56
Figure III-7.	Représentation schématique de la double couche avec le profile des densités.	57
Figure III-8.	Schéma de la stabilisation stérique.	57
Figure III-9.	Interactions capillaires entre particules sur une interface.....	58
Figure III-10.	Schéma décrivant le mouvement Brownien d'une particule...	60
Figure III-11.	Représentation schématique des systèmes moléculaires organisés.	62
Figure III-12.	Deux modèles de stabilisations des colloïdes: stérique et électrostatique.	63
Figure III-13.	Profil de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance.	65
Figure III-14.	Schéma de stabilisation stérique entre deux particules.....	66
Figure III-15.	Variation de l'énergie d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance.	67
Figure IV-1.	Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques.	72
Figure IV-2.	Synthèse de tensioactifs à partir des différents intermédiaires de l'oléochimie.	73
Figure IV-3.	Structure du dodécylsulfate de sodium.	74
Figure IV-4.	Synthèse du dodécylsulfate de sodium.	74
Figure IV-5.	Structure du chlorure de triéthylbenzylammonium.	75
Figure IV-6.	Synthèse du du chlorure de triéthylbenzylammonium.	75
Figure IV-7.	Mécanisme réactionnel de chlorométhylation.	75
Figure IV-8.	Mécanisme réactionnel de quaternisation.	76
Figure IV-9.	Structure du Sorbitan.....	76
Figure IV-10.	Synthèse d'un ester de sorbitan.	77
Figure IV-11.	Structure du dodécylbétaïne.	77
Figure IV-12.	Synthèse du dodécylbétaïne.	78
Figure IV-13.	Représentation schématique d'une émulsion.....	80
Figure IV-14.	Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion	82
Figure IV-15.	Schéma représentant les deux types d'émulsion simple.	82
Figure IV-16.	Deux types d'émulsions multiples.....	83
Figure IV-17.	Émulsion W/O/W observée au microscope optique.	84
Figure IV-18.	Schéma représentatif d'une bi-émulsion	84
Figure IV-19.	Différentes phases d'instabilités d'une émulsion.	86
Figure VI-20.	Représentation d'un diagramme de phase ternaire.	88
Figure IV-21.	Trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R.	89
Figure IV-22.	Diagramme de phase pseudo ternaire d'une microémulsion et représentation schématique des phases constituantes.	90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1.	Facteur de correction empirique f en fonction du rapport V/r^3	15
Tableau I-2.	Tension superficielle de différents liquides en contact avec l'air à une température donnée.	20
Tableau II-1.	Valeur de la HLB de quelques phases typiques d'huiles.	35
Tableau II-2.	Relation entre valeur HLB et domaine d'application d'un tensioactif.	42
Tableau III-1.	Différents types de dispersions colloïdales et quelques exemples.	49
Tableau III-2.	Morphologie des agrégats en fonction de la valeur du paramètre d'empilement des tensioactifs.	61
Tableau III-3.	Exemples de nombres d'agrégation micellaire de quelques tensioactifs.	63
Tableau III-4.	Comparaison des stabilisations électrostatiques et stériques...	68
Tableau IV-1.	Propriétés physico-chimiques des tensioactifs.....	79
Tableau IV-2.	Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions.....	81
Tableau IV-3.	Deux types d'émulsions simples.....	83

Chapitre I
Généralité sur la tensio-activité

Chapitre I

Généralité sur la tensio-activité

I.1 Notion de tensio-activité et méthodes de mesure	3
A- Notion de tensio-activité	
I.1.1 Introduction: Bref historique	3
I.1.2 Définition des tensio-actifs	3
I.1.3 Origines des tensio-actifs	4
a. Tensio-actifs d'origine naturelle	4
b. Tensio-actifs d'origine synthétique	4
I.1.4. Différentes classes de tensio-actifs	4
a. Tensio-actifs anioniques	4
b. Tensio-actifs non ioniques	5
c. Tensio-actifs cationiques	5
d. Tensio-actifs amphotères	6
I.1.5. Structure chimique des tensio-actifs	6
I.1.6. Comportement des produits tensio-actifs	8
I.1.7. Action des molécules tensio-actives	8
I.1.8. Domaines d'application et état du marché des tensio-actifs	9
B- Méthodes de mesure	
I.1.9 Méthodes de mesure de la tension superficielle	11
a. Méthodes statiques	11
a. 1 Méthode de la lame immergée de Wilhelmy	11
a. 2 Méthode du tube capillaire - Loi de Jurin	12
b. Méthodes dynamiques	13
b. 1. Méthode du stalagmomètre (Goutte pendante): Loi de Tate	13
b. 2. Méthode de l'anneau : tensiomètre de du Noüy	16
b. 3. Méthode de la goutte tournante	17
I.2 Aspects thermodynamiques aux différentes surfaces et interfaces	18
I.2.1 Notion de tension de surface	18
a. Définition de la tension superficielle	18
b. Phénomène de surface	18
b.1 Considération physique	18
b.2 Considération énergétique	19
I.2.2 Equation de Gibbs et excès de surface	20
I.2.3 Tension interfaciale : Expérience de Dupré	21
I.2.4 Adsorption d'un tensio-actif à la surface d'un liquide	22
I.2.5 Thermodynamique de la formation de micelles	23
I.3 Exercices d'application	25

I.1 Notion de tensio-activité et méthodes de mesure

A- Notion de tensio-activité

I.1.1 Introduction : Bref historique

Le premier tensio-actif connu est le savon qui existe depuis longtemps. Il tire d'ailleurs son nom du premier centre européen de cette fabrication: Savona en Italie du Nord. Le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé sur une tablette d'argile sumérienne (2500 avant J.C.) [1].

Le développement des tensio-actifs est notamment lié aux travaux de N. Leblanc (1742-1806) qui découvre en 1790 un procédé de préparation du carbonate de sodium et de E. Chevreul (1786-1889) qui analyse les corps gras et isole les acides correspondants [2]. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, dérivé du naphthalène, du propane -2-ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne [1]. En 1946, apparut une nouvelle matière première, l'alkyl benzènesulfonât de sodium (ABS), qui devint le tensio-actif de synthèse le plus célèbre après le savon.

Le développement de nouveaux agents tensio-actifs est parallèle à la croissance de la pétrochimie et à la découverte des fibres synthétiques. Le savon se voit remplacé par des tensio-actifs de synthèse dans les formulations détergentes à partir des années 50. Les deux leaders mondiaux sont alors Henkel (Allemagne) et Procter & Gamble (États-Unis) [2].

I.1.2 Définition des tensio-actifs

Les tensio-actifs ou « surfactants » sont des agents de surface amphiphiles capables de réduire la tension interfaciale de mélanges (ex, huile et eau) en s'adsorbant aux interfaces [3]. Le mot « amphiphile » (amphi : les 2, philos : aimant) est utilisé pour désigner une molécule qui possède des affinités pour deux milieux incompatibles [4].

Les tensio-actifs sont des molécules organiques naturelles ou synthétiques, constituées de deux parties d'affinité opposée (Figure I-1):

- une partie apolaire lipophile, le plus souvent hydrocarbonée, est désignée par le terme de « queue hydrophobe ».
- une partie hydrophile qui comporte généralement des hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre, l'azote ou encore le phosphore, est aussi appelée « tête polaire », présentant une forte affinité pour les solvants polaires comme l'eau [5,6].

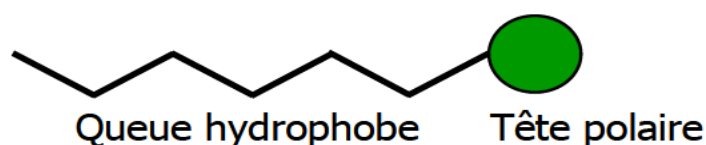


Figure I-1. Représentation schématique d'un tensio-actif conventionnel.

I.1.3 Origines des tensio-actifs

a. Tensio-actifs d'origine naturelle

Le savon, le premier tensio-actif, constitué par des chaînes grasses d'origine naturelle était déjà fabriqué par mélange des corps gras avec des cendres alcalines, sa constitution a été définie par les travaux de chevreuil [2].

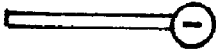
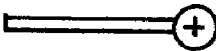

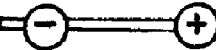
Les corps gras naturels (végétale ou animale) représentent une base importante de la chimie des tensio-actifs. Ces produits ont une longueur de chaîne linéaire variant de 8 à 22 atomes de carbone. En plus de ces chaînes saturées, il existe des chaînes insaturées, spécialement en C18 (oléique, linoléique, ...) [7].

b. Tensio-actifs d'origine synthétique

Les premiers détergents synthétiques ont vu le jour après la première guerre mondiale, lorsque les graisses se faisaient rares pour l'industrie du savon. Le plein essor des détergents s'est manifesté après la deuxième guerre mondiale, lorsque des adjuvants, comme les phosphates, ont été rajoutés dans leur formulation. Ceux-ci permettent de réduire la dureté de l'eau par des phénomènes d'échange d'ion, inhibant la formation de précipité entre les surfactants et les ions. Actuellement, la pétrochimie a pris la relève et les matières premières de synthèse de l'industrie des tensio-actifs proviennent de la chimie de l'éthylène, du propylène, des paraffines et des coupes pétrolières [8].

I.1.4 Différentes classes de tensio-actifs

Les tensio-actifs sont classés selon la nature de leur partie hydrophile en quatre grandes Familles [1]:

tensio actifs anioniques		$R-OSO_3^- Na^+$
tensio actifs cationiques		$R-N(CH_3)_3^+ Cl^-$
tensio actifs non ioniques		$R-O-(CH_2CH_2O)_n-H$
tensio actifs amphotères		$^-OOC-CH_2-N^+(CH_3)_3$

a. Tensio-actifs anioniques [9,10]

Les tensio-actifs dits anioniques portent une charge négative sur la partie hydrophile, tels les carboxylates, sulfonates, sulfates, etc. Dans cette catégorie, on trouve des détergents synthétiques comme les alkylbenzènesulfonates, les savons, des agents moussants comme le laurylsulfate, des humectants du type sulfosuccinate, des dispersants du type lignosulfonate, etc. Ces tensio-actifs ont souvent une affinité pour les surfaces polaires et sont utilisés comme détergents, dispersants et agents moussants. La production des surfactants anioniques représente environ 55 % des surfactants dans le monde. On peut citer dans cette famille l'exemple suivant (Figure I-2):

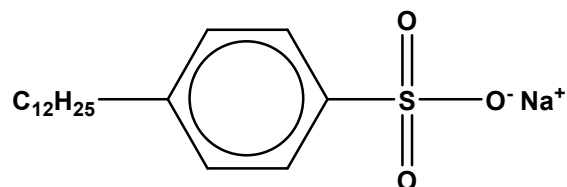


Figure I-2. Tensio-actif anionique : Dodécyl benzène sulfonate de sodium.

b. Tensio-actifs non ioniques

Les tensio-actifs non-ioniques sont caractérisés par une partie hydrophile ne présentant aucune charge. Le plus souvent, la partie hydrophobe de la molécule est encore une chaîne hydrocarbonée. En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces tensio-actifs sont rendus relativement hydrophiles grâce à la présence d'une chaîne polyéther (Figure I-3) de type poly-oxyde d'éthylène. En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène, et parfois une structure d'origine naturelle comme un acide gras quand une basse toxicité est indispensable. Ces composés sont compatibles avec les trois autres types de tensio-actifs et sont donc souvent utilisés en association avec d'autres amphiphiles pour des formulations à usages spécifiques.

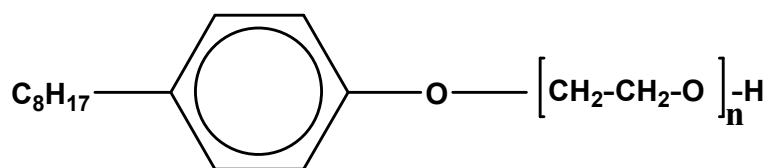


Figure I-3. Tensio-actif non ionique : Octyl phenol poly-éthoxylé.

c. Tensio-actifs cationiques

Les tensio-actifs dits cationiques ont une partie hydrophile portant une charge positive et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensio-actifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Leur production est plus coûteuse que celle des tensio-actifs anioniques. En raison de leur toxicité, ces tensio-actifs ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats, biologiques ou inertes, possédant une charge négative. Nous avons comme exemple de cette famille la Figure I-4:

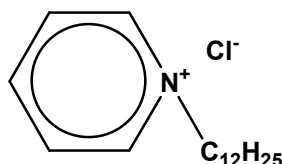


Figure I-4. Tensio-actif cationique: Chlorure de n-dodécyl pyridine.

d. Tensio-actifs amphotères

Les tensio-actifs appelés amphotères ou zwitterioniques ont une partie hydrophile globalement neutre mais présentant à la fois une charge positive et une charge négative, tel que les aminoacides, bétanies (Figure I-5), phospholipides, etc. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles: anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois et présentent souvent un minimum d'activité superficielle. Ils sont en général très peu irritants, compatibles avec les autres tensio-actifs. Ils peuvent s'utiliser dans des formules pharmaceutiques ou cosmétiques.

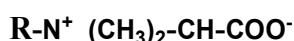


Figure I-5. Tensio-actif amphotère : Alkyl bétaine.

I.1.5. Structure chimique des tensio-actifs

Les tensio-actifs, quelle que soit la nature des têtes polaires, peuvent présenter des structures très diverses (Figure I-6). Dans le cas des tensio-actifs monocaténaires, bicaténaires et tricaténaires, les têtes polaires portent respectivement une, deux et trois chaînes carbonées. Les bolaformes, quant à eux, sont constitués de deux têtes polaires reliées par un ou deux segments hydrophobes. Enfin, les tensio-actifs gémini sont constitués de deux têtes polaires portant chacune une chaîne alkyle et reliées par un segment hydrophile ou hydrophobe appelé espaceur. Segments hydrophobes. Enfin, les tensio-actifs gémini sont constitués de deux têtes polaires portant chacune une chaîne alkyle et reliées par un segment hydrophile ou hydrophobe appelé espaceur [11].

Selon le nombre de têtes polaires présentes au sein des molécules, il existe plusieurs types de tensio-actifs : les tensio-actifs monomères avec une seule tête polaire, les tensio-actifs dimères possédant deux têtes, les tensio-actifs oligomères possédant de trois à cinq têtes polaires. Une augmentation encore plus importante du nombre de têtes polaires permet d'atteindre l'échelle macromoléculaire. Si on augmente encore le nombre de têtes polaires on passe à l'échelle polymère (Figure I-7) qui est souvent appelée "polysavons" dans la littérature.

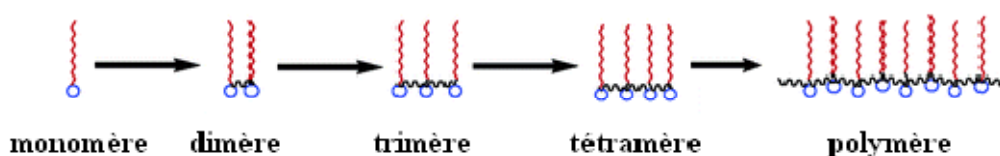


Figure I-7. Échelle de polymère.

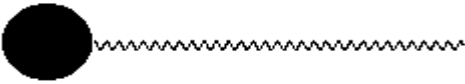

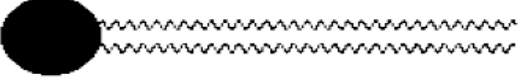
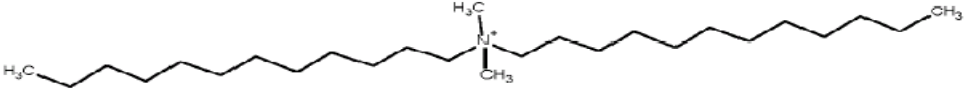
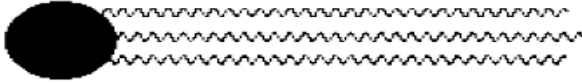
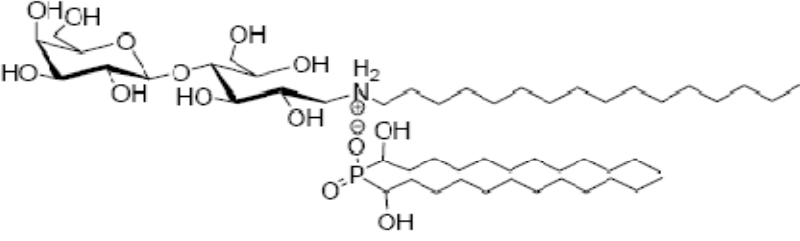
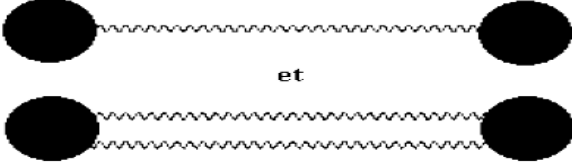
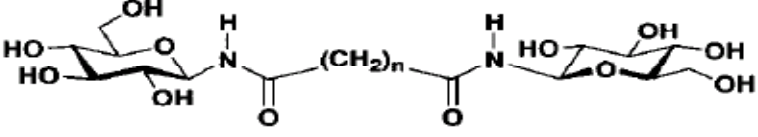
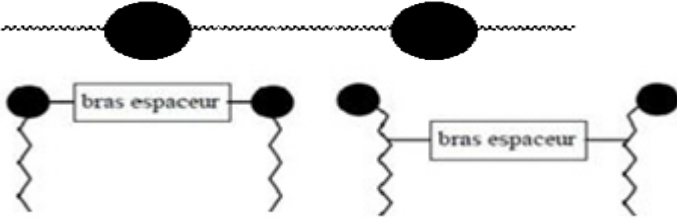

Type de tensio-actif	Structure du tensio-actif
monocaténaire	
SDS: Sodium dodécyl sulfate: $C_{12}H_{25}-O-SO_3^- Na^+$	
Bicaténaire	
DDAB : Bromure de diméthyl-dodécyl-ammonium: $(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2 Br^-$	
Tricaténaire	
<i>N</i> -hexadécylammonium-1-déoxylactitol bis-(α -hydroxydodécyl)phosphinate	
Bolaformes	
	
Gémini	
	$(CH_3)_2N^+(C_{16}H_{33})-(CH_2)_4-N^+(C_{16}H_{33})(CH_3)_2 \quad 2 Br^-$
	

Figure I-6. Différents types de tensio-actifs.

I.1.6. Comportement des produits tensio-actifs

Au contact avec de l'eau, les molécules de produits tensio-actifs se regroupent à la surface de l'eau. La partie polaire et hydrophile restant dans l'eau tandis que la partie non polaire et hydrophobe se dirige hors de l'eau. La Figure I-8A montre cette disposition dans le cas de deux interfaces [1].

En augmentant la concentration en produit tensio-actif, les molécules ne pouvant plus toutes venir à l'interface, on observe alors la formation de micelles de diverses formes (sphériques, lamellaires ou linéaires). Ces micelles sont des agrégats de molécules tensio-actives. La Figure I-8B représente l'équilibre de formation de micelles et la Figure I-8C les différentes formes.

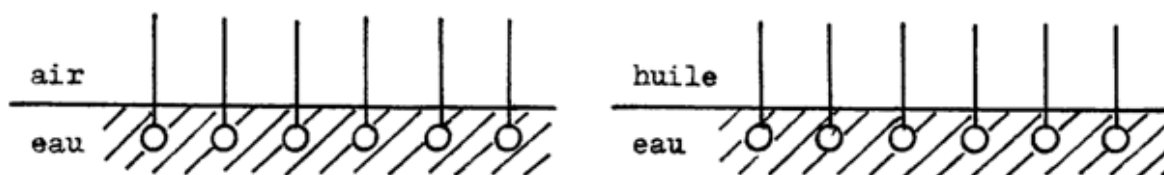


Figure A

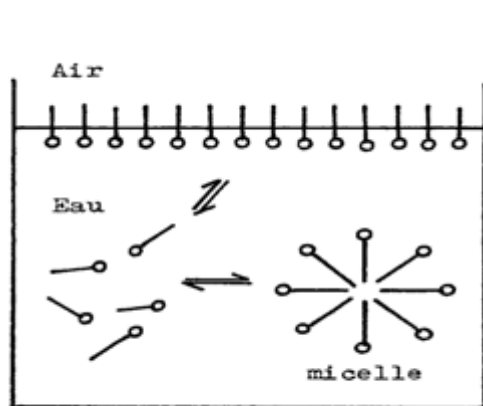


Figure B

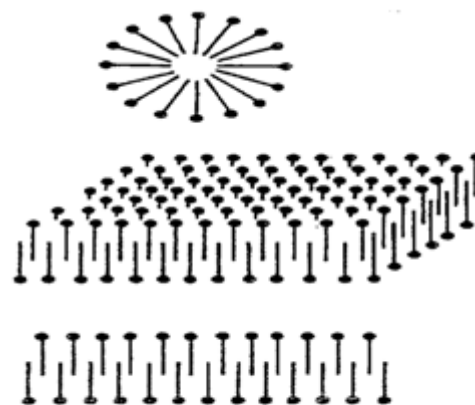


Figure C

Figure I-8. Comportement des tensio-actifs à la surface d'eau.

I.1.7. Action des molécules tensio-actives

Le mode d'action des tensio-actifs repose sur un phénomène physique. Leur action superficielle correspond à un véritable phénomène d'adsorption. En effet ils s'adsorbent à la surface de l'eau et s'y orientent, la partie hydrophile polaire est alors dirigée vers l'intérieur créant ainsi une discontinuité dans le film superficiel. Cette dernière engendre une diminution de la tension superficielle du solvant. La Figure I-9 schématise le mécanisme de la détergence [1,12].

Au cours d'un lavage par exemple, les molécules tensio actives sont adsorbées par la fibre textile et par la salissure (graisse, particules solides,...). Du fait de l'abaissement de la tension superficielle de l'eau et donc de l'augmentation de la mouillabilité les molécules tensio-actives se glissent lentement entre la salissure et le support. La salissure change alors de

forme et sera de plus en plus soulevée de son support jusqu'au moment où elle est totalement détachée. Le mouvement de l'ensemble dans la machine à laver ou dans de l'eau en ébullition participe au décollement de la salissure.

Des forces électrostatiques sont ensuite responsables de l'éclatement des particules de salissures. Ces dernières doivent rester dispersées dans la solution de lavage et ne pas se recoller au support. Les molécules tensio-actives rassemblées autour de ces particules empêchent leur contact avec d'autres surfaces et créent ainsi une émulsion stable. La Figure I-9 représente schématiquement la succession de ces événements.

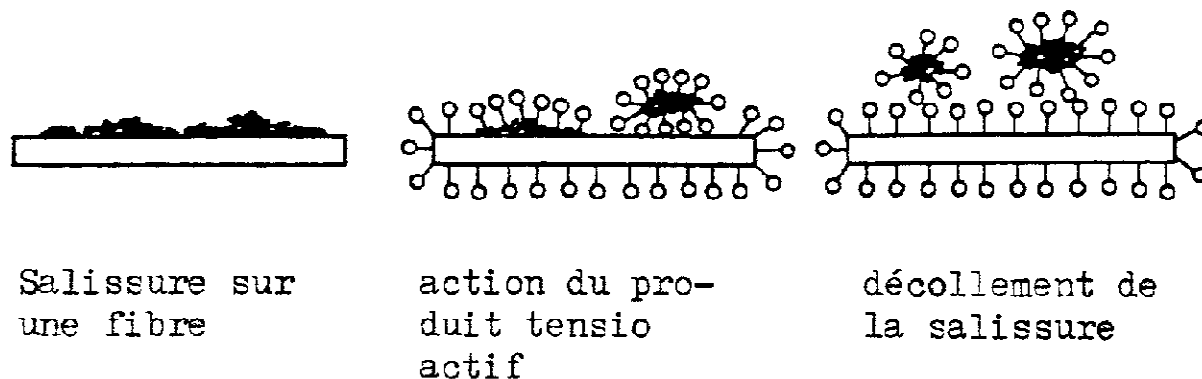


Figure I-9. Mécanisme de la détergence.

I.1.8. Domaines d'application et état du marché des tensio-actifs

Plusieurs grands domaines, mentionnés ci-après, font appel à de telles molécules dont la structure est plus ou moins complexe: la détergence, l'industrie chimique, l'industrie textile, les industries pharmaceutiques et cosmétiques, l'industrie agroalimentaire et l'industrie pétrolière [14].

En 2001, le volume mondial de production est estimé à 11 millions de tonnes, dont plus de la moitié utilisées en détergence et près d'un tiers dans le secteur des industries techniques et agricoles. De 2006 à 2011, la consommation mondiale en tensio-actifs, génère une croissance annuelle globale de 2,6 %.

En 2018, selon les prévisions des analystes, le chiffre d'affaires pourrait dépasser 30 milliards d'euros, soit une croissance moyenne annuelle de 4,5 %. Cette tendance à la croissance est à cause de la demande plus importante de la part des pays de l'Asie et du Pacifique (Afrique, Moyen-Orient, Chine ...), contrastant avec une consommation stagnante voire déclinante en Europe Occidentale et en Amérique du Nord.

Les classes anioniques et non ioniques représentent alors 80 % du volume total de consommation. Européenne, la production des tensio-actifs cationiques et amphotères est relativement constante alors que celle des non ioniques et des anioniques augmente depuis 1994. En 2018, les anioniques représentent le second type de tensio-actif le plus exploité en Afrique, au Moyen-Orient et dans les pays asiatiques (à l'exception de la Corée du Sud et du Japon).

Les produits d'entretien, de vaisselle, lessives et adoucissants sont les applications majoritaires de la détergence ménagère. En Europe, ils sont les plus gros consommateurs de tensio-actifs (Figure I-10). L'industrie alimentaire occupe une part importante du marché de la détergence industrielle. Le secteur de la cosmétique comprend la cosmétique rincée (shampooings, gels douche ...) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, ...). Les tensio-actifs sont également très utilisés pour des usages industriels et agricoles.

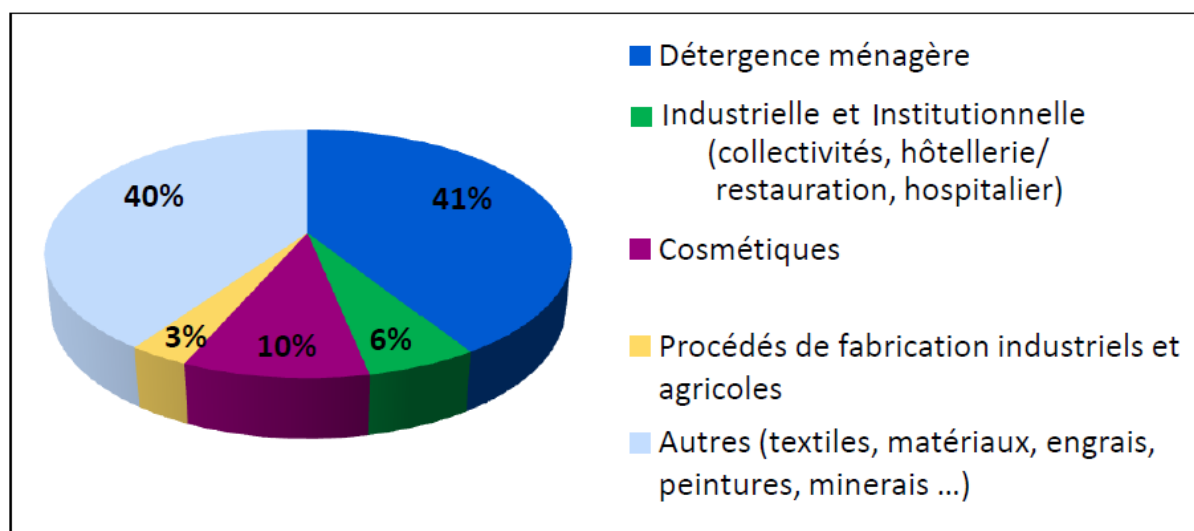


Figure I-10. Marché européen des tensio-actifs par secteur d'application en 2002.

Le développement de nouvelles molécules d'origine végétale permet de répondre aux inquiétudes croissantes des industriels et des législateurs vis-à-vis de la sécurité des personnes (toxicité, inflammabilité) et du respect de l'environnement (biodégradation, écotoxicité) et constitue une alternative à l'utilisation de composés pétrochimiques.

En 2011, le marché mondial des agro-tensio-actifs représentait 1,39 milliards d'euros, et avec un taux de croissance de 3,5 %. En 2018, l'Europe devrait profiter de 53 % du marché des tensio-actifs bio-sourcés, suivie par l'Amérique du Nord.

Les détergents ménagers et les soins personnels resteront les premiers concernés, avec une contribution de plus de 56 % du marché mondial des agro-tensio-actifs. Les principaux tensio-actifs proposés sur le marché sont les polyglycosides d'alkyle, les esters gras de sorbitan et les polypentosides d'alkyle (APPs).

B- Méthodes de mesure

I.1.9 Méthodes de mesure de la tension superficielle

On distingue les méthodes statiques et les méthodes dynamiques:

a. Méthodes statiques

Seules utilisables pour les solutions tensioactives.

a. 1. Méthode de la lame immergée de Wilhelmy [14]

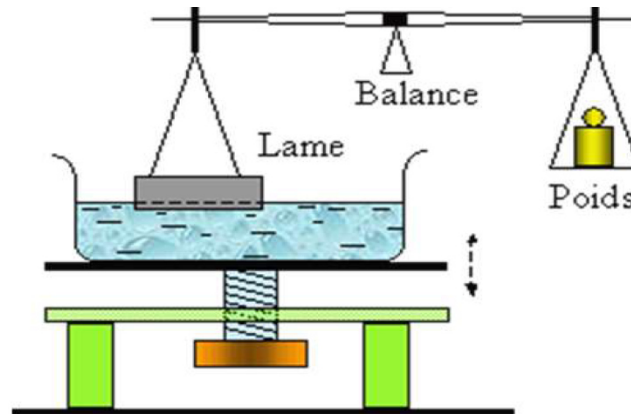


Figure I-11. Dispositif de la lame verticale immergée.

Une lame en platine ou en verre parfaitement propre, de longueur L , et une largeur l plongée dans un liquide de tension superficielle γ , est soutenue soit par le levier d'une balance de torsion qui permet de mesurer la force F exercée sur la lame (le zéro est réglé lorsque la lame est dans l'air) soit par une balance de Wilhelmy (Figure I-11).

On soulève doucement la lame jusqu'à ce qu'elle affleure le liquide (la poussée d'Archimède est alors nulle) et on mesure alors soit la force F sur le dynamomètre:

$$\gamma = \frac{F}{2(L + l) \cos \theta} \beta$$

Où,

L = longueur de la lame

l = largeur de la lame

β = facteur de correction

Soit l'augmentation de la masse associée au mouillage de la plaque sans le cas de la balance de Wilhelmy. Lorsque l'angle de contact est zéro, la force par unité de longueur est directement reliée à la tension de superficielle :

$$F_{tot} = F_{plaque} + 2\gamma \times (L + l) = mg$$

a. 2 Méthode du tube capillaire - Loi de Jurin [15]

La méthode consiste à plonger un tube capillaire de rayon interne r ($\ll 1$ cm) dans un liquide de masse volumique ρ et de constante de tension superficielle γ . Selon la mouillabilité des parois du tube par le liquide à l'étude, le liquide s'élève ou descend d'une distance h (Figure I-12).

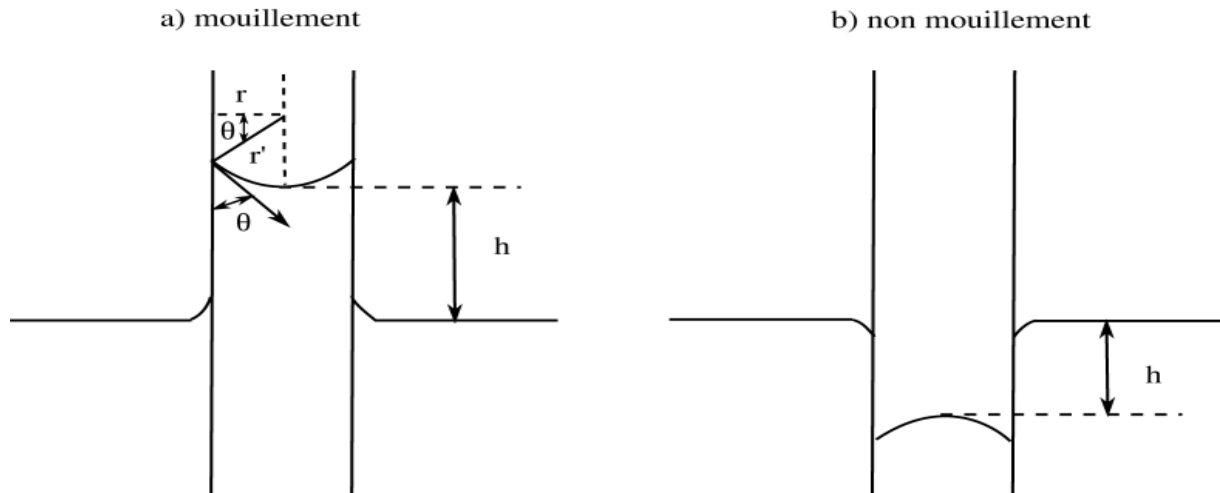


Figure I-12. Phénomènes capillaires dans un tube.

L'application de la loi de Laplace à la surface courbe de rayon r' donne :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Si on admet que le ménisque est sphérique on aura : $r' = r / \cos \theta$, l'expression de ΔP s'écrira comme suit :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r'} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

En sommet du ménisque situé sur l'axe du tube, la pression capillaire ΔP est équilibrée par la pression hydrostatique ρgh .

$$\frac{2\gamma \cos \theta}{r} = \rho gh$$

$$\Rightarrow h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r\rho g} \quad \text{loi de Jurin}$$

Si $\theta < \pi/2$: le liquide s'élève comme dans le cas : eau - verre

Si $\theta > \pi/2$: le liquide descend : dépression capillaire comme le cas : mercure – verre

Si $r \approx 1$ cm : la hauteur du liquide tend vers 0 ($h \approx 0$).

b. Méthodes dynamiques

b. 1. Méthode du stalagmomètre (Goutte pendante) : Loi de Tate

Cette méthode de mesure de tension de surface est très ancienne, elle fut mentionnée par TATE dès 1864. Il s'agit d'une méthode particulièrement simple à mettre en œuvre et tout aussi bien adaptée à la mesure de la tension superficielle (liquide/vapeur) qu'à celle de la tension interfaciale (liquide/liquide) [14].

La goutte pendante est une méthode de tensiométrie reposant sur la géométrie d'une goutte de liquide formée à la sortie d'un capillaire vertical jusqu'à ce qu'elle se détache et à mesurer le poids d'une telle goutte.

Cas de tension superficielle

Lorsqu'un liquide ayant une masse volumique ρ s'écoule par un tube capillaire, il a été mis en évidence que le poids des gouttes, issues du tube, est proportionnel à la tension superficielle du liquide et au rayon intérieur r du tube [16].

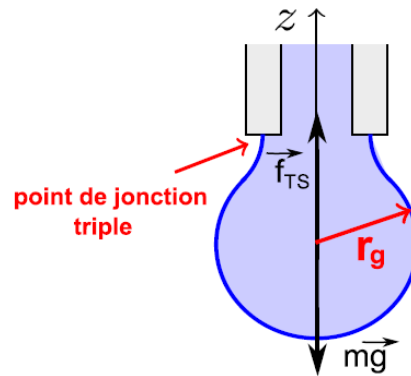


Figure I-13. Goutte en équilibre.

Pour mettre en pratique cette loi, il suffit d'exprimer l'équilibre d'une goutte juste avant qu'elle se détache du reste du liquide remplissant le tube capillaire (Figure I-13). La résultante des forces de tension superficielle s'exerçant sur tout le périmètre du tube vaut : $2\pi r \gamma$.

La goutte est pendante, il existe donc une autre force qui contrecarre celle de la tension superficielle, soit :

$$mg = 2\pi r \gamma$$

Pour un volume V d'une solution, nous avons :

$$M = V \times \rho = N \times m$$

Avec, N est le nombre de gouttes de la solution. On peut alors écrire :

$$2\pi r \gamma = mg = \left(V \times \frac{\rho}{N} \right) \times g$$

$$V = \frac{N \times 2\pi r \gamma}{\rho g}$$

Il en ressort que pour un même tube capillaire, un même volume du liquide et en prenant un liquide de tension superficielle connue, l'eau par exemple ($\gamma_0 = 72,8$ dynes/cm), on peut écrire de façon analogue :

$$V_0 = \frac{N_0 \times 2\pi r \gamma_0}{\rho_0 g}$$

Ainsi,

$$V = V_0 \Leftrightarrow \frac{N \times 2\pi r \gamma}{\rho g} = \frac{N_0 \times 2\pi r \gamma_0}{\rho_0 g}$$

Il est possible ainsi de remonter à la tension superficielle inconnue γ , selon :

$$\gamma = \frac{\rho}{\rho_0} \times \frac{N_0}{N} \times \gamma_0$$

Par ailleurs, la goutte pendante se détachera une fois que son poids excède la force capillaire au point de jonction triple : air, liquide et solide. Quand la goutte chute, elle reprend une forme sphérique dont le rayon est donné par la loi de Tate :

$$r_g = \left(\frac{3 \gamma r}{2 \rho g} \right)^{1/3}$$

Cas de tension interfaciale

Afin de réaliser la mesure de la tension interfaciale entre un liquide (i) et un fluide (e), une goutte du liquide (i) (le liquide (i) possédant la masse volumique la plus élevée) est formée à l'extrémité d'un capillaire plongé dans le fluide (e) [17].

La Figure I-14 représente le montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte juste avant qu'elle ne se détache du tube. La goutte est formée à l'aide d'une seringue et d'un « pousse-seringue », qui permet d'imposer au piston une vitesse constante et faible (inférieure à 0,1 mm par minute). La formation d'une goutte dure typiquement quelques minutes [14].

Les trois forces qui s'exercent sur la goutte de volume V d'un liquide (i), immergée dans un fluide (e) sont : son poids \vec{P} , la poussée d'Archimède \vec{A} , et la force \vec{F}_γ de rappel au niveau de la ligne triple de contact entre le tube et les deux fluides due à la tension de surface γ_{ie} entre les fluides (i) et (e). (m) est la masse de la goutte, calculée à partir d'une mesure sur au moins dix gouttes, afin d'augmenter la précision, et les masses volumiques des fluides (i) et (e) sont respectivement ρ_i et ρ_e .

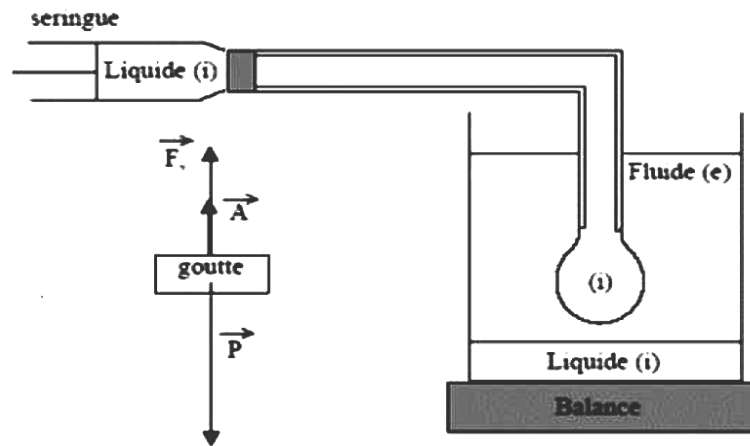


Figure I-14. Montage expérimental et le bilan des forces qui s'exercent sur la goutte avant son détachement du tube.

Si r_{ext} est le rayon externe du tube et si le liquide (i) mouille complètement l'extérieur du tube, ce que nous vérifions systématiquement lors de chaque mesure, alors l'équilibre des forces au moment où la goutte se détache s'écrit, en première approximation :

$$2\pi r_{ext} \gamma_{ie} + mg \frac{\rho_e}{\rho_i} = mg$$

Où g est l'accélération de la pesanteur.

La tension de surface entre les phases (i) et (e) suit immédiatement :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg \Delta\rho_e}{2\pi r_{ext} \rho_i}$$

Où, $\Delta\rho = \rho_i - \rho_e$ est la différence de masse volumique entre les deux fluides concernés.

L'équation (I-49) est en fait une approximation très grossière car une instabilité mécanique se développe au niveau de la zone de rupture du liquide (i) et une partie non négligeable du volume (jusqu'à 40 %) de la goutte reste attachée au tube lors de la rupture. Un facteur de correction empirique f , dépendant uniquement du rapport $r_{ext}/V^{1/3}$, est tabulé dans la littérature, et permet d'écrire :

$$\gamma_{ie} = \frac{mg \Delta\rho_e}{2\pi r_{ext} \rho_i f}$$

La précision des mesures de tension de surface obtenues avec cette méthode et ce facteur de correction est de l'ordre de 0,1 %.

Tableau I-1. Facteur de correction empirique f , en fonction du rapport V/r^3 .

V/r^3	5,0	4,0	3,0	2,5	2,0	1,5	1,25	1,0
f	0,2530	0,2565	0,2605	0,2628	0,2648	0,2655	0,2645	0,2605

b. 2. Méthode de l'anneau : tensiomètre de du Noüy [18]

Cette méthode consiste à déterminer la force nécessaire pour détacher un anneau de diamètre connu immergé dans le liquide. L'anneau est relié par l'intermédiaire d'un fil de torsion à une balance de mesure (Figure I-15).

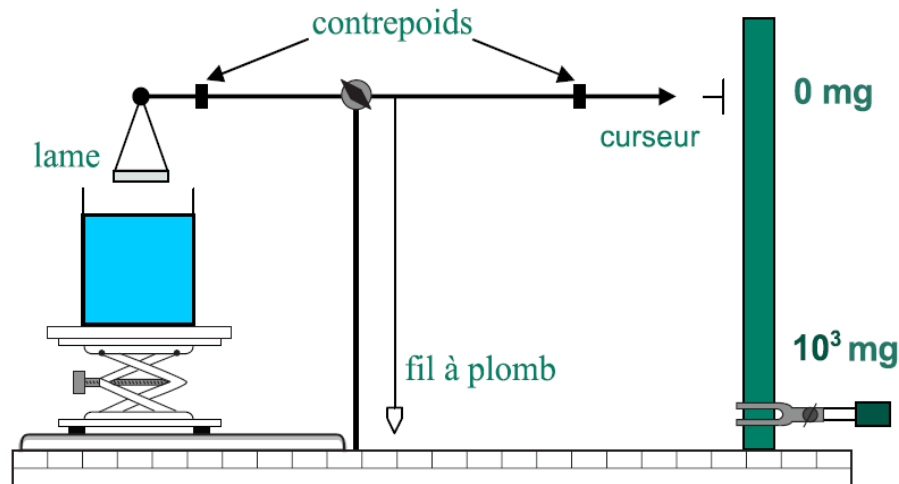


Figure I-15. Dispositif de l'anneau de Noüy.

Le poids de l'anneau est neutralisé par une tare. Le cas échéant, il faut calibrer avec un poids étalonné ($500 \text{ mg} = 40,9 \text{ mN/m}$). L'anneau est plongé entièrement dans le liquide, puis retiré très lentement jusqu'à ce que la force atteigne son maximum. A partir de la force maximale F , on calcule la tension superficielle.

L'anneau est soumis de la part du liquide à une force dirigée vers le bas qui vaut : $2 l \cos \theta$.

Avec, l : étant le périmètre total de l'anneau. En pratique, on fait sort d'utiliser un anneau traité de façon à ce qu'il soit parfaitement mouillé par les liquides: $\theta = 0^\circ \rightarrow \cos \theta = 1$. La mesure de la force d'arrachement de l'anneau, indiquée par le curseur, conduit directement à la valeur de la tension superficielle :

$$mg = \gamma 2l = 2\pi \gamma \phi \Rightarrow \gamma = \frac{mg}{2\pi \phi} = \frac{mg}{4\pi r}$$

Avec, r : rayon de l'anneau

l : circonférence de l'anneau.

ϕ : diamètre de l'anneau ; $\phi = \phi_{\text{ext}} - \phi_{\text{int}}$

m : masse de l'eau soulevée après l'arrachement de l'anneau.

Il suffit de diviser la force mesurée à l'aide d'un dynamomètre au moment de l'arrachement par deux fois la circonférence de l'anneau pour obtenir la tension superficielle mesurée.

b. 3. Méthode de la goutte tournante [17]

La goutte tournante est une méthode de tensiométrie permettant de mesurer des tensions interfaciales inférieures à 1 mN/m et ce, en température mais uniquement à pression atmosphérique. La Figure I-16 est une représentation schématique d'une expérience de mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante.

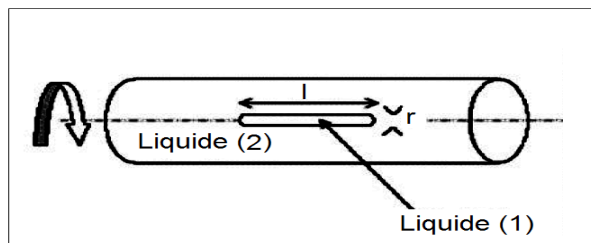


Figure I-16. Représentation de la mesure de tension interfaciale par la méthode de la goutte tournante.

Cette méthode repose sur la déformation d'une goutte soumise à une force centrifuge. Pour cela, une goutte de la phase 1 « légère » est introduite au centre d'un capillaire contenant la phase 2 la plus dense. Ce capillaire est alors mis en rotation.

La vitesse de rotation est choisie de manière à ce que la longueur l de la goutte à l'équilibre soit supérieure à quatre fois son rayon r ($l > 4r$). Lorsque l'équilibre est atteint, la force centrifuge et celle de surface s'équilibrent, il est possible d'appliquer la relation suivante:

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta \rho \omega^2 r^3$$

Où r est le rayon de la goutte dans sa partie cylindrique, ω est la vitesse de rotation, $\Delta \rho$ est la différence de masse volumique entre les deux phases et γ est la tension interfaciale.

I.2 Aspects thermodynamiques aux différentes surfaces et interfaces

I.2.1 Notion de tension de surface

a. Définition de la tension superficielle [19]

La définition thermodynamique de l'interface a souvent été sujette à des controverses. Gibbs l'a considérée comme une surface de division sans épaisseur, une surface mathématique, alors que Van der Waals et Bakker ont attribué une épaisseur faible mais finie. Guggenheim a introduit le concept de "phase superficielle", traitant l'interface comme une phase plane séparant deux phases homogènes.

b. Phénomène de surface

La notion tension de surface est liée à l'existence d'interactions attractives entre des molécules. Chaque molécule est entourée d'un certain nombre de molécules voisines [20]. Dans un gaz, ce nombre est faible alors que dans des phases solide et liquide, ce nombre peut s'avérer important.

À l'intérieur d'un corps pur liquide constitué d'un seul type de molécules, les forces intermoléculaires d'attraction d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules. Par conséquent, la résultante des forces est nulle. En revanche à la surface du liquide, les molécules sont toujours soumises à l'action d'une force d'attraction vers l'intérieur (Figure I.17) [19,21]. A l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visée.

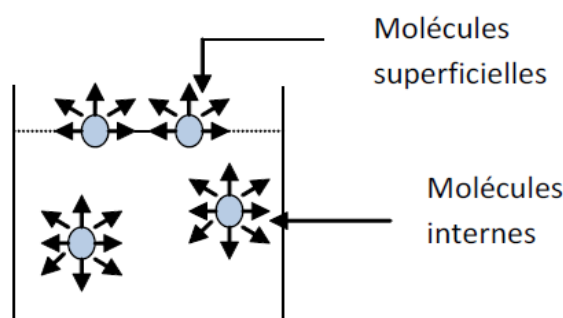


Figure I-17. Molécules internes et les molécules superficielles.

b.1 Considération physique

Dans le concept de Guggenheim, on affecte aux phases superficielles les mêmes grandeurs extensives qu'aux phases volumiques mais avec un terme supplémentaire $\gamma \times dA$, où γ est la tension superficielle de l'interface et A l'aire de la surface de contact des deux phases. Pour augmenter l'aire de la surface de contact d'une quantité dA , il faut fournir un travail dW appelé énergie superficielle [19].

Si le système est en équilibre thermodynamique avec l'extérieur le travail qui lui est fourni dans une transformation élémentaire est vaut [14]:

$$dW = -PdV + YdA$$

Lorsque le système est constitué de plusieurs interfaces qui séparent des phases différentes chacune possédant une tension interfaciale propre γ_i , on aura plus généralement :

$$dW = -PdV + \sum_i Y_i A_i$$

On en déduit l'énergie interne du système qui est ici définie par:

$$dU = -PdV + YdA + \sum_i \mu_i dn_i$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n} = \gamma$$

La tension superficielle γ correspond à une force qui s'exerce sur l'unité de longueur, elle s'exprime en N/m alors que l'énergie superficielle s'exprime en J/m².

Les forces intermoléculaires existant entre les molécules d'eau et les molécules du tensio-actif sont inférieurs à celles existant entre deux molécules d'eau, ce qui conduira à une diminution de la tension superficielle. Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité des deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre.

b.2 Considération énergétique

Expérimentalement, il est plus pratique de travailler à température et pression extérieure constantes qu'à une entropie constante. Dans ce cas, l'équation de Gibbs pour une phase surfacique est devient [14]:

$$dG = dU + VdP + PdV - SdT - TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

On remplaçant dU par sa valeur dans cette équation :

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

À T et P et n_i constants on a alors :

$$dG = YdA$$

D'où

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma$$

A partir de cette dernière équation on peut conclure que:

□ Il sera d'autant plus facile de créer de la surface avec un liquide à faible coefficient de tension superficielle.

□ À température et pression constants, la tension superficielle est une constante. La tension de surface a donc été définie de deux façons traduisant exactement le même phénomène:

- Variation de l'énergie libre par unité de surface
- Variation de la force par unité de longueur

La tension superficielle est donc un phénomène physique résultant des forces intermoléculaires de cohésion (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle) qui agissent entre les molécules de la surface et à l'intérieur d'une phase liquide. La tension superficielle est dépendante de la température et bien évidemment de la nature du liquide (Tableau I-2) [19].

Tableau I-2. Tension superficielle de différents liquides en contact avec l'air à une température donnée.

Liquide	Température (C°)	Tension superficielle (mN/m)
Acide acétique	20	27,6
Ethanol	20	22,3
Eau	20	72,9
Eau	50	67,9

I.2.2 Equation de Gibbs et excès de surface [19]

L'équation de Gibbs montre qu'il existe un équilibre entre les molécules de tensio-actifs à la surface ou à l'interface et ceux à l'intérieur de la solution. En réalité l'interface entre deux phases α et β n'est pas infiniment mince.

Il existe une zone de transition d'épaisseur non nulle à travers laquelle les propriétés physiques du système comme la concentration varient continûment de leur valeur dans la phase α à leur valeur dans la phase β . Dans l'équation de Gibbs, cette zone interfaciale est modélisée par une surface de séparation d'épaisseur nulle placée arbitrairement dans la région de transition. Le système est donc divisé en deux volumes considérés homogènes, V_α et V_β , et une surface de séparation (Figure I-18).

La tension superficielle (γ) est donnée par l'équation de Gibbs sous la forme :

$$dY = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Où :

Γ_i est l'excès de surface de l'espèce i (mol/m²)

μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i

Pour un système à deux composants et à température constante l'équation (1.2) se réduit en :

$$dY = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$$

Si on considère le système solution aqueuse -tensio-actif non ionique on aura :

$$dY = -RT(\Gamma_{H_2O} \ln a_{H_2O} + \Gamma_T \ln a_T)$$

Où :

Γ_{H_2O} et Γ_T sont les excès de surface de l'eau et du tensio-actif non ionique.

a_{H_2O} et a_T sont les activités de l'eau et du tensio-actif non ionique.

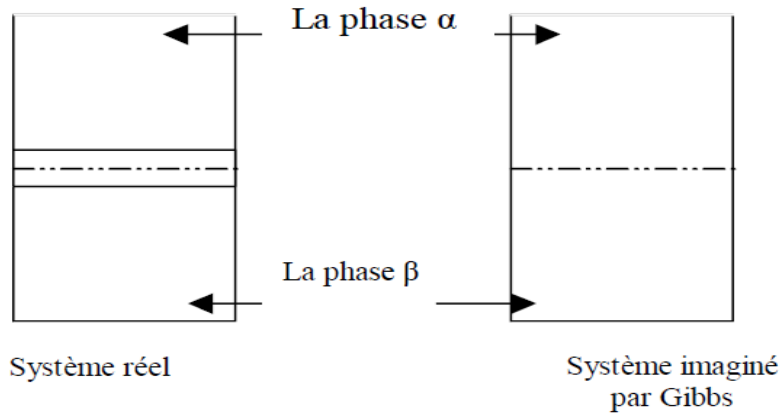


Figure I-18. Diagramme représentatif de l'interface entre les deux phases.

I.2.3 Tension interfaciale: Expérience de Dupré [22]

Dans un système à un seul composant, deux phases coexistent à l'équilibre, seulement si elles sont séparées par une « frontière » stable. Selon Gibbs, Cette « frontière » est caractérisée par son énergie libre.

Physiquement, considérons un film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile, comme cela est représenté sur la Figure I-19 (expérience de Dupré).

Lorsque le bord mobile est déplacé d'une distance dl sous l'effet d'une force T (Figure I-19), la surface du film est augmentée deux fois (le coefficient 2 venant de la prise en compte des deux faces du film liquide).

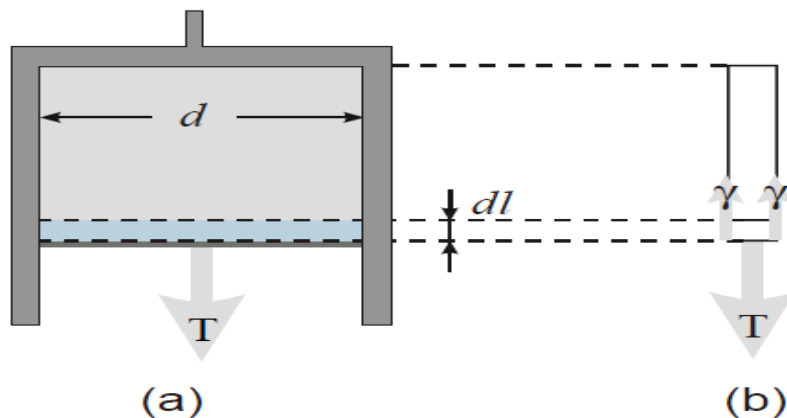


Figure I-19. Expérience de Dupré : film liquide suspendu dans un cadre dont l'un des bords est mobile. (a) vue de face. (b) vue de profil.

L'énergie libre est alors augmentée et la force nécessaire pour étirer le film est :

$$T = \frac{dF_S}{dl} = 2 \gamma_{\text{int}} d$$

La tension interfaciale γ_{int} est donc indifféremment définie comme une énergie par unité de surface, ou comme une force par unité de longueur.

Le traitement thermodynamique des surfaces et des interfaces a été introduit pour la première fois par Gibbs. L'interface réelle de séparation entre deux phases homogènes α et β a une épaisseur non nulle : il s'agit de toute la zone qui est le siège de gradients de concentration (Figure I-20).

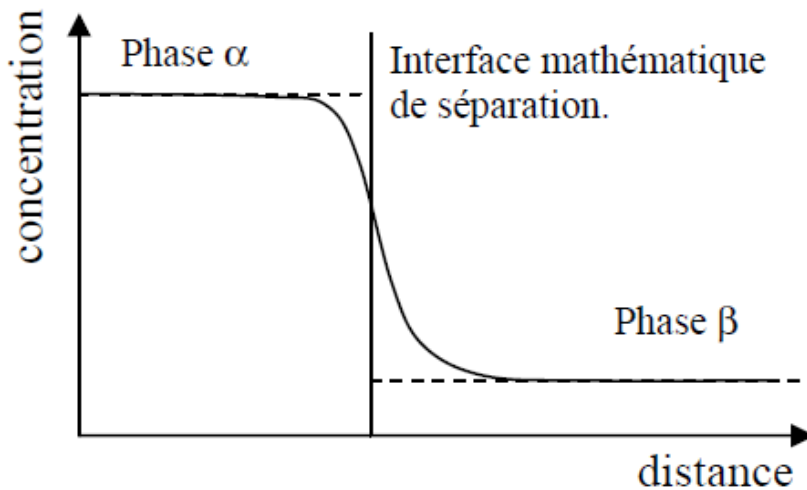


Figure I-20. Modélisation de l'interface.

I.2.4 Adsorption d'un tensio-actif à la surface d'un liquide [19]

L'adsorption d'un tensio-actif peut aussi s'expliquer selon une approche thermodynamique en raisonnant en termes d'énergie interfaciale. Le physicien Gibbs a pu établir l'équation d'adsorption suivante qui correspond d'ailleurs à la loi de Gibbs:

$$dG = -SdT + AdY + \sum_i n_i d\mu_i$$

Avec,

G, l'énergie libre de la surface

S, l'entropie du système

T, la température

A, l'aire de la surface

γ , la tension interfaciale

n_i et μ_i , nombre de moles et potentiel chimique des composés à la surface

A partir de cette équation dérive une autre formule appelée isotherme de Gibbs qui met en relation la variation de tension superficielle γ et l'excès moléculaire superficiel Γ en fonction de l'activité d'adsorption du soluté à une température donnée :

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$$

Avec,

C, la concentration du tensio-actif dans la solution (mol/m³)

T, la température (K)

Γ , l'excès superficiel par unité de surface (mol/m²)

R, la constante des gaz parfaits (8,32 J/mol×K)

γ , la tension de surface (N/m)

L'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface d'un liquide peut également être déduite de la valeur de la concentration d'excès de surface Γ selon l'équation suivante:

$$A = \frac{1}{N_a \Gamma}$$

Avec,

A, aire de la molécule occupée à la surface (m²/mol)

N_a, nombre d'Avogadro (6,022×10²³)

Γ , excès superficiel par unité de surface (mol/m²)

Comme on peut le voir, d'après la loi de Gibbs la diminution de la tension superficielle va être directement proportionnelle à la concentration en tensio-actifs puisque Γ , R et T sont des constantes.

Les paramètres thermodynamiques d'enthalpie et d'entropie (ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads}) pour l'adsorption des tensio-actifs sur la surface peuvent être calculés à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads}$$

I.2.5 Thermodynamique de la formation de micelles

Les nombreuses applications des tensio-actifs reposent, en partie, sur leur capacité de former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensio-actif s'auto associe sous forme micellaire en solution aqueuse est dénommé concentration micellaire critique (CMC).

La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensio-actif : elle dépend de la nature chimique du tensio-actif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolyte ou la

température. La CMC est une mesure de l'énergie libre de micellisation. Cette énergie de formation de micelles devient simplement [23,24]:

$$\ln(CMC) = \frac{\Delta G_{mic}}{RT}$$

Où, la CMC est exprimée en unités de fraction molaire.

Le potentiel chimique dans la micelle est le potentiel chimique standard depuis la fraction molaire dans la phase séparée est égal à 1. Ces agrégats sont en équilibre avec le monomère en solution à une fraction molaire égale à la CMC de telle sorte que:

$$\Delta G_{mic}^0 = \mu_M^0 - \mu_{mic}^0 = RT \ln(CMC)$$

L'entropie standard de la micellisation peut être calculée en utilisant:

$$\Delta G_{mic} = \Delta H_{mic} - T\Delta S_{mic}$$

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre associée à la micellisation ΔG_{mic}^0 est toujours négative, ce qui indique que ce processus est spontané. L'entropie de micellisation ΔS_{mic}^0 est toujours largement positive. L'entropie ΔH_{mic}^0 peut être positive ou négative, mais sa contribution est toujours largement inférieure à celle de la contribution entropique $T\Delta S_{mic}^0$. Ainsi, le processus d'agrégation des tensio-actifs est d'abord de nature entropique.

L'enthalpie de formation d'une micelle peut être obtenue en combinant l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation suivante:

$$\Delta H_{mic} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right)_P$$

A partir de l'équation de l'enthalpie et l'énergie de Gibbs, on déduit l'entropie ΔS_{mic} par la relation suivante:

$$\Delta S_{mic} = \frac{1}{T} (\Delta H_{mic} - \Delta G_{mic})$$

I.3 Exercices d'application

Exercice I-1.

Pour le chloroforme, l'énergie interrassiale liquide-air est de $26,9 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

L'énergie interrassiale liquide-eau est de $32,3 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

La tension superficielle de l'eau est, à la même température, $72,8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

1– Quelle est l'énergie d'adhésion chloroforme-eau ?

2– Une goutte de chloroforme s'étale-t-elle à la surface de l'eau ?

Exercice I-2.

1– Quelle sera la hauteur h atteinte dans un tube capillaire de diamètre intérieur d égal à 0,2 mm, s'il est plongé dans du mercure propre est non mouillant ?

2– Refaire le calcul dans le cas de l'eau pure et parfaitement mouillant.

$\gamma_{\text{eau}} = 73 \times 10^{-3} \text{ N/m}$; $\gamma_{\text{Hg}} = 420 \times 10^{-3} \text{ N/m}$; $\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \text{ g/cm}^3$; $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

Exercice I-3.

On considère deux liquides L_1 (γ_1, ρ_1) et L_2 (γ_2, ρ_2) où γ et ρ représentent la tension superficielle et la densité du liquide 1 et du liquide 2 respectivement.

Les deux liquides montent à des hauteurs h_1 et h_2 et forment des angles de contact θ_1 et θ_2 avec la paroi d'un tube capillaire de rayon r .

1– Donner la relation entre $h_1, h_2, \gamma_1, \gamma_2, \rho_1, \rho_2, \theta_1$ et θ_2 .

2– En déduire la relation entre γ_1 et γ_2 pour la même ascension des deux liquides dans le tube capillaire.

Exercice I-4.

Soit un tube de diamètre intérieur plongeant verticalement dans un liquide de tension superficielle γ et de masse volumique ρ . On suppose la mouillabilité parfaite et on désigne par h la dénivellation du liquide dans le tube.

Avec l'eau, on trouve $h_0 = 92,3 \text{ mm}$ ($\rho_0 = 0,9973 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; $\gamma_0 = 71,93 \times 10^{-3} \text{ N/m}$). Pour le benzène, on trouve $h = 42,4 \text{ mm}$.

1– En déduire la constante de tension superficielle du benzène sachant que sa masse volumique ρ a pour valeur $0,8840 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Chapitre II
Propriétés des tensio-actifs

Chapitre II

Propriétés des tensio-actifs

II.1 Propriétés des solutions tensio-actives	28
II.1.1 Propriétés fondamentales	28
a. Abaissement de la tension superficielle ou interfaciale	28
b. Adsorption	28
c. Solubilisation	29
c.1. Point de Krafft	29
c.2. Point de trouble	30
d. Propriétés micellaires	31
d.1. Facteurs influençant la CMC	32
d.1.1 Présence d'additifs	32
d.1.2 Effet de la température	32
d.2. Détermination de la CMC des tensio-actifs	33
d.3. Efficacité et performance	33
II.1.2 Propriétés pratiques	34
II.2 Relation entre HLB et Pouvoir Tensio-actif prédominant	35
II.2.1 Balance Hydrophile – Lipophile (HLB)	35
a. Concept	35
b. Méthodes de détermination de la HLB	35
b.1. Méthode de Griffin 1	35
b.2. Méthode de Griffin 2	36
b.3. Méthode de Griffin 3	36
b.4. Méthode incrémentielle de Davies	37
c. Détermination du HLB critique	38
II.2.2 Propriétés fonctionnelles des tensio-actifs	38
a. Pouvoir moussant	38
b. Pouvoir anti-moussant	38
c. Pouvoir mouillant	39
d. Pouvoir émulsifiant	40
e. Pouvoir solubilisant	40
f. Pouvoir encapsulant	41
g. Pouvoir dispersant	41
h. Pouvoir détergent	41
II.2.3 Relation entre HLB et Pouvoir Tensio-actif prédominant	41
II.3 Exercices d'application	43

II.1 Propriétés des solutions tensio-actives

II.1.1 Propriétés fondamentales

Les propriétés essentielles des tensio-actifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont:

a. Abaissement de la tension superficielle ou interfaciale

Les agents tensio-actifs sont des molécules qui peuvent modifier les propriétés d'une interface (liquide/air ou liquide/liquide), en abaissant la tension superficielle ou interfaciale [25]. Cet abaissement est une des propriétés intéressantes des tensio-actifs et, il est intéressant d'examiner comment il varie, en fonction de la concentration et de la nature du soluté [26].

Un surfactant possède deux affinités à la fois, qui sont représentées par les deux parties essentielles. Une partie hydrophile comporte un groupe de solubilisation, qui produise une forte interaction avec les solvants polaires. L'autre hydrophobe comporte des groupes d'hydrocarbures. Il faut une affinité suffisante à la fois pour l'eau et pour l'huile, sinon la substance perd son caractère surfactif [25].

b. Adsorption

La tension de surface ou tension superficielle est la tension qui existe à l'interface entre deux phases. La tension interfaciale est la tension qui existe à l'interface entre deux liquides non miscibles ou entre un liquide et un solide. Les tensio-actifs sont capables de s'adsorber et de s'accumuler sur tous les types d'interface et d'abaisser la tension à l'interface [13].

L'adsorption est un phénomène spontané qui produit une diminution d'énergie libre du système [13,25], car les molécules adsorbées perdent des degrés de liberté durant ce processus. À l'inverse, la désorption est le phénomène qui consiste à libérer les molécules par adsorption à la surface. Les lois de l'adsorption sont gouvernées par les forces de Van Der Waals, qui sont à l'origine de l'adsorption physique et, les liaisons de valence qui sont responsables de l'adsorption chimique.

L'adsorption se produit aussi aux surfaces de type air-eau ou solide-eau, et dans ce cas la force motrice est l'effet hydrophobe. Si la surface solide est chargée, l'adsorption peut néanmoins être facilitée ou inhibée suivant la charge du tensio-actif. Si le solide est hydrophobe on peut imaginer une adsorption par la queue comme l'indique la Figure II-1 [27]. Après un temps de contact suffisant, on atteint un équilibre d'adsorption dépendant de la nature de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température.

De ce fait l'adsorption produit souvent une ségrégation des molécules suivant leur tendance à sortir de la solution, ou leur plus au moins forte attraction pour les conditions interfaciales [27].

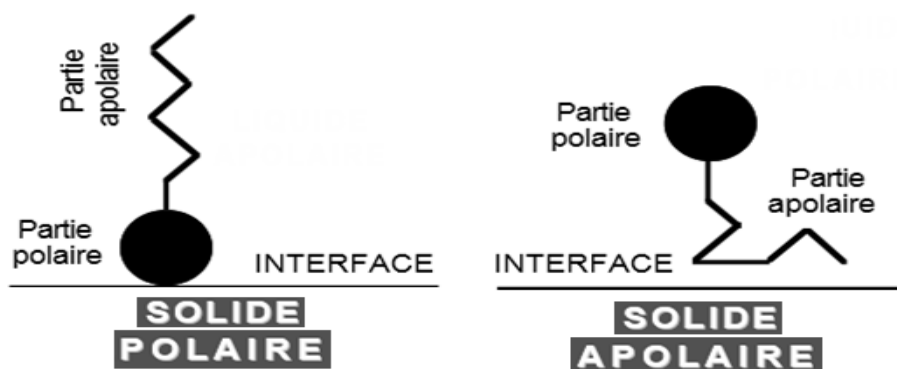


Figure II-1. Adsorption d'une molécule de tensio-actif sur une surface solide.

c. Solubilisation

La solubilisation est une dissolution d'une substance insoluble dans un milieu, en impliquant la présence d'une solution colloïdale capable d'incorporer ces substances. La solubilité des tensio-actifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée température critique de micellisation (point de Krafft). D'autre part, la solubilité des tensio-actifs non ioniques diminue lorsque la température augmente. La température appelée point de trouble, est la température à laquelle une solution de concentration donnée en tensio-actif décante. Donc, les points de Krafft et de trouble sont des températures qui marquent les limites basse et haute de solubilité d'un tensio-actif [28].

c.1. Point de Krafft [28]

La courbe de solubilité des tensio-actifs (ioniques) dans l'eau augmente d'une manière quasi exponentielle (Figure II-2) seulement à partir de la température de Krafft (température critique de micellisation), le procédé de micellisation est alors initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de la CMC.

En dessous du point de Krafft et à faible concentration en tensio-actif (ioniques), celui-ci est sous forme de monomères. Aux concentrations plus élevées, le tensio-actif précipite sous forme de cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas de formation de micelles. Au dessus du point de Krafft le tensio-actif est sous forme de monomère mais à une concentration plus élevée, il y aura donc formation de micelle.

La connaissance du point de Krafft est souvent nécessaire, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensio-actif dont le point de Krafft est au dessous de la température d'utilisation.

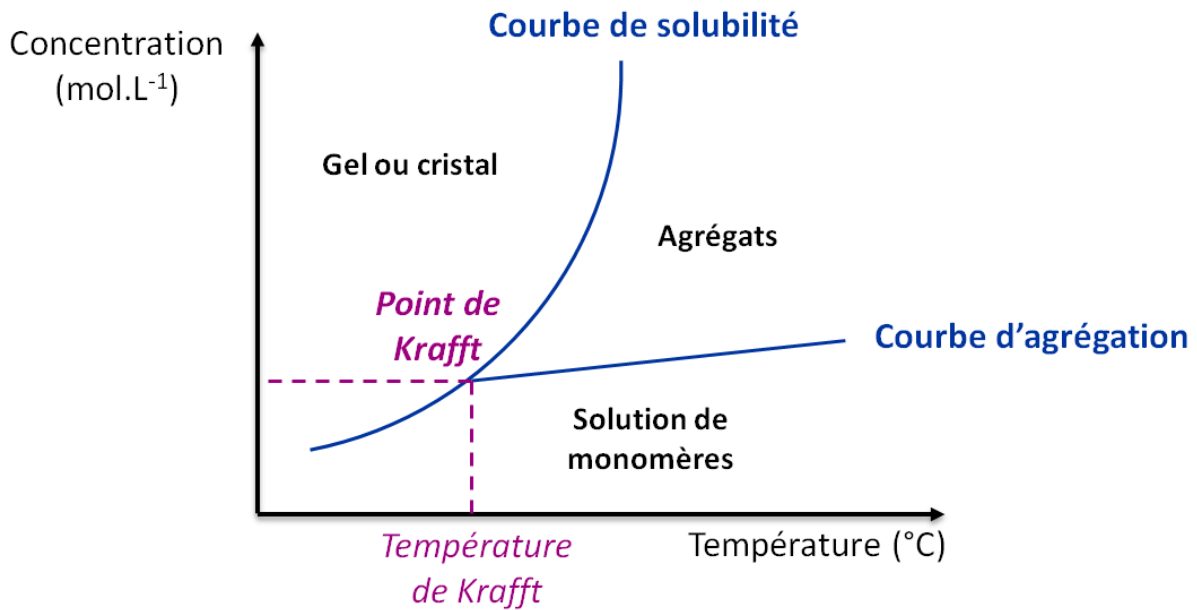


Figure II-2. Représentation du point de Krafft d'un tensio-actif [13].

c.2. Point de trouble [28]

Les solutions aqueuses des tensio-actifs deviennent troubles lorsqu'elles sont chauffées à une température appelée point de trouble. En effet, quand la température augmente et que les forces de liaisons avec l'eau diminuent, la majorité des tensio-actifs se séparent de sa solution ce qui provoque un trouble. La taille des micelles augmente rapidement sous l'effet de la température et le mélange se sépare en deux phases (Figure II-3). Les molécules de tensio-actifs s'associent pour former une phase concentrée en tensio-actif, appelée coacervat, qui est en équilibre avec une autre phase aqueuse à faible concentration en tensio-actif, appelée phase diluée, où la concentration est de l'ordre de la CMC.

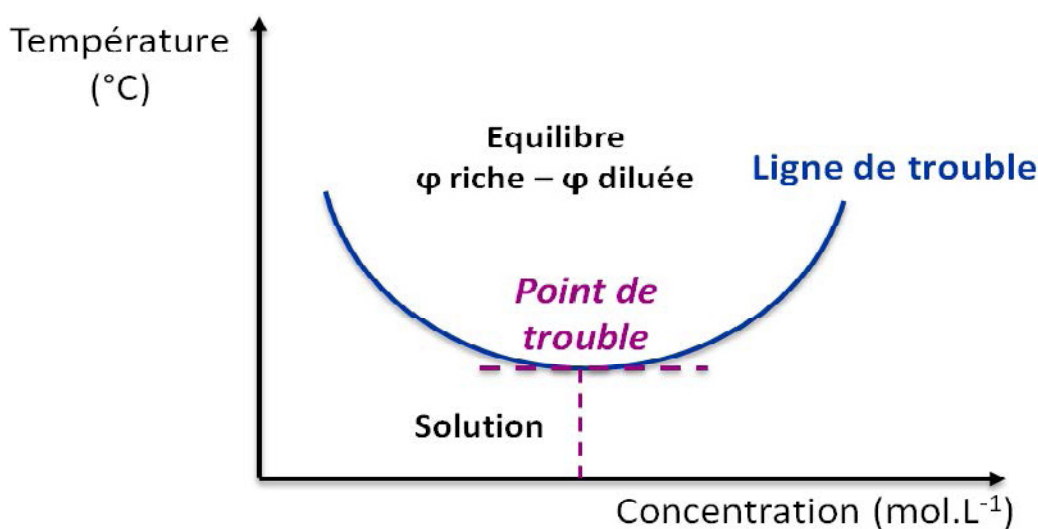


Figure II-3. Représentation du point de trouble d'un tensio-actif [13].

d. Propriétés micellaires

Dans un milieu aqueux, l'hydrophobicité d'une partie du surfactant conduit cette molécule à se placer de préférence à l'interface des deux phases [29]. Le tensio-actif possède une capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC) [24]. La micelle est une structure de type d'association, dans laquelle les molécules surfactives possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution.

A faible concentration, la dissolution d'un tensio-actif dans l'eau conduit à une solution de comportement idéal. Les molécules sont dispersées au hasard mais certaines s'arrangent à la surface pour former une fine couche à l'interface eau /air (Figure II-4A) [29].

Au-delà d'une certaine concentration, la surface est saturée, jusqu'au seuil de solubilité ou CMC (Figure II-4B) à partir duquel les molécules supplémentaires s'associent en agrégats micellaires (Figure II-4C).

En particulier, on utilise la CMC comme mesure de l'hydrophilie relative d'un surfactif ou d'un mélange. L'hydrophilie est lié aux interactions entre leurs groupes polaires et l'eau, et entre les groupes polaires eux-mêmes. Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions contenant des tensio-actifs. Elle permet de solubiliser l'huile dans l'eau, ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications comme la détergence et l'extraction sélective [30].

Pour déterminer la valeur de la CMC, on peut citer certaines méthodes: l'indice de réfraction, la conductivité, la diffusion de la lumière, les spectres d'absorption UV-visible ou d'émission ainsi les déplacements chimiques des protons en RMN [19].

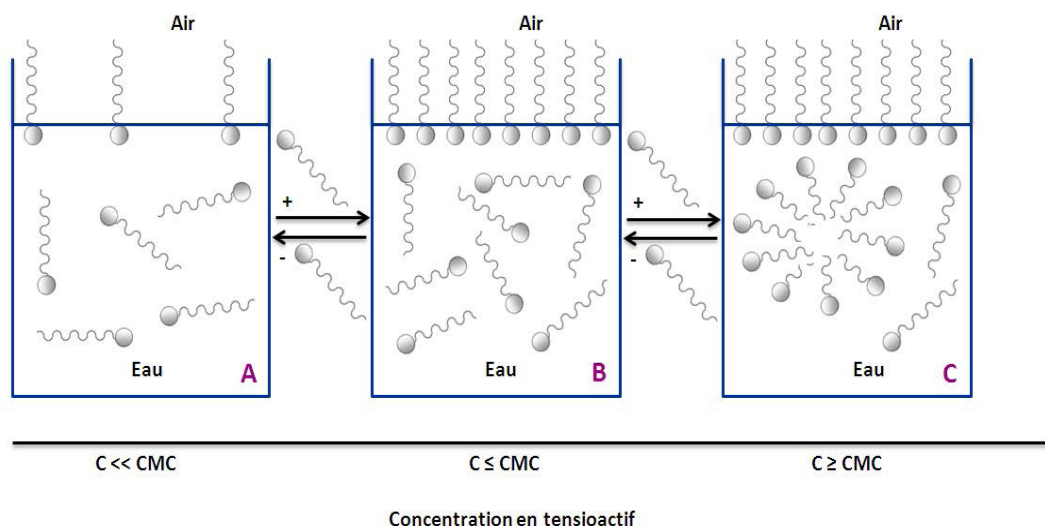


Figure II-4. Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration [13].

d.1. Facteurs influençant la CMC

En dehors des paramètres de la phase aqueuse (pH, force ionique, concentration en électrolytes, température,...), la valeur de la CMC va essentiellement dépendre de la nature des parties hydrophobe (longueur de la chaîne lipophile...) et hydrophile (nature de la tête polaire, Nature du contre-ion...) du tensio-actif [13].

La valeur de la CMC dépend également de facteurs externes tels que : la température, présence d'additifs.

d.1.1 Présence d'additifs

La présence d'additifs perturbe la valeur de la CMC. La présence d'impuretés ou de sousproduits organiques résultant de la synthèse de tensio-actifs peut modifier significativement la valeur de la CMC par rapport à celle d'un tensio-actif sous forme pure.

Les additifs organiques sont des composés généralement polaires, tels que les alcools et les amines, qui, à faible concentration, sont capables d'abaisser la valeur de la CMC en réduisant les répulsions entre tensio-actifs [3].

d.1.2 Effet de la température

La température est un facteur clé de la solubilisation et de la micellisation des tensio-actifs. L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'agencement des molécules d'eau entre elles et de leur structuration autour des groupements chimiques avec lesquels elles interagissent [3].

Pour les effets de la température, le comportement pour les tensio-actifs non-ionique est simple alors que pour les tensio-actifs ioniques est plus complexe, généralement la CMC passe par un minimum en fonction de la température et elle peut être réduite à une seule courbe parabolique symétrique (Figure II-5) [24].

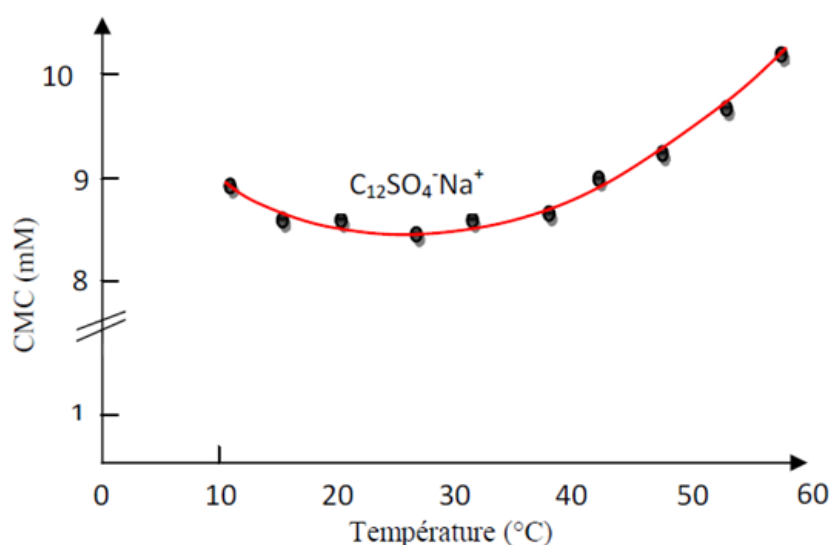


Figure II-5. Variation de CMC du dodécylsulfate de sodium en fonction de la température.

d.2. Détermination de la CMC des tensio-actifs [13]

Il existe plusieurs de méthodes pour déterminer la valeur de la CMC. La micellisation peut être suivie par spectroscopie RMN, conductimétrie, calorimétrie, viscosimétrie etc. La tensiométrie est la méthode expérimentale la plus utilisée. Cette dernière est basée sur la mesure de la force exercée par une solution de tensio-actifs sur une lame (méthode de Wilhelmy) ou un anneau (méthode du Noüy), en fonction de la quantité de tensio-actif en solution. Chaque méthode consiste à mesurer la tension superficielle à différentes concentrations en tensio-actif en réalisant des dilutions successives de la solution (Figure II-6).

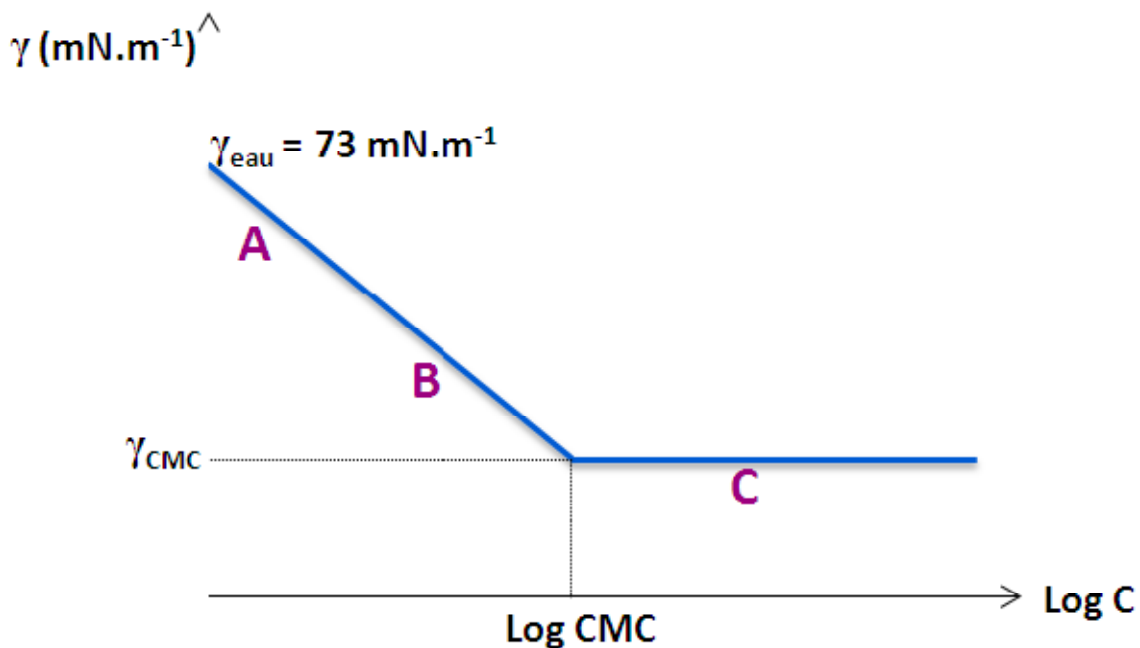


Figure II-6. Courbe $\gamma = f(\text{Log } C)$ d'un tensio-actif dans l'eau obtenue par Tensiométrie.

d.3. Efficacité et performance

Connaître la CMC d'un tensio-actif permet d'évaluer son efficacité et sa performance. La Figure II-7 décrit l'évolution de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration en tensio-actif dans trois situations différentes : A, B, et C [13].

Dans le cas où la tension superficielle de C après la CMC est plus basse que celles de A et B, c'est-à-dire que $\gamma_{\text{CMC } C} < \gamma_{\text{CMC } A \text{ et } B}$, le tensio-actif du cas C sera décrit comme plus performant que les tensio-actifs des cas A et B. La **performance** (en anglais, *effectiveness*) peut être décrite comme l'efficacité d'adsorption aux interfaces.

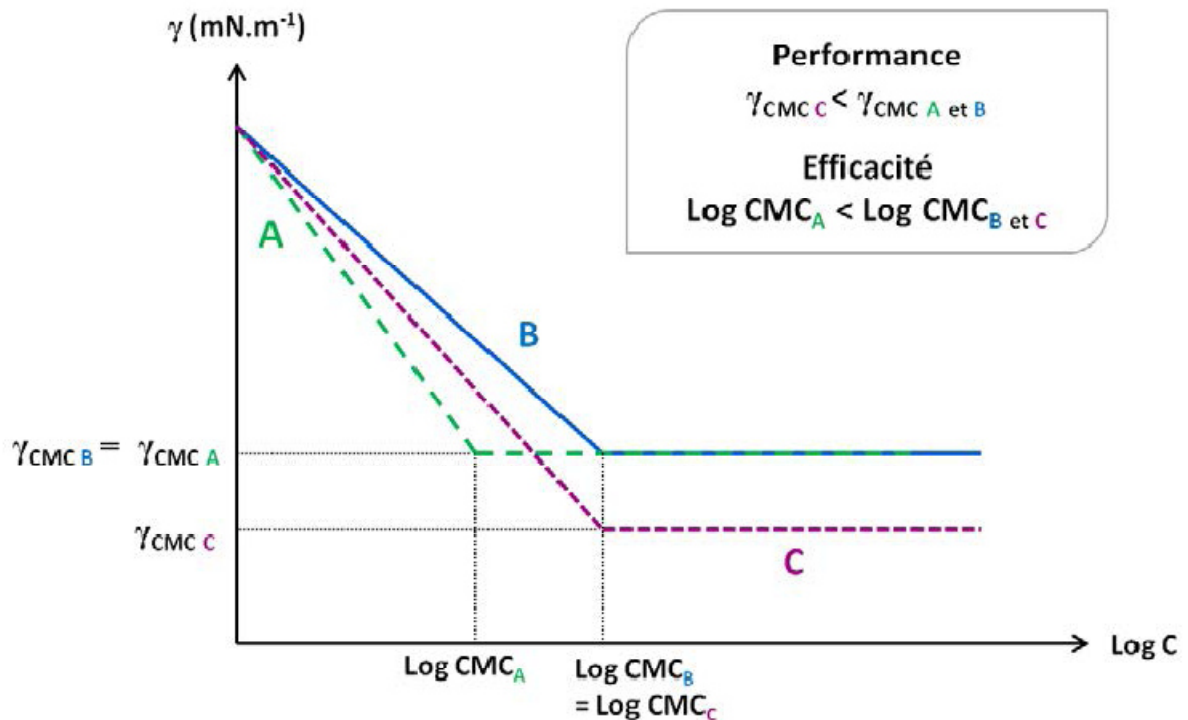


Figure II-7. Schéma de la fluctuation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensio-actif dans trois situations différentes A, B et C.

II.1.2 Propriétés pratiques

Le caractère amphiphile et les capacités d'adsorption aux interfaces ou d'auto-assemblage des molécules tensioactives sont responsables de nombreux phénomènes dans le domaine colloïdal. Les tensio-actifs peuvent par exemple renforcer la mouillabilité de certaines surfaces en améliorant leur polarité et leur affinité avec d'autres substances. Ils peuvent également augmenter la solubilité, la mobilité, la biodisponibilité et la biodégradation subséquente de composés organiques hydrophobes ou insolubles dans l'eau [30].

Les tensio-actifs facilitent la dispersion d'une phase dans une autre phase immiscible en formant des émulsions et des mousses de différents types, et améliorent la stabilité de ces systèmes thermodynamiquement instables. Les tensio-actifs sont très souvent utilisés, soit seuls soit en mélange de plusieurs tensio-actifs, pour formuler des solutions détergentes.

II.2 Relation entre HLB et Pouvoir Tensio-actif prédominant

II.2.1 Balance Hydrophile – Lipophile (HLB)

a. Concept

Les propriétés des tensio-actifs dépendent de l'équilibre existant entre les parties hydrophile et hydrophobe de la molécule [5]. Pour classer les tensio-actifs, William C. Griffin un ingénieur américain de la compagnie Atlas, a introduit le concept de Balance Hydrophile Lipophile (HLB) [31].

La HLB, définie par Griffin, est une valeur empirique qui représente la polarité globale des molécules amphiphiles. La HLB d'un tensio-actif est liée à sa solubilité [13].

Elle est définie sur une échelle arbitraire comprise entre 0 et 20, admettant que les composés dont la HLB va de 0 à ~10 sont essentiellement hydrophobes (lipophilie, tensio-actifs solubles dans les graisses) et que ceux dont la HLB varie de ~10 à 20 sont plutôt hydrophiles (tensio-actifs solubles dans l'eau) [29]. Le tableau suivant représente les valeurs d'HLB de quelques phases.

Tableau II-1. Valeur de la HLB de quelques phases typiques d'huiles [32].

Phase huile	HLB
Acide L'aurique	16
Acide Oléique	17
Alcool Décylique	14
Benzène	15
Huile de ricin	14
Kérosène	12
Lanoline	12
Cire de carnuba	10
Paraffine	09
Cire d'abeilles	11

b. Méthodes de détermination de la HLB

La HLB peut être déterminée expérimentalement par spectroscopies de RMN [33] ou masse, ou à partir de la CMC [13] et la CPG [33].

b.1. Méthode de Griffin 1

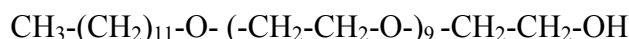
Il est possible de calculer approximativement la valeur de HLB des tensio-actifs non-ioniques polyéthoxylés par la formule empirique de Griffin [13,31].

$$HLB = \left(\frac{H}{H + L} \right) \times 20$$

Avec, H et L les masses molaires respectives de la partie hydrophile et de la partie lipophile. Cette relation n'est pas adaptée aux autres tensio-actifs car elle ne prend pas en compte la variété des structures, des groupes fonctionnels sur la chaîne hydrophobe et le caractère potentiellement ionique (contre-ions) des composés [33].

Exemple 1,

La condensation de l'alcool laurique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ avec dix molécules d'oxyde d'éthylène (ou oxirane), conduit à un tensio-actif non ionique de formule :



La partie lipophile de cette molécule est constituée par la chaîne hydrocarbonée $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-$ (de masse molaire 169 g/mol) et la partie hydrophile par le reste de la molécule (de masse molaire 457 g/mol).

L'indice HLB s'obtient par la formule :

$$HLB = \left(\frac{\text{masse molaire de la partie hydrophile}}{\text{masse molaire de l'ensemble de la molécule}} \right) \times 20$$

Soit numériquement :

$$HLB = 20 \times \frac{457}{626} = 14,6$$

Ce tensio-actif a surtout des propriétés détergentes.

b.2. Méthode de Griffin 2

Pour la plupart des polyols (sorbitol, glycérol) des esters d'acides gras, la valeur HLB peut être calculée, de manière approximative aussi, avec l'équation suivante [31,34]:

$$HLB = \frac{1}{5} \left(1 - \frac{S}{A} \right) \times 100$$

Où, S est l'indice de saponification de l'ester et A l'indice d'acide.

Le HLB de Griffin est largement utilisé en particulier pour les tensio-actifs non-ioniques éthoxylés, mais il n'y a pas de calcul proposée pour d'autres types de tensio-actifs tels que les ioniques ou bien des non-ioniques contenant de l'azote ou du phosphore.

Exemple 2,

Pour le mono-stéarate de glycérol (1-stéaryl-sn-glycérol, $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_4$) la HLB sera de 4,2 en sachant que, l'indice de saponification est de 154,4 et l'indice d'acide de 197,1

$$HLB = \frac{1}{5} \left(1 - \frac{154,4}{197,1} \right) \times 100 = 20(1 - 0,79) = 4,2$$

La valeur est caractéristique d'une molécule hydrophobe qui sera utilisée pour stabiliser une émulsion eau dans huile.

b.3. Méthode de Griffin 3

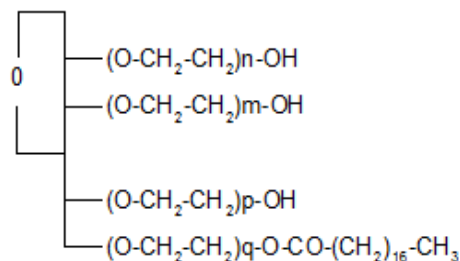
Quand l'indice de saponification est difficile à obtenir et pour les substances insaponifiables on utilise la relation empirique suivante [34]:

$$HLB = \left(\frac{E + P}{5} \right)$$

E : représente le pourcentage du poids en chaînes oxyéthylène dans la molécule.

P : représente le pourcentage d'alcool polyhydroxylé (glycérol, sorbitan, etc.).

Exemple 3,



sorbitan polyoxyéthyléné

Dans le cas d'un sorbitol polyoxyéthylénique comme représenté dans la figure ci-dessus, si les valeurs de n, m, p et q sont identiques et égales à l'unité, E est estimé à 29% et P à 8%. La HLB est équivalente à 7,4:

$$HLB = \frac{29 + 8}{5} = 7,4$$

La valeur de la HLB préconiserait d'utiliser ce tensio-actif comme agent mouillant.

b.4. Méthode incrémentielle de Davies

Davies et Rideal ont proposé une relation dans laquelle chaque groupe fonctionnel hydrophile ou lipophile représentait une valeur à incrémenter aux autres [33]. L'HLB est calculée par addition des incréments de valeurs correspondant à chaque groupe lipophile ($H_{l,i}$) et à la nature des sites hydrophiles présents ($H_{h,i}$). On considère que l'équilibre hydrophile/lipophile est à 7, un tensio-actif à tendance hydrophobe ayant une HLB inférieure à 7, et un tensio-actif à tendance hydrophile ayant une HLB supérieure à 7 [13,34].

$$HLB = \sum H_{h,i} - \sum H_{l,i} + 7$$

Où, $H_{h,i}$ et $H_{l,i}$ sont respectivement les contributions des parties hydrophiles et hydrophobes.

Dans cette expression, les effets de différents groupes hydrophiles sont différenciés, mais ces contributions empiriques ne sont pas définies pour tous les types de groupes polaires et il n'est pas possible de classer les phospholipides, les esters de saccharose ou les tensio-actifs fluorés.

Exemple 4,

Tensio-actif de : $\text{CH}_3(-\text{CH}=\text{CH}-)(-\text{CH}_2-)_{14}-\text{COO}^- \text{Na}^+$

Ce qui permet de calculer la HLB comme étant :

Σ groupements hydrophiles	-COO ⁻ Na ⁺		19,1
Σ groupements lipophiles	1	-CH ₃	-0,475
	14	-CH ₂ -	-6,65
	2	-CH=	-0,95

$$HLB = (19,1 - 8,075) + 7 = 18,02$$

c. Détermination du HLB critique:

Pour étendre le concept et prendre en compte l'influence de la phase huileuse dans la formulation des émulsions, Griffin introduit la notion de HLB requis. Cette valeur indique le HLB du tensio-actif pour obtenir une émulsion stable [31,35].

Selon Griffin, la HLB est une propriété additive. Lorsque deux tensio-actifs sont mélangés, le HLB du mélange prend une valeur intermédiaire entre les HLB des tensio-actifs. Cette valeur, pour un mélange de deux tensio-actifs A et B, est exprimé par la relation suivante, en tenant compte du taux respectif des deux produits:

$$HLB_{mélange} = \frac{Q_A HLB_A + Q_B HLB_B}{Q_A + Q_B}$$

Avec, Q_A et Q_B les taux respectif de deux tensio-actifs A et B, respectivement. Cette relation suppose qu'il n'y ait pas d'interactions entre les composés A et B.

II.2.2 Propriétés fonctionnelles des tensio-actifs

Les tensio-actifs constituent l'une des grandes familles d'auxiliaires chimiques. Ils ont la particularité de posséder des propriétés multiples, comme celle de disperser les corps gras dans l'eau, mais peuvent aussi présenter de nombreux autres rôles [5,13].

a. Pouvoir moussant

Une mousse est une dispersion d'un gaz, le plus souvent de l'air, dans un liquide, en présence d'un troisième composant. Les molécules amphiphiles vont s'adsorber aux interfaces gaz/liquide et les stabiliser par abaissement de la tension superficielle, limitant ainsi l'éclatement des bulles de mousse (Figure II-8) [13].

b. Pouvoir anti-moussant

Les anti-mousses sont des produits susceptibles de se rassembler aux interfaces et de désorganiser les films superficiels en faisant chuter leurs propriétés mécaniques [5].

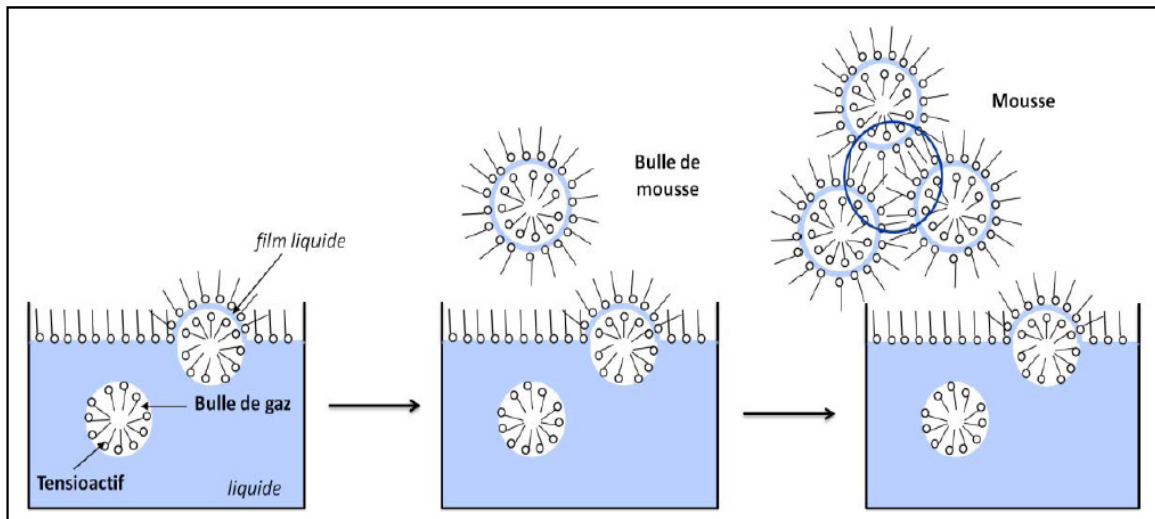


Figure II-8. Schéma de la formation d'une mousse.

c. Pouvoir mouillant

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

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Plus l'angle de contact est faible, plus le liquide (ou la solution) mouille la surface (ex. tissu, peau ...). La Figure II-9 décrit les types de mouillage définis par l'angle de contact.

- $\theta = 180^\circ$, la surface solide adhère simplement au liquide (mouillage nul).
- $\theta = 90^\circ$, la surface est immergée par le liquide.
- $\theta < 1^\circ$, il y a submersion (mouillage presque parfait).

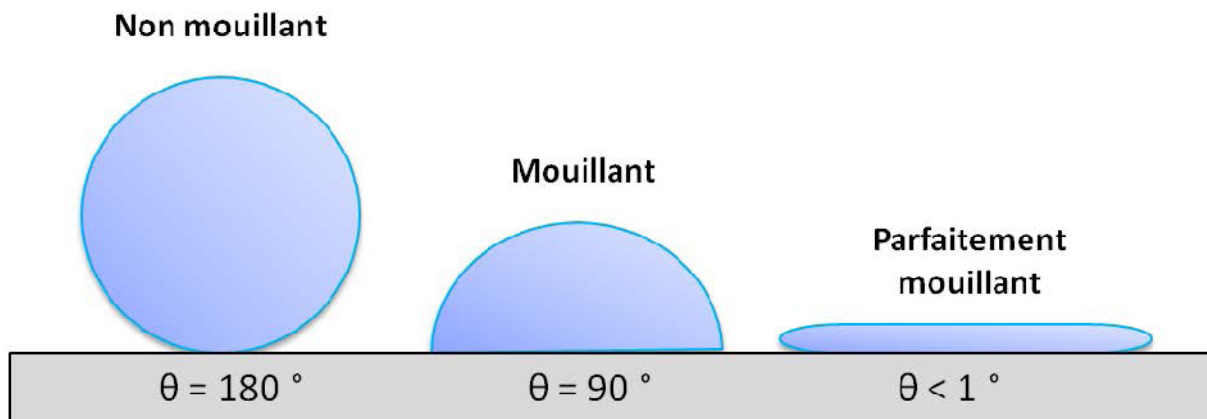


Figure II-9. Schémas du mouillage d'une surface par des gouttes de différentes solutions.

L'ajout de tensio-actifs dans l'eau abaisse les tensions superficielles aux interfaces eau-surface et eau-air, améliorant ainsi le coefficient de diffusion et donc le temps de mouillage [13].

d. Pouvoir émulsifiant

Les tensio-actifs participent au phénomène de dispersion de particules liquides, dans une autre phase liquide non miscible. Ce phénomène est appelé émulsification. Suivant le protocole d'émulsification employé et les propriétés physico-chimiques du tensio-actif utilisé, on obtient soit une émulsion eau dans huile (E/H) ou huile dans eau (H/E) (Figure II-10) [13].

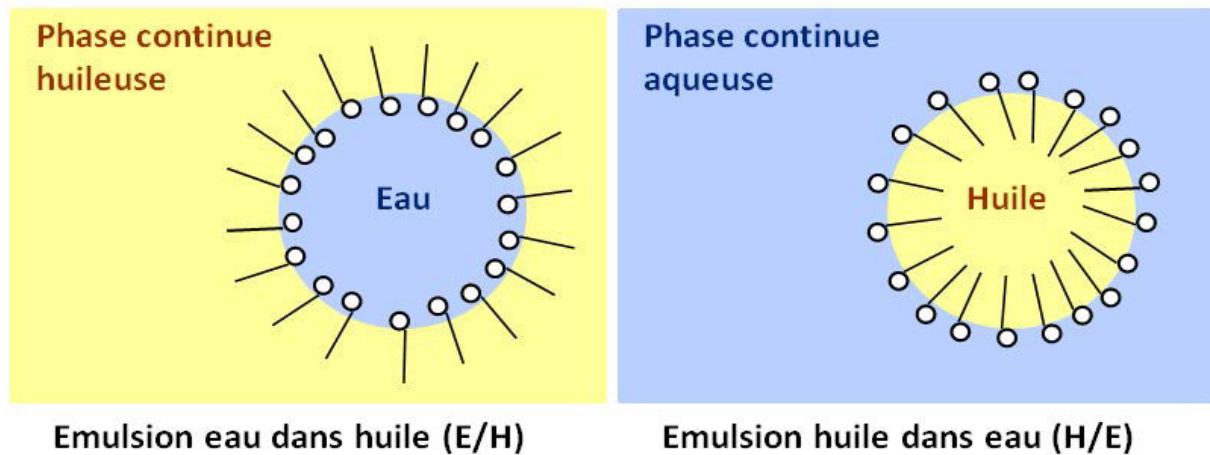


Figure II-10. Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E.

e. Pouvoir solubilisant

Dans la configuration des micelles, des matières organiques peu ou pas solubles dans l'eau peuvent s'incorporer dans le cœur lipophile des agrégats de tensio-actifs (Figure II-11). On observe alors une solubilisation⁶⁰. Cette propriété solubilisante est très recherchée en détergence et dans les systèmes de dépollution des sols [13].

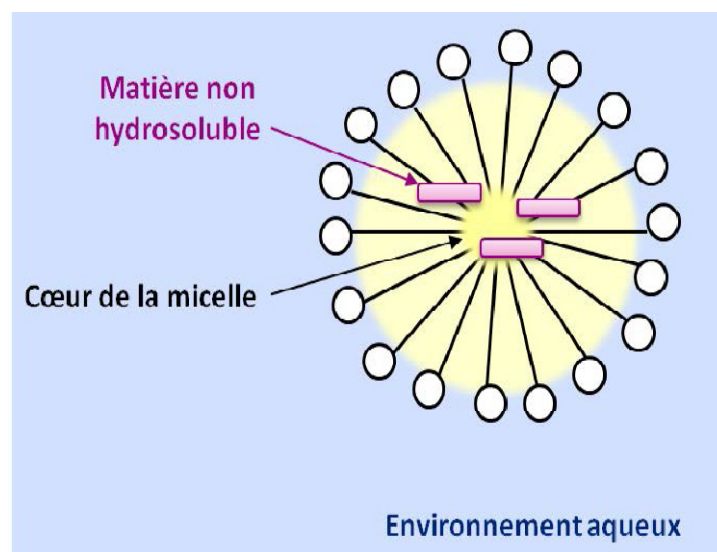


Figure II-11. Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle.

f. Pouvoir encapsulant

En présence d'eau et dans certaines conditions de température et de pH, lorsque les molécules tensioactives sont organisées en phase lamellaire, elles sont capables de former des vésicules.

Ces configurations supramoléculaires sphériques sont constituées d'un coeur aqueux et d'une ou plusieurs couches de tensio-actifs (Figure II-12). Les vésicules constituent des réservoirs potentiels à l'intérieur desquels peuvent être encapsulés des substrats hydrophiles ou lipophiles [13].

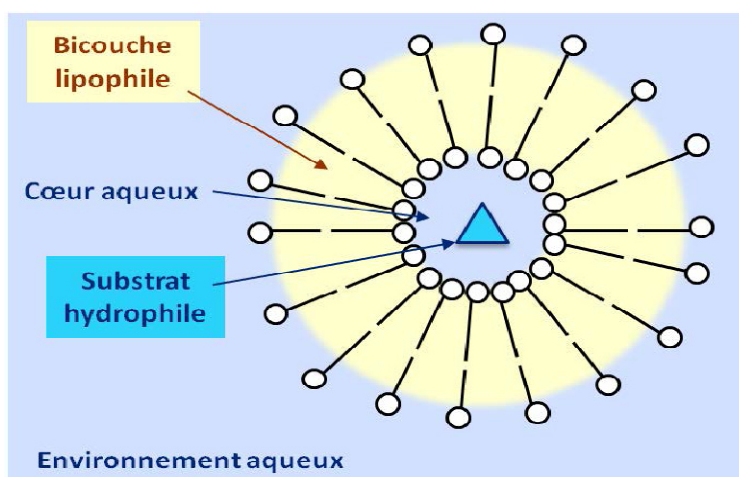


Figure II-12. Encapsulation d'un substrat hydrophile.

g. Pouvoir dispersant

Il augmente la stabilité des suspensions de petites particules solides dans un liquide en évitant leur agrégation. Cette caractéristique est utilisée pour des dispersions de pigments dans les peintures [5].

h. Pouvoir détergent

Il permet, aux agents de surface, de détacher d'un support les produits qui le souillent et de les maintenir en dispersion. Il résulte principalement de la conjugaison des pouvoirs mouillant, émulsionnant et dispersant. Il n'existe pas de détergent universel et chaque application nécessite le choix des produits et d'une formulation [5].

Cette liste de propriétés n'est pas exhaustive, les agents de surface peuvent également avoir un pouvoir antistatique, épaississant ..., ce qui explique l'extrême diversité de leurs applications. Les surfactants sont en effet indispensables dans de nombreux aspects de la vie courante.

II.2.3 Relation entre HLB et Pouvoir Tensio-actif prédominant

La HLB est l'expression directe de l'équilibre hydrophile/lipophile, qui conditionne les propriétés et les domaines d'application des tensio-actifs (Tableau II-2). La valeur de la HLB varie de 0 à 20. Selon cette échelle, les tensio-actifs les moins solubles dans l'eau (moins

hydrophiles), ont une HLB proche de 0. À l'opposé, les tensio-actifs les plus solubles dans l'eau (plus hydrophiles), ont une HLB proche de 20 [5]. Donc, les tensio-actifs peuvent être :

Anti-Moussants: Si l'HLB est entre 2 et 3, il fera dire que cet amphiphile est lipophile et utilisera comme agent anti-mousse.

Moussants: Ils facilitent la dispersion d'un gaz dans un liquide. Les agents moussants ont souvent une HLB comprise entre 3 et 8.

Mouillants: Ils facilitent l'étalement des produits et diminuent la tension entre un liquide et un solide. Les agents mouillants ont souvent une HLB comprise entre 7 et 9.

Détergents: Ils facilitent l'élimination des impuretés lors du rinçage. Les agents détergents ont souvent une HLB comprise entre 13 et 15.

Solubilisants: Ils permettent de solubiliser des substances insolubles par formation de micelles. Les agents solubilisants ont souvent une HLB comprise entre 15 et 20.

Emulsionnants: Ils diminuent la tension entre deux liquides par la formation d'émulsions. Les émulsions H/E (huile dans l'eau) ont besoin de tensio-actifs dont le HLB est compris entre 10 et 12. Les émulsions E/H (eau dans l'huile) requièrent un tensio-actif dont l'HLB est entre 4 et 6.

Tableau II-2. Relation entre valeur HLB et domaine d'application d'un tensio-actif [5].

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

En conclusion,

Le concept de la HLB est intéressant quand on veut comparer la qualité des émulsions et les propriétés stabilisatrices des émulsifiants. Cependant il souffre de certaines insuffisances tel que:

la HLB ne prend pas en considération certains facteurs comme: l'ionisation en fonction du pH, l'influence de la température, la concentration en émulsifiant et l'interaction possible entre les phases continues et dispersées.

II.3 Exercices d'application

Exercice II-1.

La majorité des détergents ou des cosmétiques utilisés au quotidien contiennent des tensio-actifs. Une solution de SDS de concentration molaire $C_{\text{SDS}} = 0,040 \text{ mol/L}$ a été préparée. On introduit dans un bécher 75 mL d'eau distillée et on ajoute un volume V de la solution de SDS.

La conductivité σ de la solution obtenue est mesurée avec une sonde conductimétrique. Les mesures sont consignées dans le tableau ci-après. C désigne la concentration molaire du SDS dans le mélange obtenu. La température est supposée constante pendant l'expérience.

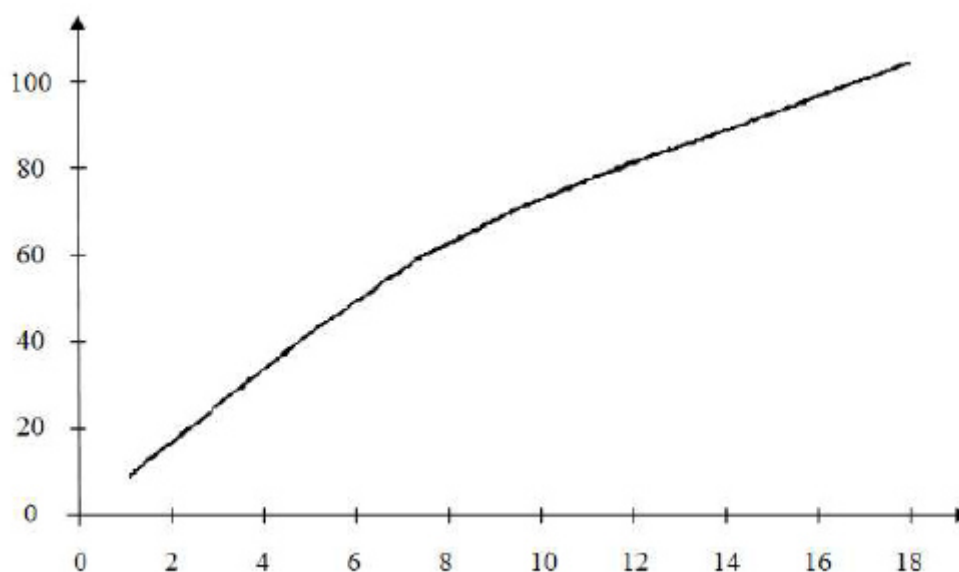
V(mL)	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	50,0
C(mmol/L)	1,0		4,71	6,67	8,42	10,0	11,4	12,7	13,9	16,0
σ (mS/m)	9,07	21,8	41,1	55,5	65,0	72,0	77,6	82,7	87,6	96,0

Données : Formule brute du SDS : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$; Masse molaire du SDS : $M = 288 \text{ g/mol}$;
Espèce tensioactive du SDS: ion dodécylsulfate $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$.

1– En moyenne, la masse molaire des micelles de SDS dans l'eau est égale à 17 kg/mol. Le nombre d'ions dodécylsulfate présents dans la micelle représentée ci-dessus correspond-il à la réalité ? Justifier par un calcul.

2– Détermination de la concentration micellaire critique du SDS .

L'apparition de micelles se produit au-delà d'une certaine concentration massique en tensio-actif, appelée concentration micellaire critique (CMC) exprimée en g/L. La courbe ci-dessous a été tracée à partir des mesures obtenues expérimentalement. Elle permet de déterminer, par une méthode graphique, la CMC du SDS.



- a– Déterminer la valeur manquante dans le tableau.
- b– Quelles sont les grandeurs représentées en abscisse et en ordonnée ? Préciser leurs unités.
- c– Expliquer l'allure de la courbe. Justifier le fait que la valeur de la CMC du SDS peut être déduite de l'abscisse du point de la rupture de pente.
- d– On verse 0,30 g de SDS dans 200 mL d'eau distillée. La solution obtenue comporte-t-elle des micelles ? Expliquer la démarche suivie.

Exercice II-2.

La notion de HLB (Hydrophilic - Lipophilic Balance) a été introduite en 1954 par Griffin. Il s'agit d'une échelle arbitraire à l'usage habituel.

Soit E le pourcentage en masse de la partie hydrophile d'un tensio-actif,

- 1– Ecrire la relation qui lie HLB et E .
- 2– Soit les tensio-actifs: $C_{12}EO_{20}$, $C_{12}EO_4$ et $C_{18}EO_2$, quel serait l'ordre de solubilité de ces tensio-actifs dans l'eau ?
- 3– Le concept de l'HLB est intéressant, mais il souffre de certaines insuffisances, les quelles?



Chapitre III
Milieu colloïdal

Chapitre III

Milieu colloïdal

III.1 Notion de milieu colloïdal	48
III.1.1 Introduction: Un peu d'histoire	48
III.1.2 Domaine colloïdal	48
III.1.3 Définition des dispersions colloïdales	48
III.1.4 Classification des colloïdes	49
a. Colloïdes hydrophiles	49
b. Colloïdes hydrophobes	49
III.1.5 Importance des colloïdes	50
III.1.6 Caractéristiques des dispersions colloïdales	50
a. Caractéristiques physiques	50
b. Caractéristiques des solutions colloïdales	50
III.1.7 Taille et dispersion des colloïdes	50
III.1.8 Formes et types de colloïdes	51
III.1.9 Concentration	52
III.1.10 Préparation des dispersions colloïdales	53
a. Approche descendante	53
b. Approche ascendante	53
III.2 Interactions inter-particulaires	54
III.2.1 Interactions de Van Der Waals	54
a. Interaction dipôle-dipôle entre particules	54
b. Approche microscopique	54
b.1. Interaction dipôle permanent – dipôle induit	54
b.2. Interaction dipôle permanent – dipôle permanent	54
b.3. Interaction dipôle induit – dipôle induit	55
c. Approche macroscopique	55
c.1. Théorie de Hamaker	55
III.2.2 Interactions électrostatiques répulsives- Théorie de la double couche	56
a. Conception d'Helmholtz	56
b. Conception de Gouy-Chapman	56
c. Modèle de Stern	56
III.2.3 Répulsion stérique	57
III.2.4 Interactions capillaires	58
III.2.5 Autres types d'interaction	58
a. Répulsion de Born	58
b. Forces de solvatation	58
c. Effet hydrophobe	59
d. Interaction répulsive entre les têtes polaires	59
e. Forces de proximité	59
f. Interactions hydrodynamiques	59
g. Liaisons hydrogène	59
h. Mouvement brownien	59
III.3 Compétition agrégation/Stabilisation des colloïdes	61
III.3.1 Agrégation des tensio-actifs en solution	61
a. Relation structure-morphologie des agrégats	61
b. Système moléculaire organisé	62
c. Nombre d'agrégation	62

III.3.2	Compétition agrégation/Stabilisation des colloïdes	63
a.	Protection électrostatique des colloïdes chargés- Théorie DLVO	64
a.1.	Addition des potentiels électrostatiques et de Van der Waals	64
a.2.	Concentration critique de coagulation	65
b.	Protection stérique et électro-stérique	66
b.1.	Influence du polymère	67
c.	Comparaison des stabilisations électrostatiques et stériques	68
III.4	Exercices d'application	69

III.1 Notion de milieu colloïdal

III.1.1 Introduction: Un peu d'histoire

La science des colloïdes a vu le jour dès le *XIX^{ème}* siècle, lorsque l'existence de molécules était encore controversée. Dans les années 1930-1940, l'intérêt scientifique pour les colloïdes s'est développé avec la découverte des premières applications technologiques. Depuis les années 60, des nouveaux problèmes technologiques sont apparus, comme la fabrication de dispersions synthétiques pour revêtements, le développement de nouveaux combustibles, la pollution de l'environnement, la fabrication des céramiques, les phénomènes de corrosion, la biotechnologie, les processus de séparation [36].

Dans le même temps, les suspensions mono-dispersés de particules colloïdales et la mécanique des fluides à l'échelle colloïdale progressa fortement. Le nouvel essor des colloïdes a bénéficié également des progrès de la théorie des forces inter-particulaires, couplés au développement de plusieurs techniques expérimentales nouvelles.

Alors qu'il a été longtemps difficile de mesurer précisément les forces et les propriétés des particules à l'échelle colloïdale, ces techniques ont rendu possible la mesure directe et précise de la taille, de la forme, de la concentration et des forces attractives et répulsives entre des surfaces séparées par quelques nanomètres.

III.1.2 Domaine colloïdal

En raison de leur petite taille, les systèmes colloïdaux présentent des caractéristiques physiques (optiques, électriques, magnétiques, etc.) qui sont propres à cette classe de matériaux. Depuis longtemps, ces objets sont intensivement utilisés dans de nombreux produits industriels (peintures, encres, revêtements, cosmétiques, nourriture, etc.) [37].

Depuis les années 90, les propriétés des colloïdes suscitent une attention particulière en raison de leurs potentielles applications dans des domaines scientifiques émergents (nanotechnologie, microélectronique, nano biotechnologie etc.). Une caractéristique particulière de ces systèmes est leur aptitude à s'auto-assembler pour former des réseaux organisés d'objets. Cette propriétés uniques des colloïdes leur permettent d'être considérés comme des briques de base pour la fabrication de nanostructures.

De nos jours, une très grande variété de colloïdes, de matériaux, formes et tailles différents sont synthétisés, augmentant le potentiel scientifique et technologique de ces systèmes.

III.1.3 Définition des dispersions colloïdales

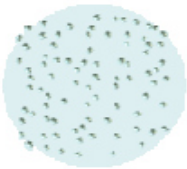
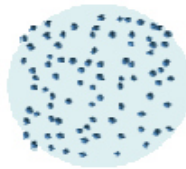

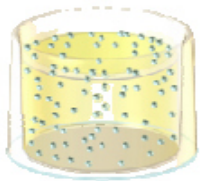
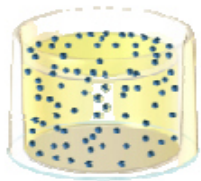
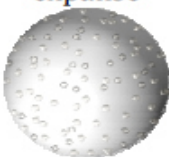
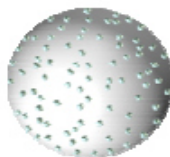
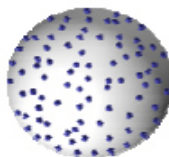
Un colloïde est une substance sous forme de liquide ou de gel qui contient en suspension des particules suffisamment petites pour que le mélange soit homogène. Il ne diffuse pas à travers les membranes semi-perméables et dans un fluide, il forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont de 2 à 2000 nanomètres (nanoparticule).

Les colles et les gels sont des colloïdes qui forment en solution des suspensions dites colloïdales. Les suspensions colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions (particules

de taille supérieure à $0,2\ \mu\text{m}$) et les solutions vraies (particules de taille inférieure à $2\ \text{nm}$). Le terme colloïde vient du mot grec kolla (colle), a été utilisé pour la première fois par Thomas Graham en 1861[39].

Un système colloïdal est constitué de deux phases ; une phase dispersée et une phase de dispersion, qui peuvent toutes les deux être solides, liquides ou gazeuses (Tableau III-1).

Tableau III-1. Différents types de dispersions colloïdales et quelques exemples.

		Phase dispersée		
		Gaz (bulles)	Liquide (gouttes)	Solide (particules)
Phase de dispersion	Gaz	-	Aérosol liquide Brouillard, brume 	Aérosol solide Fumée, poussière 
	Liquide	Mousse Mousse de savon 	Émulsion Lait, mayonnaise 	Sol/Suspension Dentifrice, encre 
	Solide	Mousse solide Polystyrène expansé 	Émulsion solide Beurre, opales 	Suspension solide Plastique pigmenté 

III.1.4 Classification des colloïdes

Jusqu'à présent, il existait deux grandes classes de colloïdes, les colloïdes hydrophiles et les colloïdes hydrophobes, différant par l'affinité des particules de la phase dispersée pour le milieu dispersant [39].

a. Colloïdes hydrophiles ont une grande affinité pour l'eau et adsorbent donc une couche d'eau protectrice, qui se fixe à la matière solide par des liaisons physico-chimiques, avec des groupements OH, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, totalement ou partiellement ionisés. Dans cette catégorie on trouve les protéines, les carbohydrates et les produits organiques généralement présents dans les eaux.

b. Colloïdes hydrophobes qui n'ont aucune affinité pour l'eau, n'ont pas de couche protectrice. Leur stabilité est due à la charge électrique développée par les particules qui

engendrent une répulsion mutuelle empêchant toutes agrégations. Ils proviennent des substances peu ou pas solubles tels que les produits minéraux et en particulier les métaux, leurs oxydes et leurs hydroxydes dont la stabilité dépend de l'interaction entre deux particules mettant en jeu deux forces contraires. Une force de répulsion qui dépend de la charge électrique entre deux particules de même signe et une force d'attraction (type de Van Der Waals) qui tend à rassembler les particules afin d'atteindre une énergie potentielle minimale, en fonction de la distance interarticulaire.

III.1.5 Importance des colloïdes [39]

- Adsorbent les micropolluants organiques et minéraux;
- Adsorbent les micro-organismes;
- Protègent les micro-organismes vis-à-vis des bactéricides utilisés pour la désinfection des eaux;
- Ont un pouvoir réducteur vis-à-vis des oxydants utilisés pour la désinfection des eaux:
- Particules trop petites pour sédimenter dans un temps raisonnable.
- Surface chargée négativement; répulsion, prévention de collisions.

III.1.6 Caractéristiques des dispersions colloïdales

a. Caractéristiques physiques

Malgré la grande diversité de systèmes colloïdaux, il possède quelques propriétés bien caractérisées, qui sont [40]:

- La diffusion est lente en phase aqueuse.
- Les phénomènes osmotiques sont faibles mais mesurables.
- Leurs propriétés optiques sont particulières.
- Leurs solubilités sont très variables, ils dépendent de nombreux facteurs.
- Ils développent en solution une énorme surface de contact.
- La solution colloïdale se sépare en deux phases, l'une contenant solvant l'autre le colloïdal.

b. Caractéristiques des solutions colloïdales

Les solutions colloïdales sont caractérisées par deux propriétés fondamentales [40]:

- La surface développée par les molécules dispersées est considérable, il en découle des phénomènes d'agrégation et des propriétés hydrodynamiques nouvelles.
- Les solutions colloïdes sont chargées électriquement.

III.1.7 Taille et dispersion des colloïdes

Les systèmes colloïdaux sont généralement polydispersés ce qui signifie que la taille (et/ou la forme) des particules au sein de la suspension colloïdale varie. Cette gamme de taille varie en

fonction de la masse volumique du matériau constituant la phase dispersée et peut être étendue jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres [41].

La Figure III-1 représente un exemple d'histogramme (ou une courbe de dispersion) donnant la dispersion en taille de colloïdes en suspension aqueuse. Cet histogramme montre la relation entre la fréquence (f_i) et le diamètre des particules (D_i), cette relation s'écrit :

$$f_i = \frac{N_i}{N_{tot}}$$

Où, N_i est le nombre de particules ayant un diamètre D_i donné et N_{tot} est le nombre total de particules.

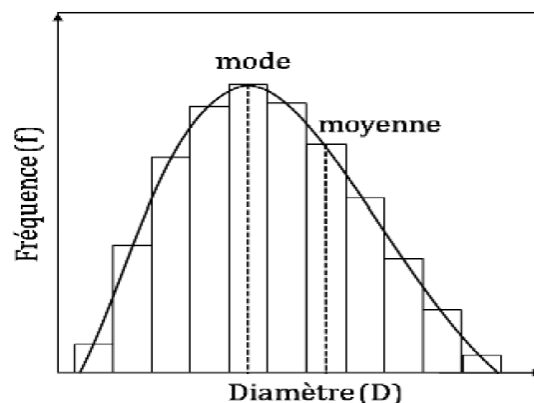


Figure III-1. Histogramme et courbe de distribution en taille d'une dispersion colloïdale.

III.1.8 Formes et types de colloïdes

La forme et la nature des objets solides en suspension dans un solvant peuvent être variées. Lorsque la phase dispersée est un liquide ou un gaz, les gouttelettes ou les bulles sont sphériques. Alors que, pour une phase dispersée solide, la forme des particules est variée telle que : sphères, bâtonnets, fils, disques, lentilles, tubes, cubes, etc. Quelques exemples de systèmes colloïdaux sont représentés en fonction de leurs gammes de taille sur la Figure III-2. Les composants d'une phase dispersée solide peuvent être [41] :

- des petites particules telles que, les particules d'or, les colloïdes de silice et les nanotubes de carbone.
- des macromolécules telles que, les microsphères de polystyrène, les protéines et les molécules d'ADN.
- des entités biologiques telles que, les cellules, les virus et les bactéries.

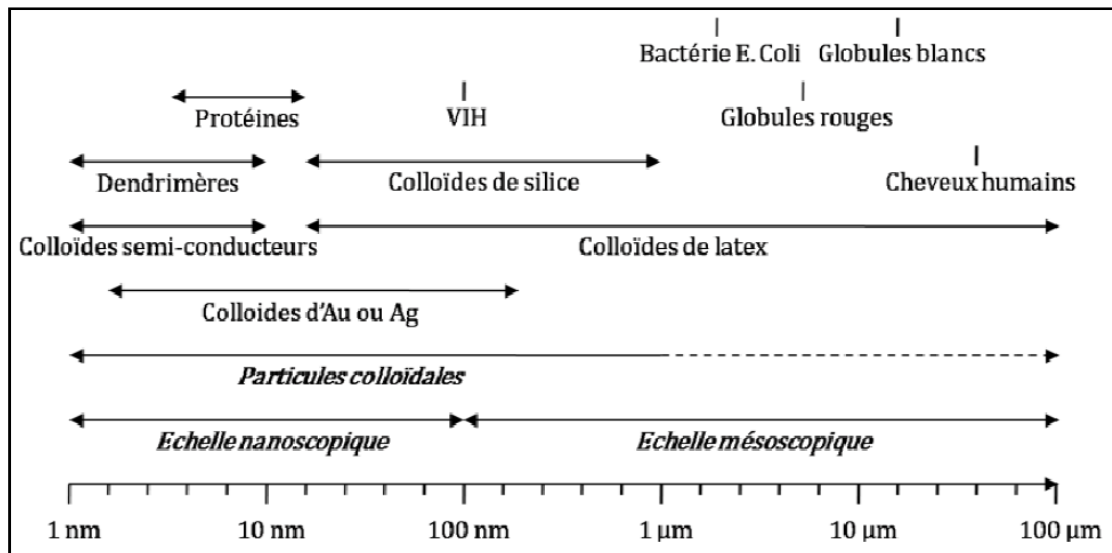


Figure III-2. Exemples de suspensions colloïdales et leurs gammes de taille caractéristiques.

Notons que, selon les méthodes de synthèse utilisée, la taille, la forme ou encore le solvant des nanoparticules peut varier.

III.1.9 Concentration

Le nombre volumique de particules, la fraction volumique et la fraction massique sont les mesures les plus courantes de la concentration d'une dispersion colloïdale [42].

- Le nombre volumique de colloïdes (n) exprime le nombre total de particules (N) contenu dans un volume de dispersion (V) et est exprimé en (particules /mL) :

$$n = \frac{N}{V}$$

- La fraction volumique (ϕ) est le rapport des volumes de la phase dispersée et la phase de dispersion, elle est généralement exprimée en pourcentage (%), soit :

$$\phi = \frac{N V_p}{V} = n V_p$$

Où, V_p est le volume d'une particule.

- De manière analogue, la fraction massique ($w\%$) est le rapport des masses des deux phases :

$$w = \frac{N V_p \rho_p}{V \rho_s} = \frac{\phi \rho_p}{\rho_s}$$

Où ρ_p et ρ_s sont les masses volumiques des particules et du milieu de dispersion respectivement.

Notons que la concentration de la suspension a une influence sur sa stabilité. En effet, l'interaction entre les particules d'une suspension diluée est plus faible que dans le cas d'une suspension concentrée [37,41].

III.1.10 Préparation des dispersions colloïdales

Les dispersions colloïdales peuvent être obtenues par deux approches distinctes : une approche descendante et une approche ascendante (Figure III-3). Ces deux approches sont couramment connues sous leurs noms anglais (topdown) et (bottom-up), respectivement [37,43].

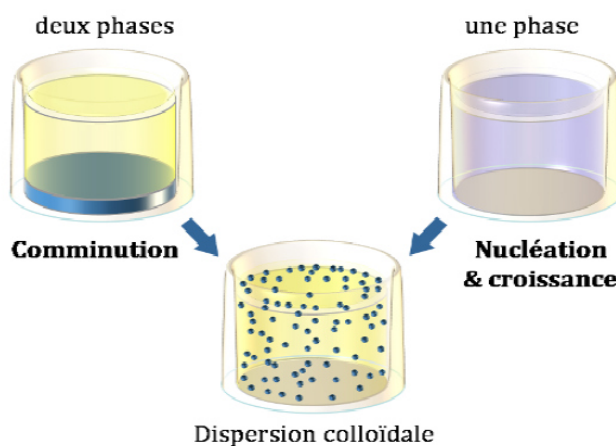


Figure III-3. Approches ascendante (nucléation et croissance) et descendante (comminution) pour la préparation de dispersions colloïdales.

a. Approche descendante

L'approche descendante consiste à dégrader un matériau brut et à réduire la taille des particules par une action physique telle que celle d'un faisceau d'électrons.

b. Approche ascendante

L'approche ascendante concerne les méthodes dans lesquelles la phase dispersée est formée à partir d'une phase mère homogène sursaturée. La sursaturation de la phase mère est atteinte soit par des changements des paramètres physiques (tels que la température et la pression), soit par des changements de la composition chimique (réaction chimique). L'approche ascendante se décompose en deux étapes, la nucléation (formation de centres de cristallisation) et la croissance des cristaux. La Figure III-4 montre une séquence typique de synthèse de nanoparticules par cette approche.

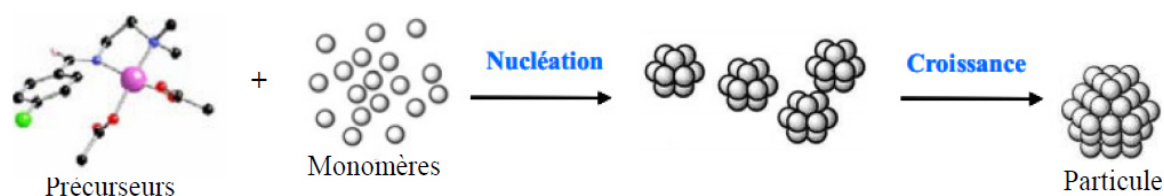


Figure III-4. Schéma des étapes de synthèse de particules colloïdales par voie ascendante.

III.2 Interactions inter-particulaires

III.2.1 Interactions de Van Der Waals

a. Interaction dipôle-dipôle entre particules

Les charges électriques portées par les particules immergées dans la phase aqueuse et dans le milieu non polaire ne sont pas identiques en raison des différences de polarisabilité. La Figure III-5 donne une représentation schématique du comportement de deux particules à l'interface entre l'eau et un liquide non-polaire [22].

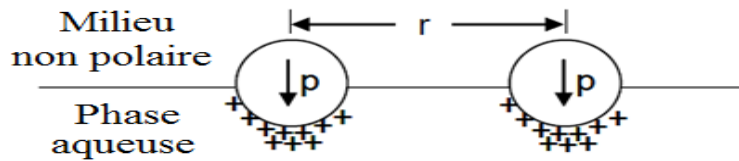


Figure III-5. Schéma de particules à une interface eau/milieu non polaire.

La dissymétrie des charges autour de la particule crée un moment dipolaire. L'interaction répulsive entre ces moments dipolaires est à longue portée. Les dipôles voisins se repoussent alors à travers la phase aqueuse et la phase non polaire.

b. Approche microscopique

A l'échelle macroscopique, on distingue trois formes distinctes d'interactions regroupées sous ce nom de forces de Van Der Waals: les interactions dites de *Keesom* s'exercent entre dipôles permanents et dépendent de l'orientation des dipôles, les interactions de *Debye* s'exercent entre le dipôle induit d'une molécule non-polaire et un dipôle permanent, et enfin, les interactions de *London* entre dipôles électrostatiques induits [22].

b.1. Interaction dipôle permanent – dipôle induit

L'expression de l'énergie potentielle totale pour deux molécules interagissant entre elles (une avec un dipôle permanent et l'autre avec un dipôle induit) est:

$$U_D = - \frac{(\alpha_{e2}\mu_1^2 + \alpha_{e1}\mu_2^2)}{(4\pi \epsilon_0)^2} r^{-6}$$

Où, α_e est la polarisabilité électronique, μ le moment dipolaire, r la distance de séparation entre les deux molécules et ϵ_0 la permittivité du vide. Cette équation est connue aussi comme l'équation de Debye [44].

b.2. Interaction dipôle permanent – dipôle permanent

L'énergie potentielle pour ce type d'interaction est connue comme l'équation de Keesom et s'écrit [44]:

$$U_K = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{k_B T (4\pi \epsilon_0)^2} r^{-6}$$

Où, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

b.3. Interaction dipôle induit – dipôle induit

Pour ce troisième type d'interaction appelée interaction de London, l'expression pour l'énergie potentielle s'écrit:

$$U_L = -\frac{3}{4} \frac{h\nu \alpha_{e1} \alpha_{e2}}{(4\pi \epsilon_0)^2} r^{-6}$$

Où, h représente la constante de Planck et ν la fréquence de vibration associée au mouvement des électrons autour du noyau atomique [44].

Les trois effets que nous venons de voir présentent individuellement une nature attractive. Ce sont des interactions attractives qui se manifestent à longue distance. Il en découle qu'une force de Van Der Waals s'écrit comme une somme de toutes ces contributions, soit [16]:

$$U_{VDW}(r) = -\int_{\infty}^r F(r) dr = -\frac{C_{VDW}}{r^6}$$

À partir de cette relation, on déduit que la force d'attraction intramoléculaire (forces de Van Der Waals) dérivant de ce potentiel d'interaction, varie en fonction de $1/r^6$. C'est donc une force qui agit à très courte portée. Néanmoins, cette force d'attraction est diminuée d'un terme qui tiens compte d'une interaction répulsive, due au chevauchement des nuages électroniques pour les faibles distances de contact [16].

c. Approche macroscopique

c.1. Théorie de Hamaker

Le principe de base utilisé par Hamaker qui permet de calculer l'énergie potentielle pour des corps macroscopiques (colloïdes) consiste à ajouter les interactions de toutes les paires de molécules qui interagissent entre les deux corps en question (principe de superposition) [44,45]. Pour deux surfaces planes infinies d'un même matériau, séparées d'une distance h , l'énergie de Van Der Waals exprimée par unité de surface s'écrit:

$$U_{VDW}(h) = -A \frac{1}{12\pi h^2}$$

Où A est la constante de Hamaker ($10^{-21} \text{ J} \leq A \leq 10^{-19} \text{ J}$), qui dépend de la nature chimique des particules et de la phase continue. La constante de Hamaker est toujours positive pour deux corps de même nature chimique (interaction attractive) mais peut être négative pour deux corps de nature chimique différente (interaction répulsive) [22].

Notons que les interactions de London sont fortement présentes dans les espèces dépourvues de moment dipolaire ayant une taille importante. Celles de Keesom sont dominantes dans les espèces possédant un moment dipolaire et dont la taille est réduite. Les interactions de Van Der Waals mettent en jeu des énergies comprises entre 0,2 et 50 kJ/mol [16].

III.2.2 Interactions électrostatiques répulsives- Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge, des ions positifs de milieu ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Pour étudier les interactions électrostatiques, il est nécessaire d'avoir un modèle de distribution de charges autour d'une surface afin de mieux décrire le potentiel de surface. Diverses théories expliquent ce phénomène [39].

a. Conception d'Helmholtz: une couche d'ions positifs recouvre intégralement la surface du colloïde et assure la neutralité de l'ensemble (couche fixée).

b. Conception de Gouy-Chapman : la couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité est obtenue à une plus grande distance (couche diffuse).

c. Modèle de Stern qui combine les deux théories précédentes et considère la formation d'une double couche: la première formée d'ions du liquide, appelée couche de Stern, se caractérise par des attractions électrostatiques intenses. La seconde diffuse dans le liquide environnant.

En effet, les contre-ions ont tendance à se concentrer préférentiellement à la surface des particules, alors que les co-ions sont alors repoussés plus loin dans la suspension. On appelle double couche électrique (ou double couche ionique) l'ensemble formé par les charges de surface et les contre-ions (Figure III-6).

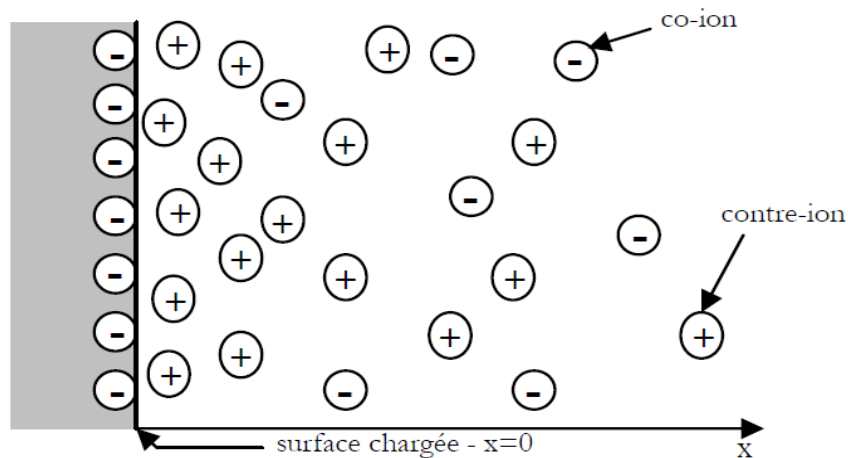


Figure III-6. Distribution schématique des ions aux abords d'une surface chargée.

La double couche peut être caractérisée par la loi de variation du potentiel électrique $\psi(x)$ à la distance x de la surface (Figure III-7). Ce potentiel passe de ψ_0 (potentiel de surface) à ψ_S (potentiel de Stern) dans la couche de Stern, puis décroît de ψ_S à 0 dans la couche diffuse.

Dans la couche diffuse, diverses approximations conduisent à une loi de variation exponentielle du type [46]:

$$\Psi(X) = \Psi_S \exp(-kX)$$

La longueur k^{-1} est la longueur de Debye et représente la portée des interactions électrostatiques ou encore l'épaisseur théorique de la double couche. La valeur du potentiel au plan de glissement appelé le potentiel zêta (ξ) ou électrocinétique.

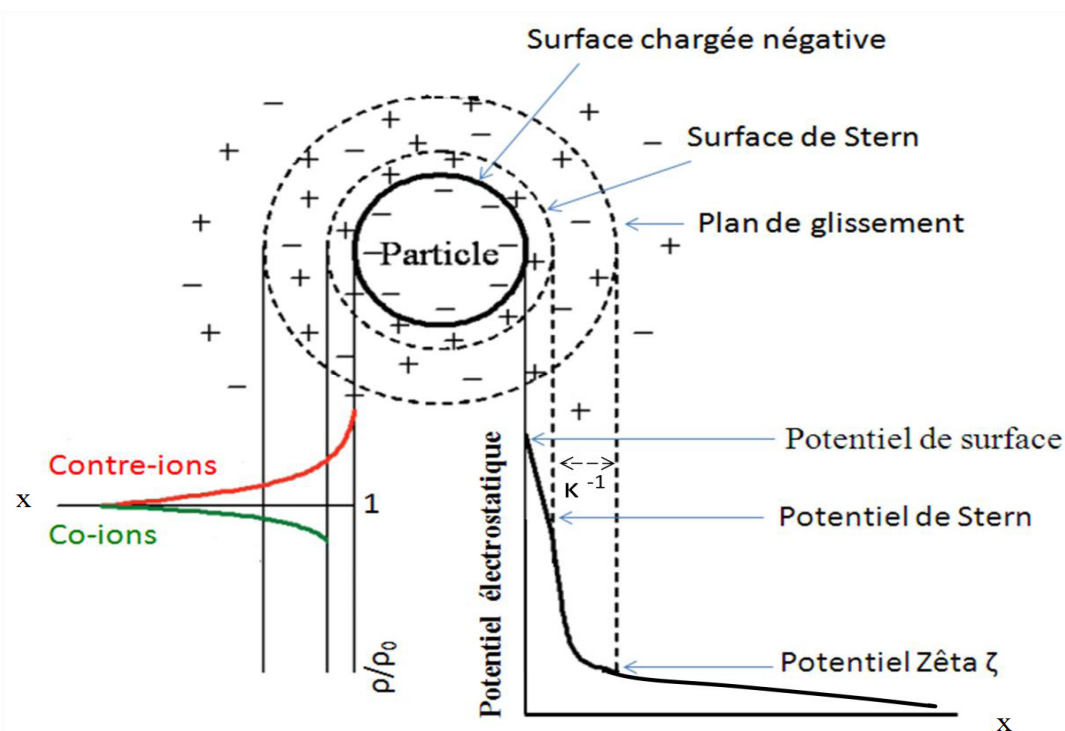


Figure III-7. Représentation schématique de la double couche avec le profil des densités.

III.2.3 Répulsion stérique

Ces interactions, utilisant des ligands adsorbés (généralement des polymères), sont exploitées pour prévenir l'agglomération des particules (Figure III-8). En effet, les polymères ajoutés sont adsorbés à la surface et interdisent une mise en contact de la surface des particules. L'épaisseur de la couche protectrice doit être suffisante pour garder les particules séparées par répulsion stérique. Alors les forces de Van Der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules [38].

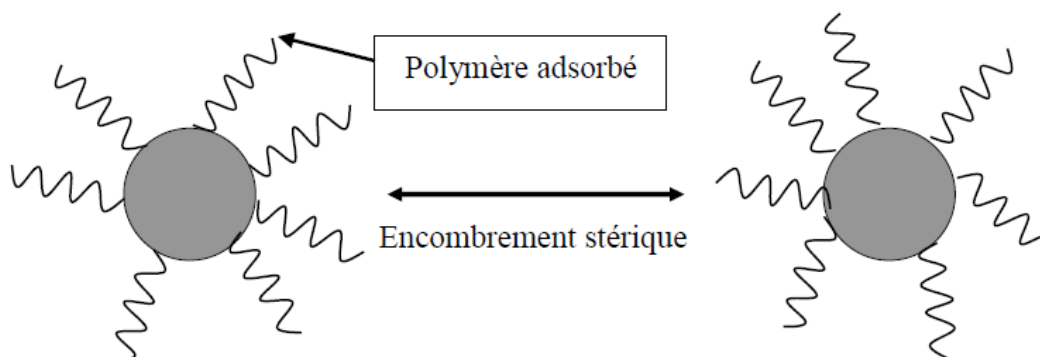


Figure III-8. Schéma de la stabilisation stérique.

III.2.4 Interactions capillaires

Les interactions capillaires peuvent être de natures différentes; on peut notamment citer les interactions provoquées par la gravité, par le mouillage, ou encore les interactions dues aux irrégularités de la ligne de contact (Figure III-9) [22].

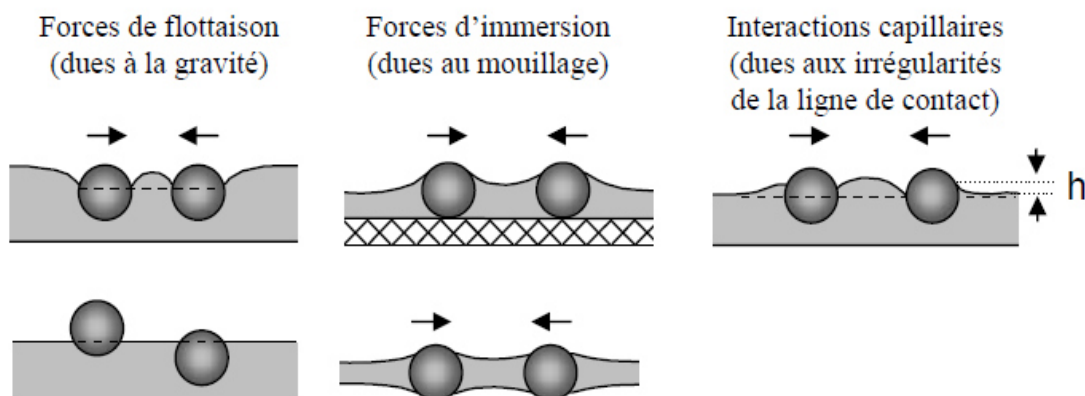


Figure III-9. Interactions capillaires entre particules sur une interface.

Les interactions capillaires sont la conséquence d'une déformation de l'interface. Lorsque les particules sont de grande taille ($a > 5 \mu\text{m}$) ou très denses, elles déforment l'interface sous l'effet de la gravité. Si les particules sont situées sur un substrat solide ou dans un film liquide mince, l'interface est déformée par le mouillage. De plus, l'interface peut être déformée si la ligne de contact sur la surface des particules présente des irrégularités (Figure III-9).

III.2.5 Autres types d'interaction

Il existe d'autres interactions que les interactions électrostatiques et celles de Van Der Waals, notamment des forces de courte portée - la répulsion de Born et les forces de solvation et des forces liées à la présence de polymère. Leur description est empirique et nous nous contenterons ici de présenter les grandes lignes des forces de courte portée [46].

a. Répulsion de Born

La répulsion de Born résulte des interactions entre nuages électroniques de deux atomes. Cette force n'intervient que pour des distances de séparation h très faibles ($< 1 \text{ nm}$), et croît très fortement quand h diminue.

b. Forces de solvation

Les forces de solvation résultent de l'ordonnement des molécules du liquide confiné entre deux surfaces proches. Leur variation avec la distance de séparation est une oscillation amortie de période égale au diamètre moyen des molécules de solvant.

Si des surfaces hydrophiles sont en contact avec une solution aqueuse, la présence de couches d'hydratation de faible épaisseur (de l'ordre du nanomètre) est à l'origine d'une composante répulsive vis à vis d'autres surfaces. Dans ce cas, la force de solvation est appelée force d'hydratation.

c. Effet hydrophobe

Si les surfaces sont hydrophobes, il s'exerce une interaction attractive entre elles, à moyenne portée (de l'ordre de la dizaine de nanomètres). Le groupe hydrophobe d'un amphiphile détruit la structure de l'eau et provoquant une distorsion dans l'arrangement moléculaire. Cette distorsion de la structure aqueuse peut être diminuée par l'agrégation des tensio-actifs sous forme de micelles, les molécules amphiphiles se concentrent aux interfaces de manière à exclure les parties hydrophobes de l'eau, ce qui minimise l'énergie libre du système [47].

d. Interaction répulsive entre les têtes polaires

La nature de la tête polaire et sa taille sont des paramètres qui influenceront sur le processus de micelation. De même, les caractéristiques du contre-ion et son affinité seront déterminants. Si la répulsion entre les têtes polaires est faible, la formation de micelles aura lieu. Tandis que, si elle est forte comparée à l'effet hydrophobe, l'amphiphile restera sous forme monomérique, ou composera des petits agrégats comme des dimères [47].

e. Forces de proximité

A des distances d'approche très faibles, les couches électroniques des atomes commencent à interagir entraînant la non-pénétration des molécules et l'existence d'une distance maximum d'approche. Ces forces répulsives de proximité sont très importantes à des distances de l'ordre de l'angström et sont totalement négligeables pour des distances plus importantes [46].

f. Interactions hydrodynamiques

Les interactions hydrodynamiques sont à l'origine des forces répulsives qui sont le résultat d'une lente déshydratation du fluide qui suit la diminution de l'espace interfacial lors de l'approche étroite de deux particules. L'importance de la résistance dépend de la taille des particules et de la distance entre elles. En cas de différence de taille importante entre les particules, les répulsions hydrodynamiques sont plus importantes [46].

g. Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène sont le résultat d'une interaction mécanique quantique entre un atome d'hydrogène attaché à un atome hautement électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor) et le doublet d'électrons libres d'un atome voisin. Les liaisons hydrogènes peuvent jouer un rôle important dans de nombreuses interactions solide-liquide formant par exemple des liaisons fortes avec certains groupements de surface des matériaux. Alors que la magnitude des interactions diminue rapidement avec la distance, son effet sur le système est généralement calculé en le considérant comme une réaction d'adsorption de surface [46].

h. Mouvement brownien

Le mouvement brownien caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner les particules de leur position initiale (Figure III-10). Au sein de la suspension, une particule animée de mouvement brownien est soumise à des forces résultant de la présence des autres particules. Avec les forces de gravité, le mouvement brownien est une de ces forces

qui induisent le mouvement relatif des particules. Le mouvement brownien est aussi appelé « agitation thermique » car l'énergie cinétique communiquée à une particule par ce phénomène est directement liée à la température du milieu [46].

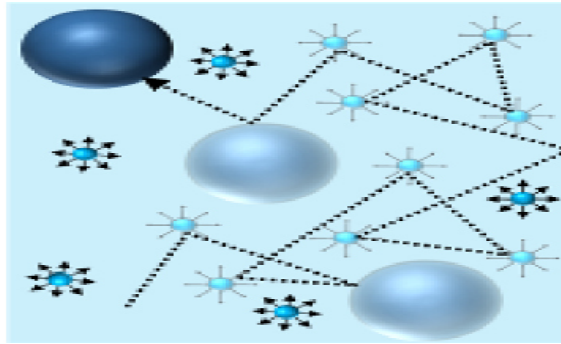


Figure III-10. Schéma décrivant le mouvement Brownien d'une particule.

III.3 Compétition agrégation/stabilisation des colloïdes

III.3.1 Agrégation des tensio-actifs en solution

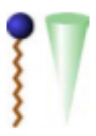
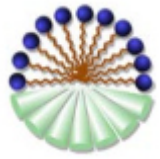

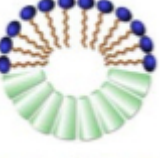
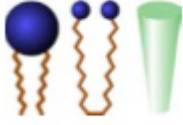

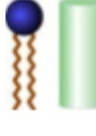
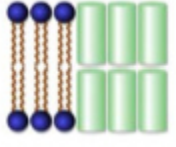

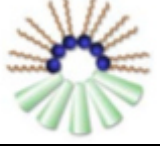
a. Relation structure-morphologie des agrégats

En 1976, Israelachvili et son équipe ont relié l'approche énergétique de l'agrégation aux contraintes géométriques imposées par la structure des agrégats. Ces contraintes sont la conséquence directe des interactions qui peuvent s'établir entre les amphiphiles. Ils ont défini un paramètre d'empilement p . Ce dernier est le rapport entre le volume de la tête (v) polaire du tensio-actif et l'aire de cette dernière (a_0) multipliée par la longueur critique (l_c) de la chaîne hydrophobe. On définit le paramètre d'empilement par [48,49]:

$$p = \frac{V}{l_c a_0}$$

Grâce à ce paramètre d'empilement p , la structure des agrégats peut être déduite de la structure géométrique des tensio-actifs (Tableau III-2).

Tableau III-2. Morphologie des agrégats en fonction de la valeur du paramètre d'empilement des tensio-actifs.

Amphiphile	Paramètre $p = V/a_0 l_c$	Forme géométrique	Organisation	Phase
Tensio-actif monocaténaire à large tête polaire	$p < 1/2$			Micelles directes
Tensio-actif monocaténaire type non ionique	$p \approx 1/2$			Micelles globulaires Phase hexagonale I
Tensio-actif bolaforme, ou bicaténaire à large tête polaire	$1/2 < p < 1$			Phase lamellaire flexible = vésicules
Tensio-actif bicaténaire	$p \approx 1$			Phase cubique QII Phase lamellaire
Tensio-actif bicaténaire à tête polaire petite	$p > 1$			Micelles inverses Phase hexagonale II

b. Système moléculaire organisé

La double polarité des tensio-actifs les conduit à s'auto-organiser spontanément selon différentes géométries (Figure III-11) afin de limiter le contact entre le milieu continu et la partie d'affinité opposée. Ces géométries varient en fonction de la composition, de la concentration en tensio-actif et de la température [13].

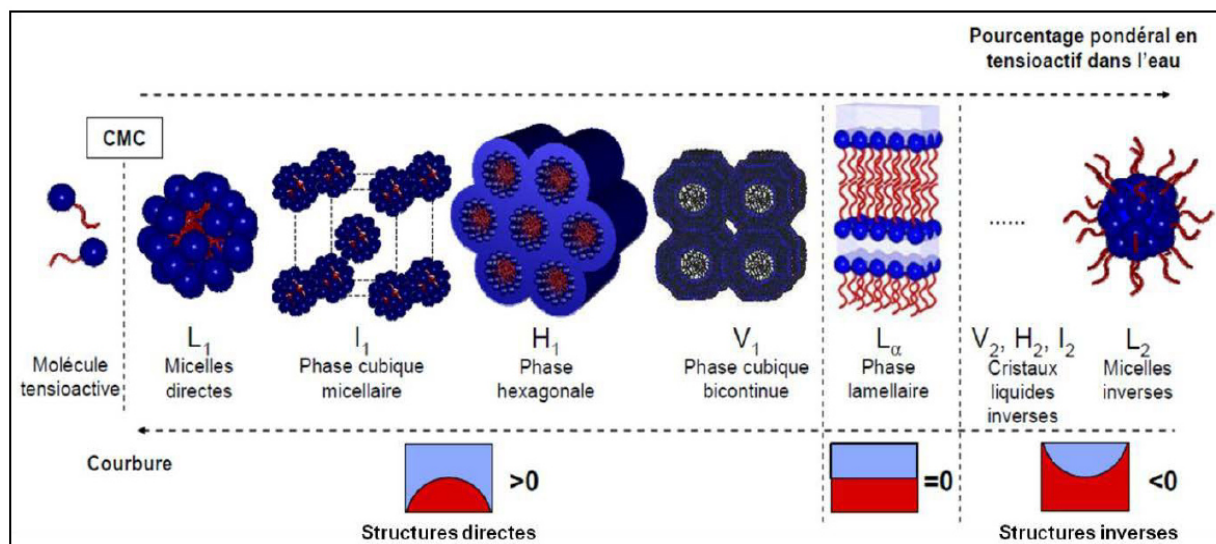


Figure III-11. Représentation schématique des systèmes moléculaires organisés.

Les domaines hydrophile et lipophile sont respectivement représentés en bleu et rouge.

A partir d'une concentration égale à la CMC, les molécules de tensio-actifs s'organisent en micelles directes, notées L_1 . A très forte concentration, les micelles sont dites inverses (phase L_2). La phase lamellaire (L_α), structure à ordre unidimensionnel, et la phase hexagonale (H_1), structure à ordre bidimensionnel, La phase hexagonale inverse est notée H_2 .

Les phases cubiques sont divisées en deux classes distinctes, la phase cubique micellaire directe (I_1) et la phase cubique bicontinue directe (V_1). Les phases cubiques inverses sont notées I_2 et V_2 . Les différentes phases apparaissent toujours selon la même séquence, en fonction de la proportion de tensio-actif par rapport à l'eau.

c. Nombre d'agrégation

Les micelles sont caractérisées par le nombre d'agrégation n , c'est-à-dire le nombre moyen de monomères constituant la micelle [25]. Il est généralement déterminé par spectroscopie RMN. Le nombre d'agrégation est influencé par la longueur l_c de la queue hydrophobe la surface a_0 occupée par la tête polaire, la température et la concentration en tensio-actif (Tableau III-3) [13].

Tableau III-3. Exemples de nombres d'agrégation micellaire de quelques tensio-actifs.

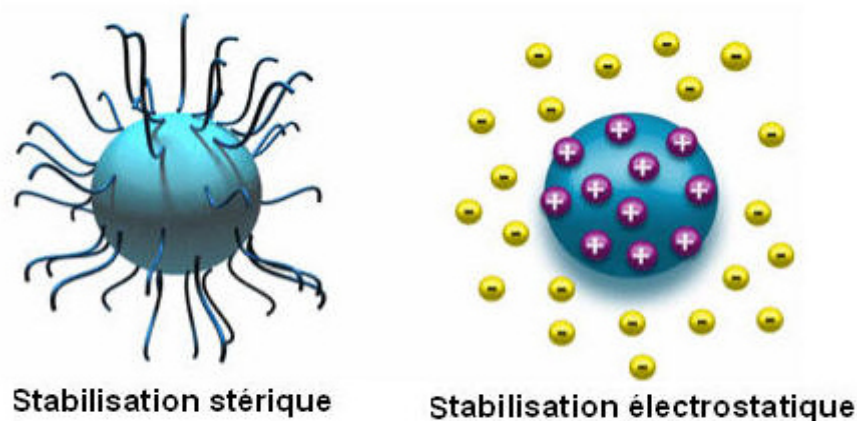
Tensio-actif	Solvant	Température (C°)	le nombre d'agrégation n
$C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$	H ₂ O	23	50
$C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	H ₂ O	25	80
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H ₂ O	25	400
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	H ₂ O	25	81
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	H ₂ O	5	131
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	H ₂ O	60	74
$p-C_{10}-5-PhSO_3^-Na^+$	H ₂ O (0,05M)	25	47
$p-C_{10}-5-PhSO_3^-Na^+$	H ₂ O (0,1M)	25	76

III.3.2 Compétition agrégation/Stabilisation des colloïdes

Un système colloïdal stable se définit par des particules résistantes à l'agrégation et montre des signes de longue durée de vie. Cela dépendra de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives entre les particules. Si toutes les particules ont une répulsion mutuelle alors la dispersion restera stable. En revanche, si les particules ont peu ou pas de force répulsive alors un mécanisme instable peut se mettre en place comme la floculation ou l'agrégation. Pour atteindre la stabilité colloïdale deux mécanismes fondamentaux sont possibles (Figure III-12) [38]:

- Répulsion stérique : cela implique que les polymères ajoutés au système sont adsorbés à la surface des particules pour garder les particules séparées par répulsion stérique. Alors les forces de Van Der Waals sont trop faibles pour faire adhérer les particules.
- Stabilisation électrostatique : c'est l'effet dans les interactions entre particules, des charges du système et de leur distribution.

Chaque mécanisme a des bénéfices sur des systèmes particuliers, en fonction de l'application envisagée.

**Figure III-12.** Deux modèles de stabilisations des colloïdes: stérique et électrostatique.

a. Protection électrostatique des colloïdes chargés- Théorie DLVO

Il s'agit de protection des colloïdes contre l'agrégation qui conduit à la disparition de la suspension [41].

a.1. Addition des potentiels électrostatiques et de Van Der Waals

Le potentiel attractif dû aux forces de Van Der Waals a pour expression [50]:

$$U_{VDW}(h) = -A \frac{1}{12\pi h^2}$$

Le potentiel répulsif dû aux interactions électrostatiques a pour expression (version simplifiée, d'autres expressions plus complexes peuvent être utilisées) :

$$U_{el} = 2\pi r\epsilon \Psi_D^2 \exp\left(\frac{-h}{D}\right)$$

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) s'appuie sur l'hypothèse d'additivité de différentes énergies. L'énergie potentielle d'interaction totale U_T est la somme des énergies potentielles du type Van Der Waals et électriques de la double couche, qui gouverne la stabilité ou non du système :

$$U_T = U_{el} + U_{VDW}$$

L'intérêt de la théorie DLVO est de prévoir s'il y a de l'attraction ou de la répulsion entre deux surfaces, en fonction de la distance qui les sépare. La Figure III-13 montre l'énergie totale d'interaction entre deux particules. L'énergie attractive de Van Der Waals décroît comme l'inverse de la distance inter-particules au carré (en $1/d^2$) tandis que l'énergie de répulsion de double couche électrique croît exponentiellement lorsque la distance inter-particules diminue (en e^{-d}).

Il est possible de définir cinq domaines sur la courbe d'énergie totale:

- Domaine A: Lorsque la distance entre les particules est grande, les énergies de Van Der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules.
- Domaine B: Lorsque les particules se rapprochent, Il y a une légère domination des forces attractives de Van Der Waals, d'où l'existence d'un petit minimum secondaire.
- Domaine C: Lorsque la distance inter-particulaire diminue encore plus, les forces répulsives empêche le rapprochement des particules.
- Domaine D: A partir d'une certaine distance, les forces attractives de Van Der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives, on observe une formation d'agrégats forts et irréversibles (minimum primaire), il devient très difficile de re-disperser le système.
- Domaine E: Lorsque la distance entre les particules est quasi-nulle, l'énergie potentielle est alors infinie (l'énergie de Born, répulsion).

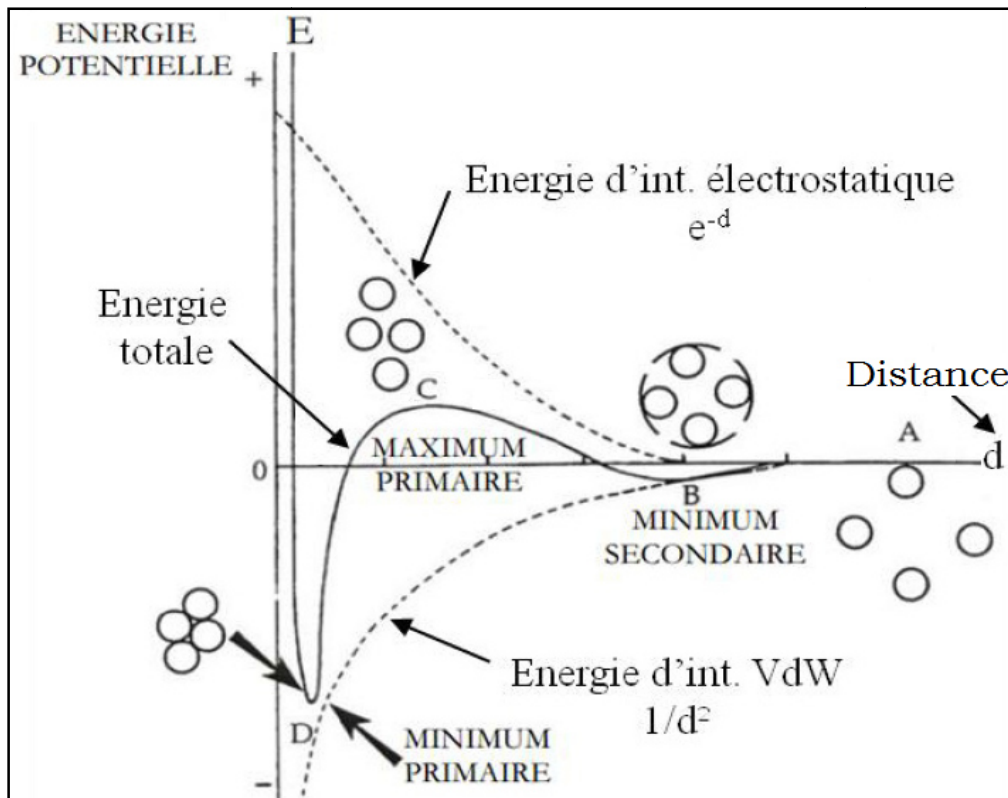


Figure III-13. Profil de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance.

La distance moyenne entre les particules dépend de la concentration de la suspension colloïdale. Ainsi, la coagulation des suspensions colloïdales est fortement dépendante de la concentration en particules.

a.2. Concentration critique de coagulation

La concentration critique de coagulation (c.c.c.) est définie comme la concentration en électrolyte pour laquelle le maximum de répulsion s'annule. En pratique, il faut calculer cette concentration en utilisant la théorie DLVO. Par exemple, pour deux sphères identiques à courtes distances approches avec une répulsion électrostatique à potentiel constant, on a:

$$W(D) = \frac{64kT r_0 \rho_\infty \gamma^2}{k^2} \exp(-kD) - \frac{Ar_0}{6D}$$

La c.c.c. est la concentration ρ_∞ pour laquelle on a à la fois $W(D) = 0$ et $dW/dD = 0$. Sa valeur absolue dépend des équations utilisées et des différents paramètres. Toutefois, après transformation. On peut montrer que [49].

$$\rho_\infty(\text{c. c. c.}) \propto \frac{1}{z^6}$$

Avec, z : nombre de charges des ions de signe opposé à celui des charges superficielles.

Cette équation est connue sous le nom de règle de *Shultz-Hardy*, elle permet de conclure que si la concentration critique d'un électrolyte 1:1 est de 1M pour un système donné. Alors elle sera de 1/64M avec un électrolyte 2:2.

b. Protection stérique et électro-stérique

Ce mode de protection a été utilisé depuis l'antiquité: par exemple, des polysaccharides extraits de plantes ont permis la stabilisation des pigments d'encre. Cette méthode consiste à greffer des ligands protectrice (tels que les polymères) sur la surface des particules colloïdales (Figure III-14) [51].

En effet, les protecteurs ajoutés à la solution sont absorbés au niveau de la surface chargée, et jouent le rôle d'une barrière physique entre colloïdes par la formation d'une couche externe protectrice. Cette dernière prévient de l'agglomération des particules colloïdales par encombrement stérique. Par suite, l'enveloppe protectrice maintient les particules écartées les unes des autres et garde la suspension dans un état stable.

Lorsque ces ligands sont porteurs de charges et assurent également une stabilisation électrostatique, on parle de stabilisation électro-stérique. Ce mode de stabilisation est utilisé en complément (ou en substitution) de la stabilisation électrostatique. En 1964, JACKEL a défini les propriétés fondamentales qu'une substance protectrice devait posséder pour assurer une protection stérique :

- Les molécules du colloïde protecteur doivent être capables de former autour de la particule une couche solvatée suffisamment épaisse.
- La structure des molécules solvatées du colloïde protecteur doit être mécaniquement assez solide pour que l'enveloppe protectrice ne soit pas comprimée irréversiblement même par de fortes collisions avec d'autres particules.
- Les molécules du colloïde protecteur doivent adhérer solidement à la surface de la particule pour que l'enveloppe protectrice ne se détache pas de son support.

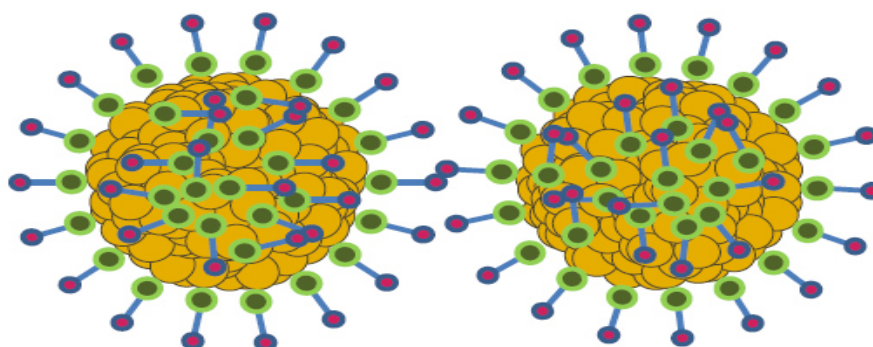


Figure III-14. Schéma de stabilisation stérique entre deux particules.

Notons qu'il existe un équilibre entre la quantité de ligands présente en surface des nanoparticules et dispersée dans le solvant. En effet, il n'est pas possible d'ajouter une faible

quantité de molécules qui couvriraient seulement les particules et ne seraient pas présentes dans la suspension.

b.1. Influence du polymère

On considère que du polymère non lié s'est adsorbé et forme une couche relativement dense autour des particules. Ce polymère reste sous forme de pelotes de rayon de giration (R_g). Le graphique ci-dessous (Figure III-15) représente la variation de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de la distance [50].

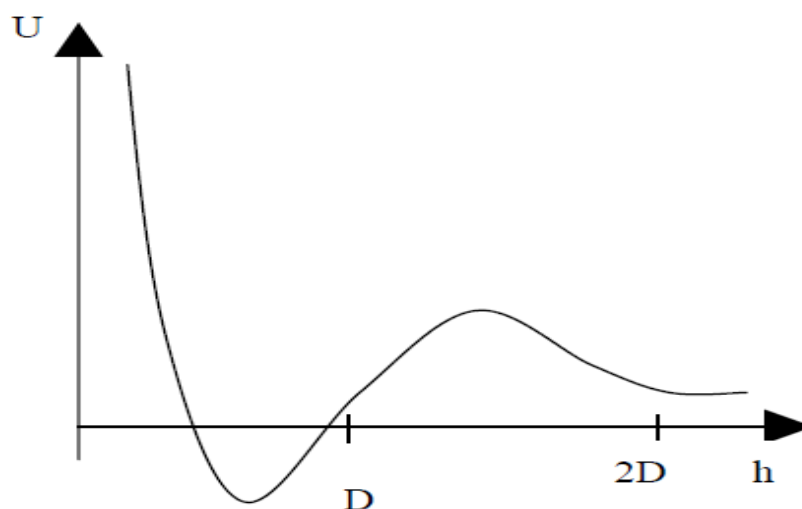


Figure III-15. Variation de l'énergie d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance.

Où, D est le diamètre utile des pelotes polymères ($\equiv 2 R_g$). Il est facile d'observer les domaines suivants sur cette courbe:

- $h > 2 D$, aucun effet n'a été observé.
- $D < h < 2 D$, une légère répulsion a été enregistrée, car deux polymères ne peuvent coexister entre deux particules.
- $h < D$, une attraction type Van Der Waals a été marquée, car tous les polymères ont été chassés de l'intervalle entre les particules.
- $h \rightarrow 0$, seules les interactions de répulsion entre particules interviennent.

c. Comparaison des stabilisations électrostatiques et stériques

Le tableau III-4 ci-dessous résume les principales différences entre les stabilisations électrostatiques et stériques [50].

Tableau III-4. Comparaison des stabilisations électrostatiques et stériques.

Electrostatique	Stérique
Uniquement milieux aqueux	Milieux aqueux et organiques
Très dépendant de la force ionique	Indépendant de la force ionique
Peu dépendant de la température	Très dépendant de la température (dans certains cas)
Surtout efficace à faible fraction volumique	Reste efficace à forte fraction volumique
Coagulation en général irréversible	Floculation réversible possible

III .4 Exercices d'application

Exercice III-1.

- 1– Donner la définition et les propriétés d'un système colloïdal.
- 2– Décrire le mécanisme de formation des particules colloïdales par voie ascendante.
- 3– Pour étudier les interactions électrostatiques, il est nécessaire d'avoir un modèle de distribution de charges autour d'une surface afin de mieux décrire le potentiel de surface. Citer les différentes théories qui expliquent ce phénomène.
- 4– Faire un schéma explicite la double couche selon Stern.

Exercice III-2.

L'intérêt de la théorie DLVO est de prévoir s'il y a de l'attraction ou de la répulsion entre deux surfaces, en fonction de la distance qui les sépare. La figure suivante montre un profil typique pour deux surfaces ordinaires.

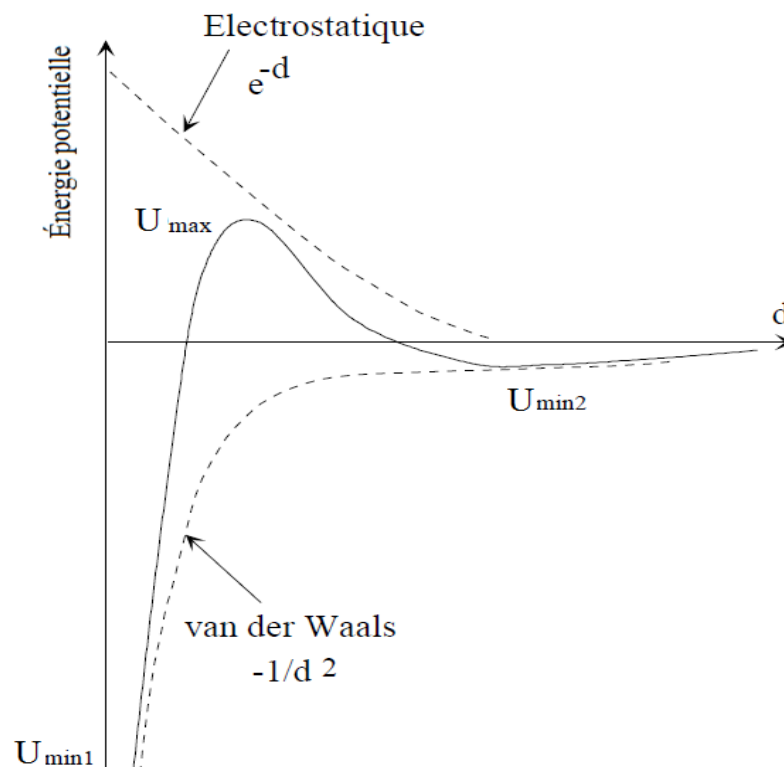


Figure 1. Profil de l'énergie potentielle d'interaction totale entre deux surfaces en fonction de la distance de séparation d (théorie DLVO classique).

- 1– Quels sont les aspects de cette figure méritent d'être commentés ?
- 2– Quels sont les limitations de cette théorie (DLVO) ?
- 3– Citer les interactions ou les forces non – DLVO qui vient pour compléter la théorie classique DLVO.

Chapitre IV
Synthèse et applications des tensio-actifs

Chapitre IV

Synthèse et applications des tensio-actifs

IV.1 Tensio-actifs : Synthèse et propriétés physico-chimiques	72
IV.1.1 Production des tensio-actifs	72
IV.1.2 Synthèse des agro-tensio-actifs	72
IV.1.3 Synthèse de quelques tensio-actifs	74
a. Anioniques : Synthèse de dodécylsulfate de sodium	74
b. Cationiques: Synthèse du chlorure de triéthylbenzylammonium	74
b.1. Réaction de chlorométhylation	75
b.2. Réaction de quaternisation	76
c. Non ioniques: Synthèse des esters de sorbitan	76
d. Amphotères (Zwitterioniques) : Synthèse du dodécylbétaïne	77
IV.1.4 Propriétés physico-chimiques des tensio-actifs	78
IV.2 Applications aux émulsions	80
IV.2.1 Définition d'émulsion	80
IV.2.2 Différents catégories d'émulsions	80
a. Macros émulsions ou émulsions	80
b. Nano/mini émulsions	81
c. Microémulsions ou émulsioïdes	81
IV.2.3 Caractéristiques et stabilité d'émulsions	81
IV.2.4 Différents types d'émulsions	82
a. Emulsions simples	82
b. Emulsions multiples	83
c. Bi- émulsions	84
IV.2.5 Description des émulsions	84
a. Aspect	84
b. Concentration	84
IV.2.6 Phénomènes de déstabilisation des émulsions	85
a. Déstabilisation physique	85
a.1. Crémage ou sédimentation	85
a.2. Mûrissement d'Ostwald	86
a.3. Flocculation et coalescence	87
a.3.1. Flocculation	87
a.3.2. Coalescence	87
a.4. Inversion de phase	87
b. Déstabilisation chimique	87
c. Déstabilisation biologique	87
IV.2.7 Mesures de la stabilité d'une émulsion	87
IV.2.8 Comportement de phase – Diagramme de Winsor	88
a. Rapport R de Winsor	88
b. cas de microémulsions	89
IV.3 Exercices d'application	91
IV.4 Solutions de quelques exercices	92

IV.1 Tensio-actifs : Synthèse et propriétés physico-chimiques

IV.1.1 Production des tensio-actifs

Les tensio-actifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la Figure IV-1. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (*Shell's Higher Olefin Process*) et Ziegler, ou bien être obtenue directement à partir d'oléfinaires linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo. Ainsi sont obtenus majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensio-actif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou éthoxylat, est ensuite greffé [52].

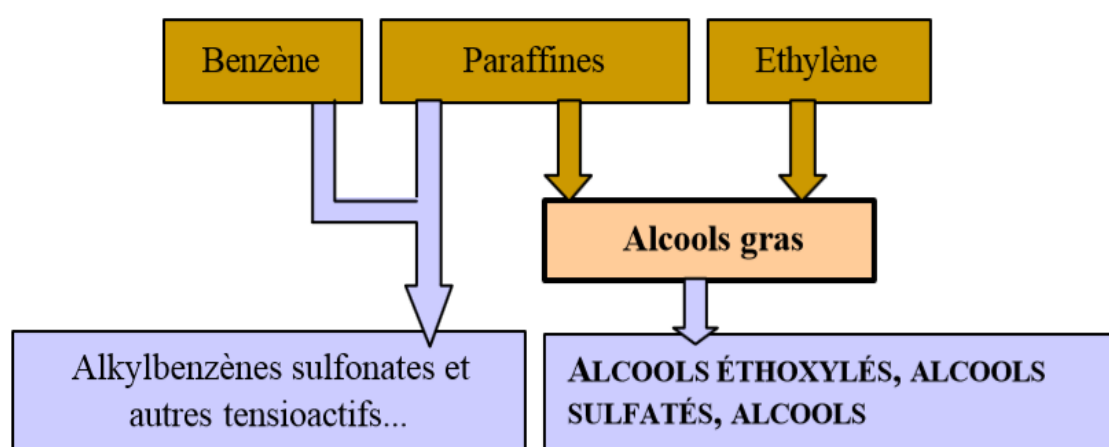


Figure IV-1. Voie de synthèse des tensio-actifs synthétiques.

IV.1.2 Synthèse des agro-tensio-actifs

Il existe un large choix de matières premières végétales disponibles issues des différents procédés de traitement des huiles. Ces intermédiaires constituent principalement la matière première de la chaîne lipophile du tensio-actif comme illustré sur la Figure IV-2. Pour former le tensio-actif, ils réagissent avec des molécules hydrophiles qui peuvent également être d'origine naturelle [52].

D'après la Figure IV-2, les intermédiaires de base utilisés pour la synthèse des tensio-actifs sont principalement les **acides gras**, les **esters méthyliques**, les **amines grasses** et les **alcools gras** [18]. Certains tensio-actifs peuvent être synthétisés directement à partir de l'huile végétale. Les sels d'acides gras, de par leur nature amphiphile, sont eux-mêmes des tensio-actifs, essentiellement utilisés dans la fabrication de savons.

Les alkyl benzènes sulfonates sont les tensio-actifs les plus utilisés, à raison d'environ 50 % de la production totale [53]. Les tensio-actifs issus d'alcools gras représentent également une part importante (environ 40 %). Les alcools gras constituent un intermédiaire chimique également synthétisé à partir d'huiles végétales.

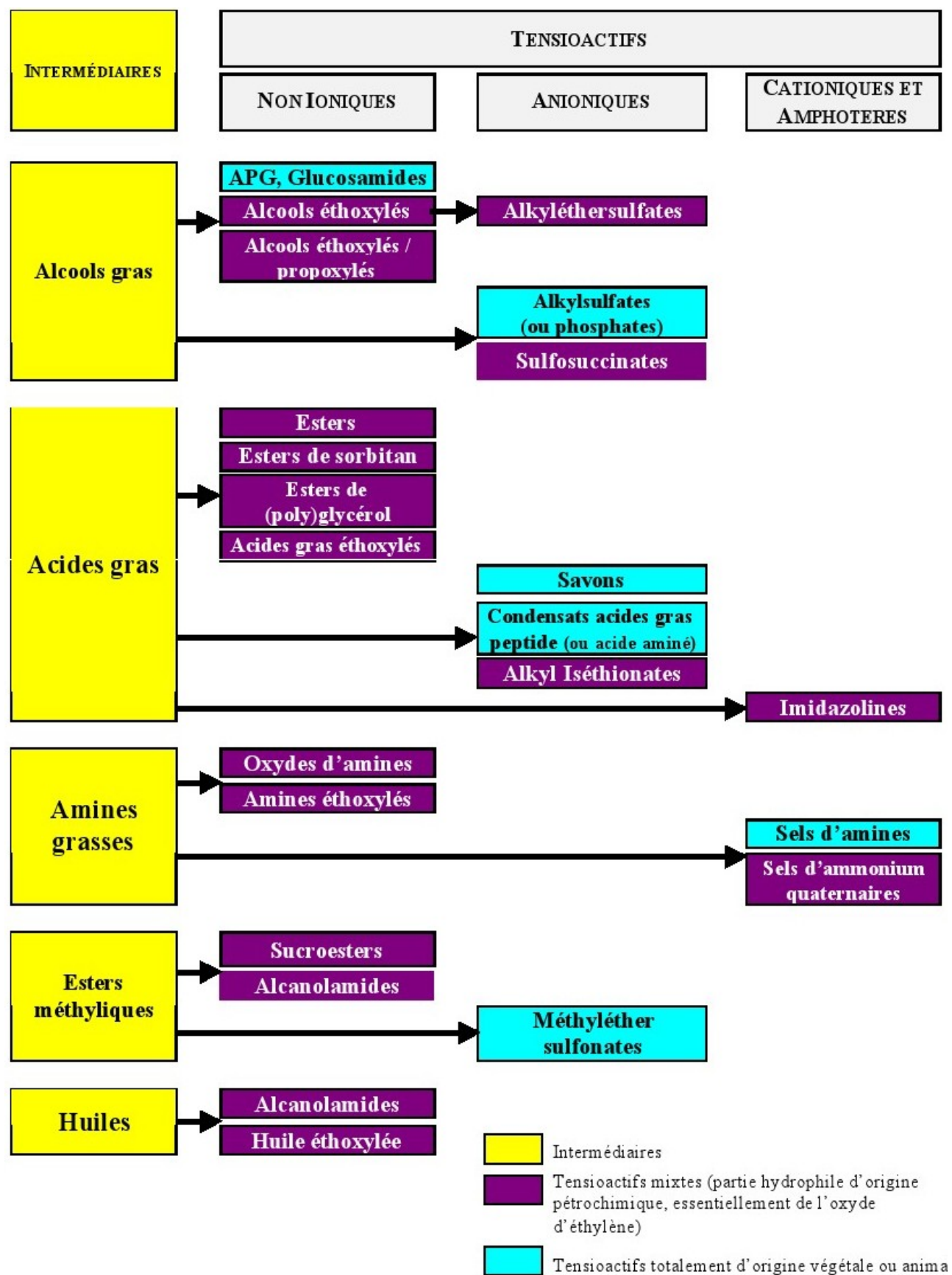


Figure IV-2. Synthèse de tensio-actifs à partir des différents intermédiaires de l'oléochimie.

IV.1.3 Synthèse de quelques tensio-actifs

a. Anioniques : Synthèse de dodécylsulfate de sodium

Lauryl Sulfate de Sodium (SLS), encore appelé le dodécylsulfate de sodium (SDS), est un tensio-actif anionique sulfaté composé de 12 atomes de carbone rattachée à une tête chargée négativement (Figure IV-3) [54].

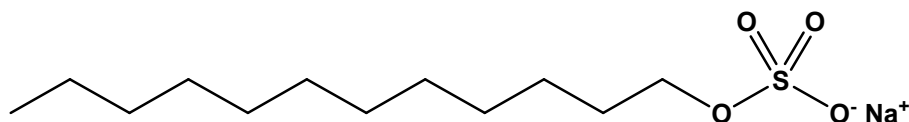


Figure IV-3. Structure du dodécylsulfate de sodium.

La synthèse du dodécylsulfate de sodium fait intervenir l'acide et l'alcool laurique. L'acide laurique est un acide gras que l'on retrouve principalement dans l'huile de coprah. Suite à la réduction de l'acide laurique, un alcool gras a obtenu: l'alcool laurique, aussi appelé dodécane-1-ol. La réduction consiste à transformer l'acide carboxylique en alcool. Ensuite, deux options se présentent. Un groupe sulfonate ou sulfate est ajouté à l'alcool laurique par une réaction de sulfatation ou sulfonation ce qui permet la synthèse du dodécylsulfate de sodium (Figure IV-4).

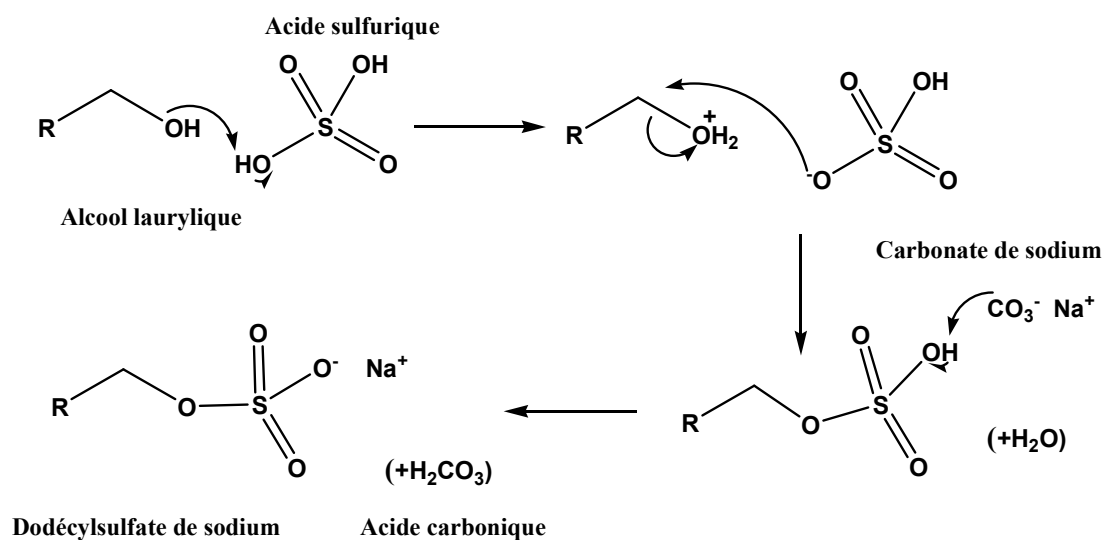


Figure IV-4. Synthèse du dodécylsulfate de sodium.

b. Cationiques: Synthèse du chlorure de triéthylbenzylammonium (TEBA)

Les sels d'ammoniums quaternaires sont des tensio-actifs cationiques, comme le chlorure de triéthylbenzylammonium (Figure IV-5), contenant généralement dans leur structure un atome d'azote « N » quaternaire [55].

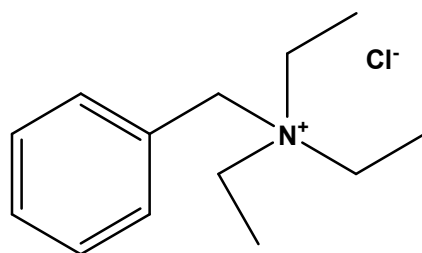


Figure IV-5. Structure du chlorure de triéthylbenzylammonium.

Ils sont obtenus par quaternisation des amines tertiaires selon la réaction de Menshutkin. Elle tient le nom du chimiste russe Nikolaï Menchoutkine, qui l'a décrite en 1890. Les étapes expérimentales de synthèse de ce tensio-actif sont schématisées sur suivante (Figure IV-6):

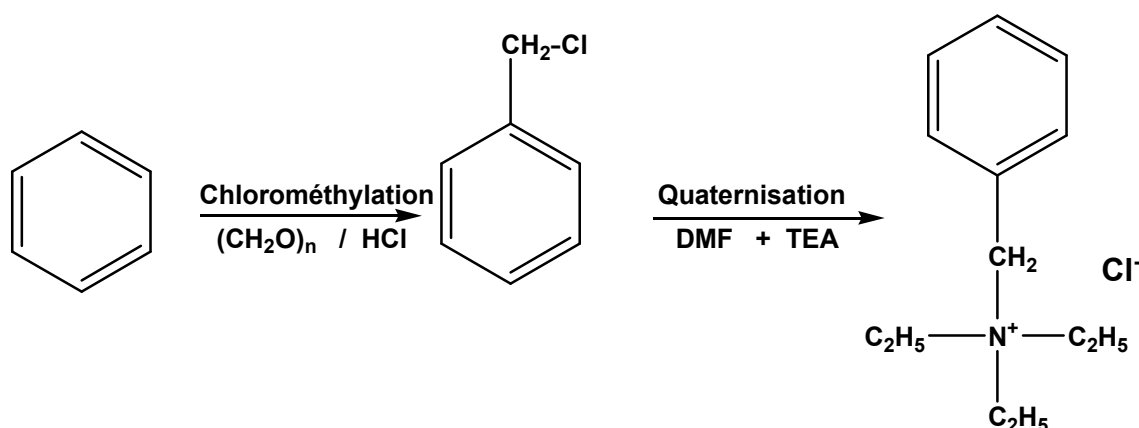


Figure IV-6. Synthèse du du chlorure de triéthylbenzylammonium.

La synthèse nécessite donc deux réactions chimiques successives une chlorométhylation et une quaternation.

b.1. Réaction de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation est une réaction de substitution électrophile (SE) qui consiste à greffer des groupements chlorométhylés (-CH₂Cl) sur les noyaux aromatiques, en effet, il existe de nombreuses méthodes de chlorométhylation, la plus utilisée peut être réalisée en présence de paraformaldéhyde et d'acide chlorhydrique (Figure IV-7).

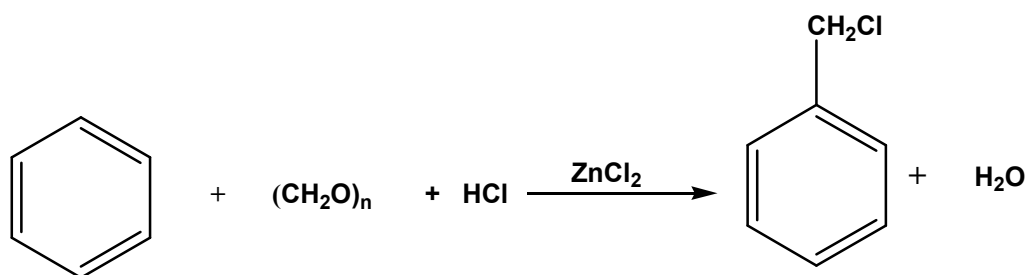


Figure IV-7. Mécanisme réactionnel de chlorométhylation.

b.2. Réaction de quaternisation

La quaternation est une réaction de substitution biomoléculaire (S_N2) où l'atome du composé chloré est remplacé par une amine tertiaire (Figure IV-8), elle se déroule selon le mécanisme suivant:

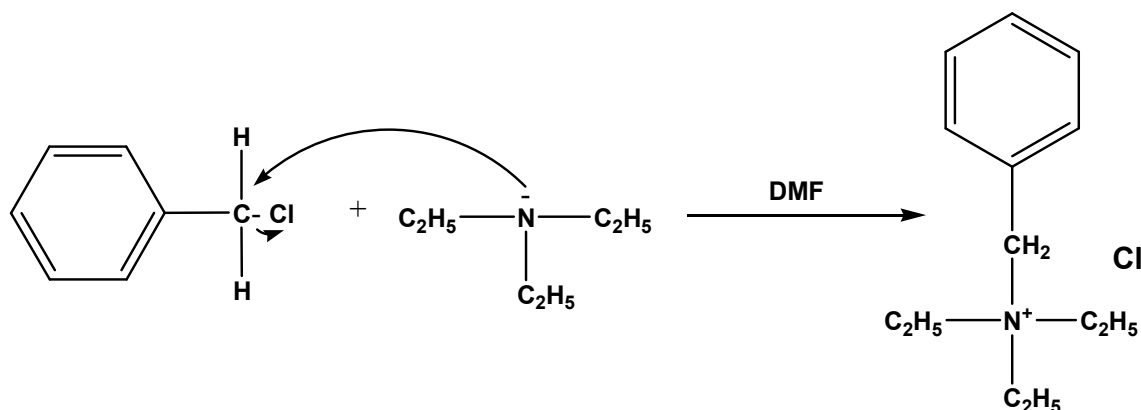
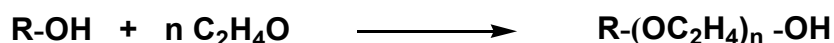


Figure IV-8. Mécanisme réactionnel de quaternisation.

c. Non ioniques: Synthèse des esters de sorbitan.

Les tensio-actifs non ioniques ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupements polaires de type éther, alcool, carbonyle ou amine. Ils sont principalement [18]:

- Des dérivés éthoxylés proviennent de l'addition de molécules d'oxyde d'éthylène (C_2H_4O) sur un composé tel qu'un alcool ou un phénol. Cette réaction peut s'écrire de la manière suivante:



Avec, n typiquement compris entre 5 et 10.

- Des esters de polyols tels que les esters de sorbitan, de glycérol et de polyglycérol. Le sorbitan (Figure IV-9) est un composé issu de la déshydratation du sorbitol, qui est lui-même un alcool-sucre à six atomes de carbone obtenu à partir du glucose.

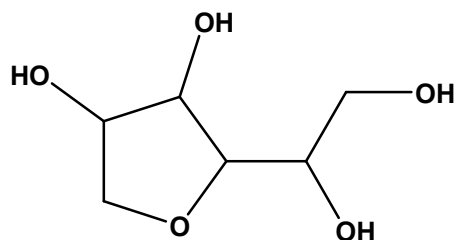


Figure IV-9. Structure du Sorbitan

Les esters de sorbitan sont obtenus suivant deux réactions. Premièrement, le sorbitol est déshydraté en sorbitan, puis en isosorbide. Deuxièmement, ces polyols déshydratés sont stérifiés. Ce procédé a lieu sans solvant à haute température et en présence d'une catalyse basique (Figure IV-10) [54].

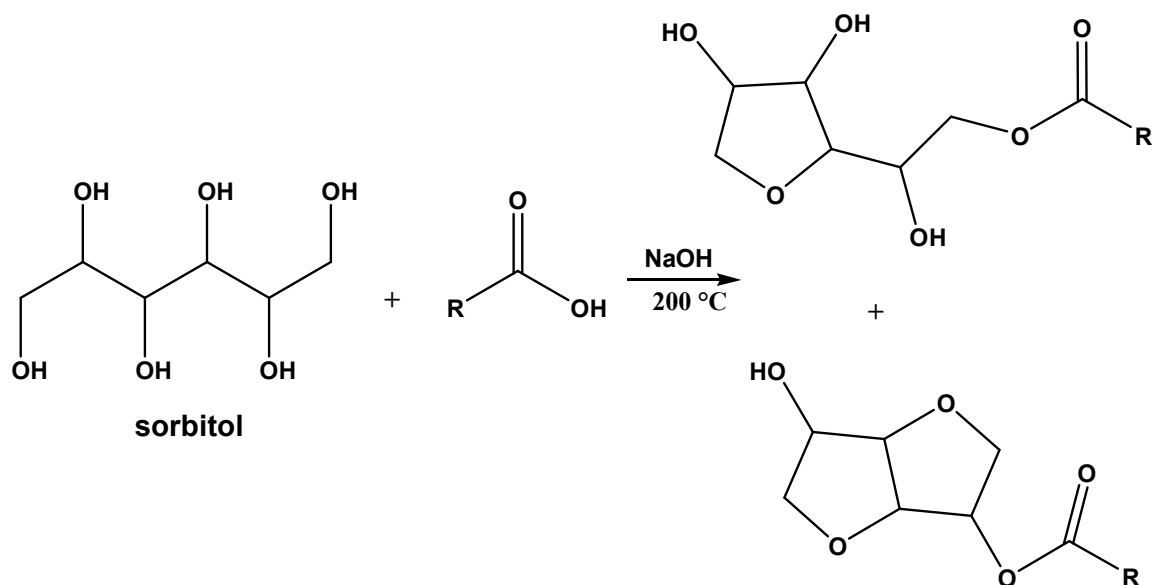


Figure IV-10. Synthèse d'un ester de sorbitan.

d. Amphotères (Zwitterioniques) : Synthèse du dodécylbétaine.

Le dodécylbétaine (Figure IV-11) est un tensio-actif appartient à la famille des bétaines, qui sont des composés zwitterioniques dont l'atome portant la charge positive ne porte pas d'atome d'hydrogène. Historiquement, ce terme désigne les ammoniums quaternaires dérivés des acides aminés.

La méthode de synthèse du dodécylbétaine (Figure IV-12) a été utilisée par Delgado et ses collaborateurs [56]. Dans la première étape, une amine tertiaire, la N,N-diméthyl-N-dodécylamine réagit avec le bromo-2-éthanoate d'éthyle à reflux avec de l'acétone pendant 12 h.

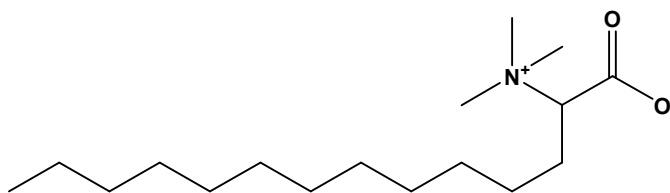


Figure IV-11. Structure du dodécylbétaine.

Après évaporation de l'acétone, le produit de réaction est récupéré par extraction liquide-liquide en présence d'éther éthylique et d'eau purifiée, le produit de la réaction, aille dans la phase aqueuse.

Dans la deuxième étape, le sel d'ammonium quaternaire est traité avec une résine basique échangeuse d'ion (AG1-X8). La méthode indique que la réaction peut avoir lieu dans le méthanol, l'éthanol, ou l'isopropanol. La présence de l'alcool conduit à des réactions parallèles de transestérification.

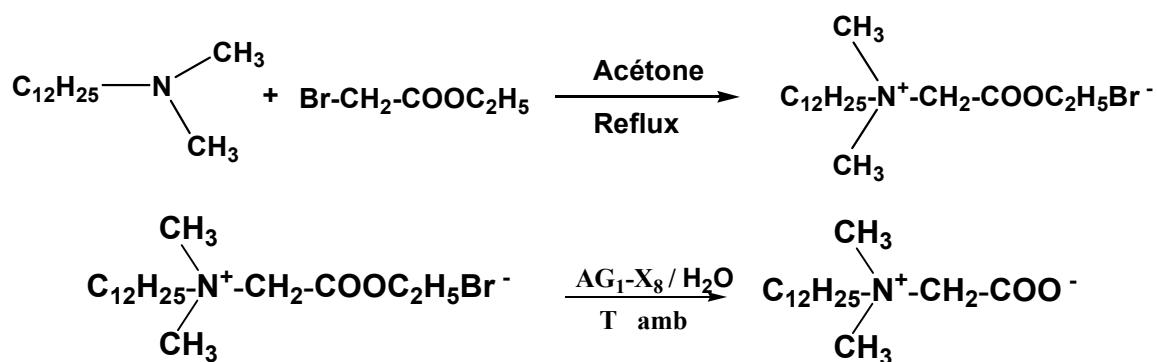


Figure IV-12. Synthèse du dodécylbétaïne.

IV.1.4 Propriétés physico-chimiques des tensio-actifs

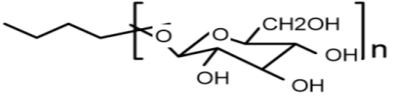
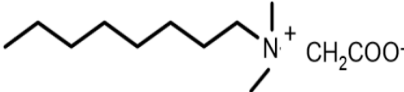
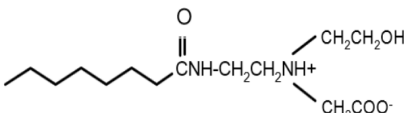
Les tensio-actifs ou surfactants sont des molécules qui possèdent un corps hydrophobe, en général constitué par une chaîne carbonée, et une tête hydrophile. Du fait de ces deux propriétés hydrophile/hydrophobe, les tensio-actifs vont se trouver à l'interface de phases ayant des polarités et des degrés de formation de liaisons hydrogène différents. La formation d'un film moléculaire ordonné à l'interface abaisse l'énergie interfaciale, constituant la propriété remarquable des surfactants [8].

Les propriétés hydrophobes du tensio-actif dépendent de ces caractéristiques: longueur de la chaîne alkyle, et donc du nombre d'atomes de carbone, ramification, saturation,...

Les propriétés physico-chimiques d'un tensio-actif sont caractérisées par un certain nombre de paramètres. Parmi ceux-ci, on peut citer quelques propriétés ci-après dans le Tableau IV-1. Ce qui nous permettrons de savoir quand et comment utiliser les tensio-actifs.

Généralement, les tensio-actifs dits cationiques sont souvent antimicrobiens, antistatiques, et utilisés pour assouplir les tissus. Alors que, les tensio-actifs anioniques peuvent être irritants pour la peau. Les tensio-actifs non-ioniques sont souvent stables dans une eau un peu dure, de faible toxicité et doux. Pour les tensio-actifs amphotères, ont une faible toxicité, sont plus sensibles au pH et possèdent une bonne capacité pour stabiliser les mousses [30].

Tableau IV-1. Propriétés physico-chimiques des tensio-actifs, d'après le Réf. [57].

Tensio-actifs	Partie hydrophile	Partie hydrophobe	Propriétés physico-chimiques
ANIONIQUE			
Savon R-COO ⁻	COO ⁻	Chaîne alkyle	Chaînes C ₁₆ -C ₁₈ n'irritent pas la peau mais précipitent dans les eaux dures
Alkylsulfate AS (SDS) R-O-SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Chaîne alkyle	S'hydrolyse à pH acide
Alkyléthersulfate AES R-O-(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Chaîne alkyle	Partiellement non ionique donc tolère plus les cations divalents
Sulfate de glycéride (cocomonoglycéride sulfate de sodium) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OOC} - \text{R} \\ \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OSO}_3^- \end{array}$	SO ₄ ⁻	Chaîne alkyle	Insoluble dans l'eau froide Bonne viscosité
Alcanolamide sulfaté (cocoamide) R-CONH-CH ₂ -CH ₂ -O-SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Chaîne alkyle	Très peu irritant Stable à l'hydrolyse à haute température
Alkyléther phosphate R-O(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -PO ₃ ²⁻	PO ₄ ⁻	Chaîne alkyle	Sensible à la dureté de l'eau
CATIONIQUE			
Sel d'amine grasse RNH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	Chaîne alkyle	Leur charge positive permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement
NON IONIQUE			
Acide gras éthoxylé (polyéthoxy-esters) 	Polyéther et OH et COO ⁻	Chaîne alkyle	Ne produit pas de mousse Coût faible Hydrolysé en milieu alcalin
Alkylpolyglycosides 	Polyol (glucose)	Chaîne alkyle	Efficacité peu influencée par la dureté de l'eau ou la teneur en électrolytes
AMPHOTERE			
Alkylbétaine 	N ⁺ et COO ⁻	Chaîne alkyle	Tolère une forte concentration d'électrolyte, bon pouvoir moussant
Imidazoline 	N ⁺ et COO ⁻	Chaîne alkyle	Très peu sensible à la dureté de l'eau ou à la force ionique

IV.2 Applications aux émulsions

IV.2.1 Définition d'émulsion

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles :

- le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase **dispersée** (phase discontinue ou phase interne)

- l'autre liquide est appelé phase **dispersante** (phase continue ou phase externe) (Figure IV-13).

La définition traditionnelle de l'émulsion comme dispersion liquide/liquide a été modifiée par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) pour y inclure les cristaux liquides (le cristal liquide désignant un état combinant les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallin). Une émulsion est donc une dispersion liquide/liquide ou cristal liquide/liquide [58]. Les émulsions faisant partie des colloïdes, la dimension des gouttelettes est située entre le micromètre et le nanomètre. Une émulsion possède un aspect macroscopique homogène alors que sa structure microscopique est hétérogène [59].

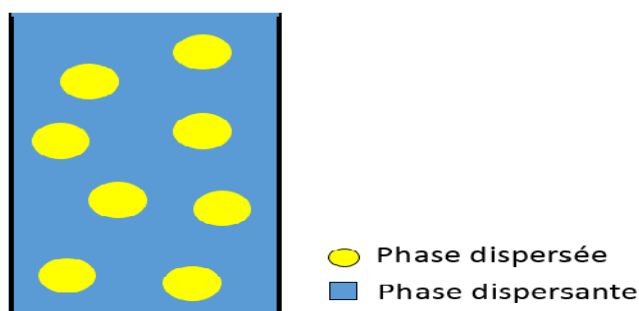


Figure IV-13. Représentation schématique d'une émulsion

IV.2.2 Différents catégories d'émulsions

En les classant dans l'ordre croissant de taille, on trouve les micro-émulsions, nano-émulsions, et macro-émulsions.

a. Macros émulsions ou émulsions

Le diamètre moyen de ces émulsions classiques est supérieur ou égal au micromètre (de 1 à 20 μm). Une des propriétés des émulsions est qu'elles ne sont pas naturellement stables. Il est donc nécessaire d'appliquer un traitement (mécanique ou chimique) pour garantir sa stabilité dans le temps [59]. 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 [60].

b. Nano/mini émulsions

Ces deux termes sont utilisés pour nommer des systèmes biphasiques, de taille de gouttes comprises entre 20 et 500 nm. Les nano émulsions sont transparentes 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 [61].

c. Microémulsions ou émulsioïdes

Le terme de *microémulsion* a été introduit en 1959 par Schulman pour décrire des émulsions transparentes. Le plus souvent, les microémulsions sont décrites comme des systèmes biphasiques composent de gouttelettes très fines (de 0,01 à 0,1 μ m) [58]. Les phases de diffusion de la lumière visible, elles sont très peu visqueuses. 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 [62]. La dimension des gouttelettes des microémulsions est inférieure à celle des nano-émulsions (Figure IV-14).

IV.2.3 Caractéristiques et stabilité d'émulsions

On distingue trois grandes catégories d'émulsion selon la dimension des gouttelettes présentes dans la phase dispersée. De plus chacun de ces types d'émulsion possède des caractéristiques qui lui sont propres (indiquées sur la Tableau IV-2) [59,63].

Tableau IV-2. Caractéristiques des différentes catégories d'émulsions.

Propriétés	Macro- émulsion	Nano- émulsion	Micro- émulsion
Apparence	Opaque	Transparent ou légèrement turbide	Transparent ou légèrement turbide
Stabilité	Thermodynamiquement Instable	Thermodynamiquement instable mais cinétiquement stable	Thermodynamiquement stable
Durée de vie	Courte	Courte	Longue
Taille gouttelettes	Supérieur à 1 μ m	Entre 20 et 500 nm	Entre 10 et 100 nm
Energie nécessaire à la formation	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthodes à forte ou faible énergie	Méthodes à faible énergie (formation spontanée)
Coût pour la formation	Peu important	Important	Peu important
Pourcentage de tensio-actif	Inférieur à 5%	Entre 5 et 10%	Supérieur à 10%

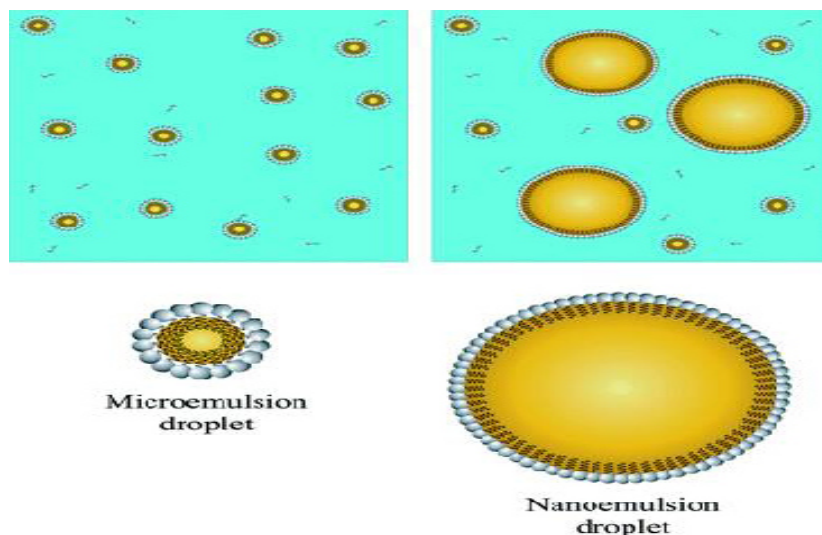


Figure IV-14. Représentation schématique de micro-émulsion et de nano-émulsion.

IV.2.4 Différents types d'émulsions

On distingue plusieurs types d'émulsions :

a. Emulsions simples

Le terme émulsion est caractéristique d'une dispersion stabilisée par la présence d'un agent amphiphile se plaçant à l'interface phase lipophile-phase hydrophile [48]. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions : les émulsions directes (huile dans eau ; H/L) et les émulsions indirectes (eau dans huile ; L/H), ces dernières sont parfois appelées *émulsions inverses* (Figure IV-15) [64]. Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier, la phase continue étant majoritaire. Le tableau ci-dessous (Tableau IV-3) donne tous les symboles utilisés pour designer chacune des phases [58].

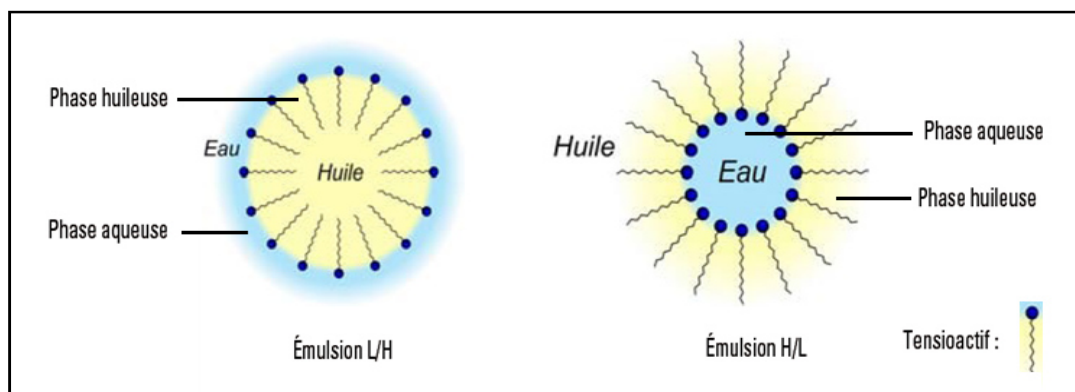


Figure IV-15. Schéma représentant les deux types d'émulsion simple.

Tableau IV-3. Deux types d'émulsions simples

Sens de l'émulsion	Phase dispersée	Phase dispersante	Symboles
émulsion directes (Huile dans Eau) = émulsion de type aqueux	Lipophile	Hydrophile	L/H; O/W; H/E (Lipophile/Hydrophile ; Oil/Water; Huile/Eau)
émulsions indirectes (Eau dans Huile) = émulsion de type huileux	hydrophile	lipophile	H/L, W/O, E/H

b. Emulsions multiples

Il s'agit d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante [58]. Celle-ci se caractérise par une première émulsion dans laquelle est présente des gouttelettes composées elles même d'une émulsion (Figure IV-16) [59]:

- 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.

On y distingue trois phases : interne / intermédiaire/ externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes ou globules. Le Figure IV-17 présente une microphotographie d'émulsion H/L/H.

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

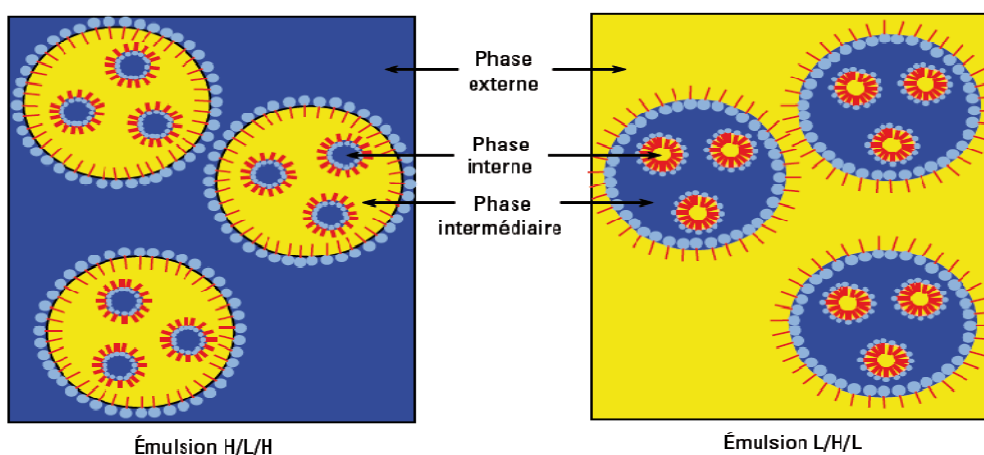


Figure IV-16. Deux types d'émulsions multiples.

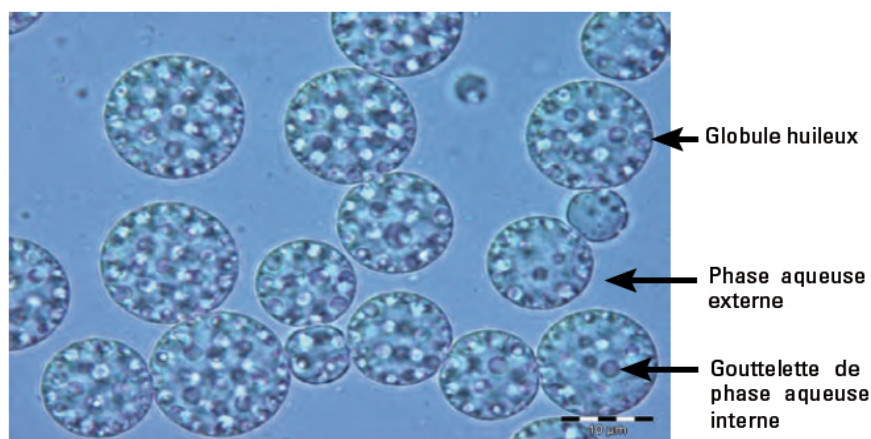


Figure IV-17. Émulsion W/O/W observée au microscope optique.

c. 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 IV-18) [27,64].

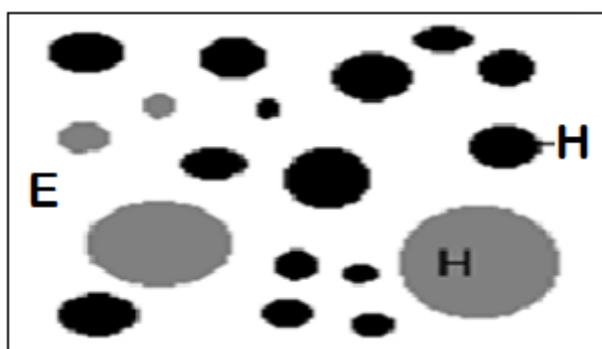


Figure IV-18. Schéma représentatif d'une bi-émulsion

IV.2.5 Description des émulsions [58]

a. Aspect

L'aspect des émulsions dépend de trois paramètres :

- la taille des gouttelettes de phase dispersée ;
- la concentration de l'émulsion ;
- le rapport d'indice de réfraction entre phase dispersante et phase dispersée.

L'aspect des émulsions dépend de l'importance de la lumière transmise par rapport à la lumière diffusée. Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente.

b. Concentration

La concentration de l'émulsion, ou concentration de la phase dispersée, est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée Φ ou taux de rétention :

$$\Phi = \frac{VD}{VD + VC}$$

VD : Volume de la phase dispersée ; VC : Volume de la phase continue.

Ce paramètre est important car il influe sur la stabilité de l'émulsion, sa fabrication et ses propriétés macroscopiques. Le tableau ci-dessous donne les valeurs seuils communément admises :

Φ	Type d'émulsion
< 0,02	Emulsion diluée
0,3 < Φ < 0,74	Emulsion concentrée
> 0,74	Emulsion très concentrée

Les gouttelettes d'une émulsion diluée ont peu d'interactions les unes avec les autres, contrairement à celles d'une émulsion concentrée.

IV.2.6 Phénomènes de déstabilisation des émulsions

Une émulsion est un système métastable : ce sont des systèmes thermodynamiquement instables mais potentiellement cinétiquement stables sur une échelle de temps modérée. Ainsi, afin de tendre vers le minimum d'énergie libre du système, des phénomènes de déstabilisation de phases apparaissent, de nature réversible ou irréversible (Figure IV-19) [59].

On peut alors dénombrer plusieurs types de déstabilisation :

- Des phénomènes conduisant à une augmentation de taille des gouttelettes : coalescence et mûrissement d'Ostwald.
- Des phénomènes liés à la migration des gouttelettes : crémage et floculation.
- Inversion de phase.

a. Déstabilisation physique

Elle peut apparaître sous différents phénomènes :

a.1. Crémage ou sédimentation

Le crémage est dû aux champs de gravité qui entraînent les gouttelettes de la phase dispersée vers le haut. Le processus de sédimentation est analogue à celui du crémage, sauf que dans ce cas, la masse volumique de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase continue. La différence de gravité, va entraîner les gouttelettes de la phase dispersée vers le bas [32]. Le crémage est une forme d'instabilité des émulsions facilement réversible par une agitation suffisante.

Ce phénomène de crémage est contrecarré par une force, le Mouvement Brownien, qui résulte de l'agitation thermique des molécules [63].

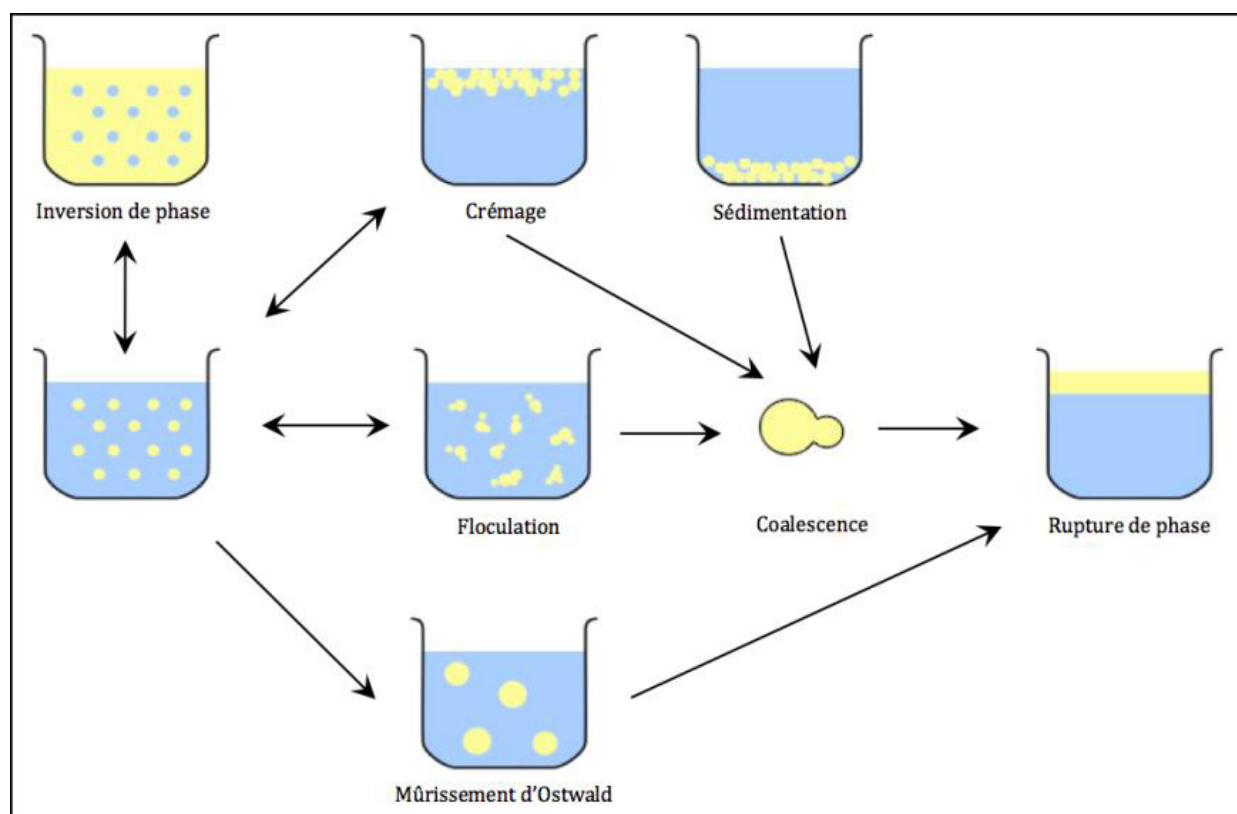


Figure IV-19. Différentes phases d'instabilités d'une émulsion.

Le taux de crémage peut être estimé à partir de l'équation de Stokes :

$$v = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\rho - \rho_0)}{\eta}$$

Avec,

r = rayon de la gouttelette (m)

ρ = densité de la gouttelette

ρ_0 = densité de la phase continue

η = viscosité de la phase continue (Pa.s = Pl)

g = accélération locale due à la gravité ($9,81 \text{ m/s}^2$)

a.2. Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est une conséquence de la tension interfaciale existant entre deux milieux non miscibles. Il est un phénomène irréversible pendant lequel les plus petites gouttelettes en solution dans la phase continue se dissolvent et se déposent sur des gouttelettes plus grosses afin d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable dans lequel le rapport surface /surface est minimisé. La force motrice pour le mûrissement d'Ostwald est la différence de pression de Laplace entre petites et grandes gouttelettes. La pression plus élevée chez les plus petites gouttes les mène à migrer vers les gouttes de diamètre plus important.

Dans une gouttelette de rayon R, la pression de Laplace (Π) est donnée par la formule suivante [65,59]:

$$\Pi = \frac{2\gamma}{R}$$

Avec,

γ : la tension interfaciale à la limite de séparation (N/m)

R : rayon de la gouttelette (m)

a.3. Flocculation et coalescence

a.3.1. Flocculation

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, sous l'action d'interactions attractives (comme les forces de Van Der Waals) [27,59]. Au cours de la flocculation, les particules s'assemblent donc sous forme de flocons mais chacune d'entre elles conserve son individualité. Ce phénomène, tout comme le crémage et la sédimentation est réversible (Figure IV-19).

a.3.2. Coalescence

La coalescence, contrairement aux phénomènes de flocculation, sédimentation ou crémage est un phénomène irréversible. Deux ou plusieurs gouttes vont alors fusionner pour donner une goutte de diamètre supérieur [66]. A la limite, le phénomène de coalescence se traduit par la séparation complète de deux phases (l'émulsion se sépare en deux couches).

a.4. Inversion de phase

Ce phénomène est observé uniquement lorsqu'on rajoute trop d'huile dans l'eau, on obtient alors non plus des micelles d'huile dans l'eau, mais des micelles d'eau dans l'huile.

b. Déstabilisation chimique

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

c. Déstabilisation biologique

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

IV.2.7 Mesures de la stabilité d'une émulsion

- Un examen macroscopique consiste à noter dans le temps les changements que peut subir une émulsion (crémage, séparation ou de rupture) [27,67].
- 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.

IV.2.8 Comportement de phase – Diagramme de Winsor

A une température donnée, le diagramme de phase se présente sous forme d'un triangle équilatéral (Figure VI-20) où chaque sommet correspond à une fraction massique de 1 pour chaque composante [68].

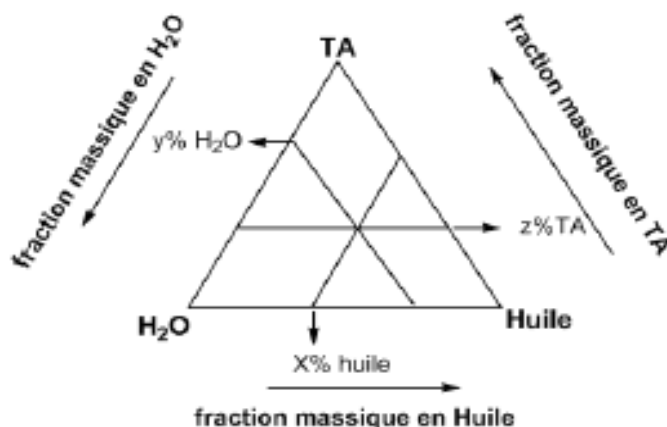


Figure VI-20. Représentation d'un diagramme de phase ternaire.

a. Rapport R de Winsor

En 1954, pour expliquer le comportement de phase, Winsor proposa un concept nouveau : le rapport R entre les interactions des molécules de surfactif localisées à l'interface avec les molécules voisines d'huile et d'eau respectivement [68]:

$$R = \frac{A_{SH}}{A_{SE}}$$

Avec, A : interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale, E , H , S indices se référant respectivement à l'Eau, à l'Huile et au Surfactif.

Suivant que le rapport R est supérieur, inférieur ou égal à l'unité, on obtient des diagrammes de phase caractéristiques appelés dia-grammes de Winsor I, II ou III, représentés sur la Figure VI-21. À forte concentration en surfactif, on observe toujours une zone monophasique à laquelle on se réfère en parlant d'un comportement de type Winsor IV.

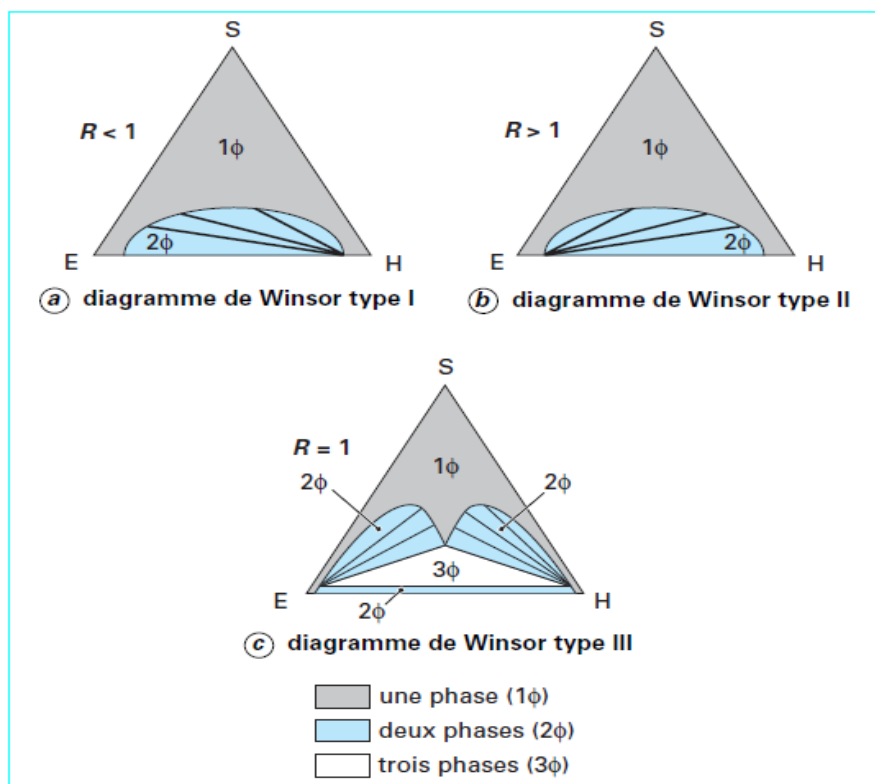


Figure IV-21. Trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R .

b. cas de microémulsions

Les microémulsions sont un mélange quaternaire d'eau, d'huile, de tensio-actif, et de co-tensio-actif et se forment, contrairement aux émulsions, sans apport extérieur d'énergie. De plus, ces dernières sont stables dans le temps mais leur stabilité thermodynamique est controversée [48].

Par ailleurs, le diagramme de phase pseudo-ternaire d'un mélange de microémulsion peut présenter plusieurs zones d'organisations.

Comme le montre la Figure IV-22, la partie riche en eau (point A) est constituée des microémulsions directes, tandis que la partie riche en huile (point B) correspond aux microémulsions inverses. Le point C peut dans certains cas présenter une organisation en phases lamellaires. Enfin, le point D est une organisation dite bicontinue qui alterne dans l'espace des phases huileuses et des phases aqueuses.

Les microémulsions ont principalement été étudiées comme système modèle, mais ont également présenté un intérêt dans le domaine de la réactivité.

Ces systèmes ont trouvé une large gamme d'applications dans les domaines de la cosmétique, mais aussi dans le domaine pharmacologique.

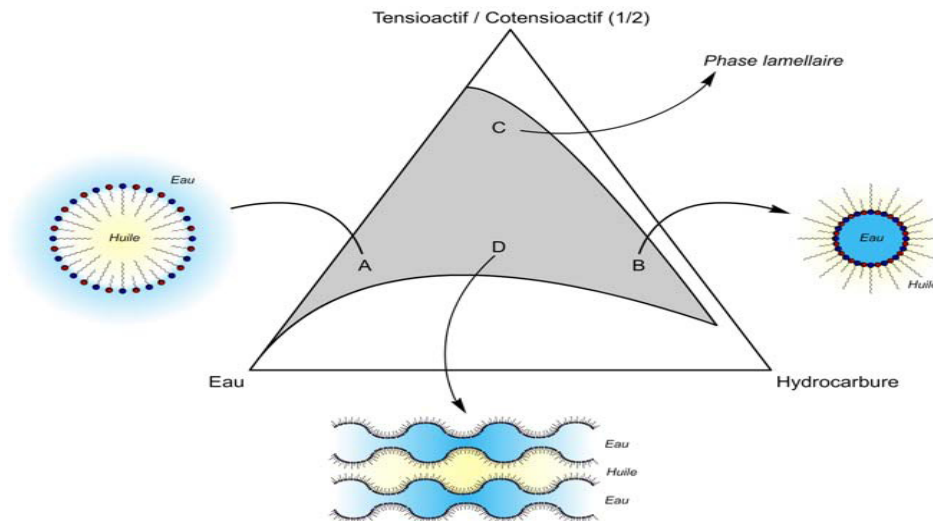
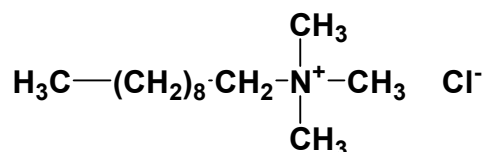


Figure IV-22. Diagramme de phase pseudo ternaire d'une microémulsion et représentation schématique des phases constituantes.

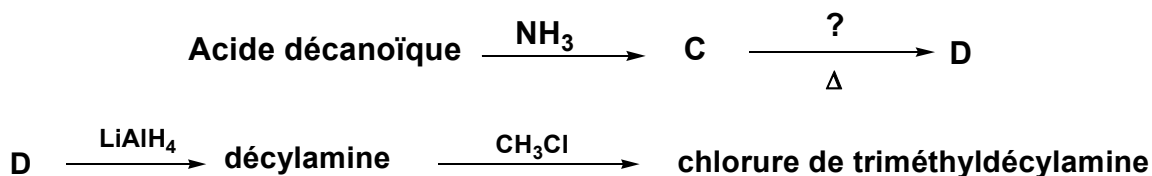
IV.3 Exercices d'application

Exercice IV-1.

Tensio-actif cationique : le chlorure de triméthyldécylammonium.



Le chlorure de triméthyldécylammonium peut être synthétisé selon le schéma réactionnel suivant :



- 1- Écrire l'équation bilan de la réaction de la première étape (obtention de C).
- 2- Indiquer la signification du symbole " Δ ".
- 3- Nommer la fonction que possède le composé D.
- 4- Donner la formule semi-développée de la décylamine.
- 5- Écrire l'équation de la réaction permettant le passage de la décylamine au chlorure de triméthyldécylammonium.

Exercice IV-2.

Le tableau suivant donne le pourcentage massique en huile de diverses émulsions alimentaires de type aqueux.

Échantillon	Pourcentage d'huile (m/m)
Mayonnaise	75 - 84
Sauce salade	30 - 60
Sauce barbecue	1 - 2
Ketchup	0,1 - 0,2

- 1- Calculer la fraction volumique de chacune de ces sauces.
Donnée : densité moyenne des huiles alimentaires à température ambiante = 0,92.
- 2- Indiquer dans chaque cas s'il s'agit d'une émulsion diluée, concentrée ou très concentrée.

IV.4 Solutions de quelques exercices

CHAPITRE I

Exercice I-1,

$$1- W_{CE} = \gamma_E + \gamma_C - \gamma_{CE}$$

$$W_{CE} = 72,8 \times 10^{-3} + 26,9 \times 10^{-3} - 32,3 \times 10^{-3} = 67,4 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

$$2- W_C = 2 \times \gamma_C$$

$$W_C = 2 \times 26,9 \times 10^{-3} = 53,8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

$W_{CE} > W_C$: le chloroforme s'étale.

Exercice I-2,

1- La hauteur d'ascension h est donnée par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma_{Hg} \cos(\theta)}{\rho_{Hg} g r} = \frac{4\gamma_{Hg} \cos(\theta)}{\rho_{Hg} g d}$$

Le mercure étant parfaitement non mouillant: $\cos(\theta) = -1$ d'où :

$$h = -\frac{4\gamma_{Hg}}{\rho_{Hg} g d} = -\frac{4 \times 420 \times 10^{-3}}{13,6 \times 10^3 \times 9,81 \times 0,2 \times 10^{-3}} = -6,29 \text{ cm}$$

Le niveau du mercure dans le capillaire est en dessous de celui contenu dans le récipient.

2- Cas de l'eau pure et parfaitement mouillant: $\cos(\theta) = 1$

$$h = \frac{4\gamma_{eau}}{\rho_{eau} g d} = \frac{4 \times 73 \times 10^{-3}}{10^3 \times 9,81 \times 0,2 \times 10^{-3}} = 1,49 \text{ cm}$$

Le niveau de l'eau dans le capillaire est en dessus de celui contenu dans le récipient.

Exercice I-3,

1- Pour le liquide 1, on a :

$$h_1 = \frac{2\gamma_1 \cos \theta_1}{r g \Delta \rho_1}$$

Pour le liquide 2 :

$$h_2 = \frac{2\gamma_2 \cos \theta_2}{r g \Delta \rho_2}$$

$$\Delta \rho = \rho_L - \rho_{air}$$

2- Pour la même ascension $h = h_1 = h_2$

$$\frac{\gamma_1 \cos \theta_1}{\Delta \rho_1} = \frac{\gamma_2 \cos \theta_2}{\Delta \rho_2}$$

D'où

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\Delta\rho_1 \cos \theta_2}{\Delta\rho_2 \cos \theta_1}$$

Exercice I-4,

l'eau	benzène
$h_0 = 92,3 \text{ mm}$	$h_b = 42,4 \text{ mm}$
$\rho_0 = 0,9973 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$	$\rho_b = 0,8840 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
$\gamma_0 = 71,93 \times 10^{-3} \text{ N/m}^1$	$\gamma_b = ?$

1- On a démontré dans l'exercice I-2 que :

Pour une mouillabilité parfaite ; $\theta=0$ d'où $\cos \theta=1$

Cela donne :

$$\gamma_b = \frac{\gamma_0 \rho_b h_b}{\rho_0 h_0}$$

A.N :

$$\gamma_b = \frac{71,93 \times 10^{-3} \times 42,4 \times 10^{-3} \times 0,884}{0,9973 \times 92,3}$$

$$\gamma_b = 29,29 \times 10^{-3} \text{ N/m}^1$$

CHAPITRE II

Exercice II-1,

– La masse molaire du SDS est donnée : 288 g/mol

– La masse molaire des micelles est de 17 kg/mol

1– Le nombre d'ions par micelle est: $n = 17000/288 = 59$

Remarque : la masse molaire donnée est celle du SDS, or les micelles sont formées de l'ion dodécylsulfate $C_{12}H_{25}SO_4$ seul, sans l'ion sodium Na^+ . Il faudrait donc, en toute rigueur, décompter de la masse molaire du sodium de la masse molaire du SDS pour obtenir celle des ions dodécylsulfate uniquement ($288 - 23 = 265$).

On trouve alors $17000/265 = 64$ ions dans la micelle. Ceci n'est pas une erreur d'énoncé puisque la question, de la manière dont elle est posée, appelle un calcul d'ordre de grandeur et pas le calcul d'un nombre exact.

2– Détermination de la CMC du SDS :

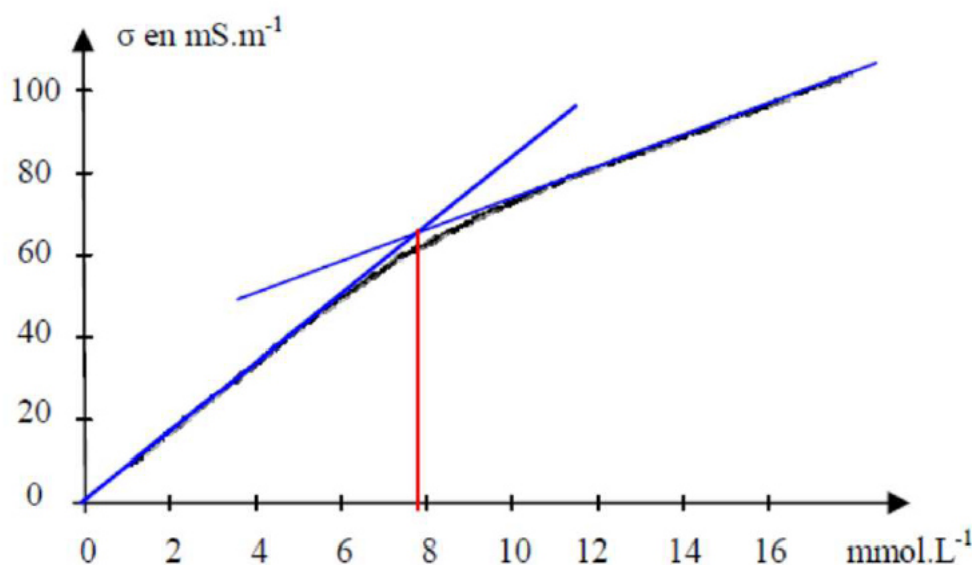
Le texte nous indique qu'on introduit dans un bécher 75 mL d'eau distillée et un volume $V = 5,0$ mL de la solution de SDS à la concentration $C = 0,040$ mol/L. On fait donc un calcul de concentration par dilution :

$$C' = \frac{n}{V_T} = \frac{C \times V}{V_T} = \frac{0,040 \times 5,0}{75,0 + 5,0} = 0,040 \times \frac{5,0}{80,0} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

La concentration manquante dans le tableau est donc de 2,5 mmol/L.

Remarque : le calcul a été fait en laissant les volumes en mL car il s'agit d'un rapport (mL/mL).

b– La courbe représentée correspond à la fonction $\sigma = f(C)$ donc la conductivité σ de la solution (mS/m) est en ordonnée et la concentration molaire de la solution (mmole/L) est en abscisse. Les unités sont données dans le tableau de mesures.



C– Dans une solution aqueuse, la conduction du courant est assurée par les ions. Tant que la concentration des ions n'est pas trop grande, il y a proportionnalité entre cette concentration et la capacité de la solution à conduire le courant (conductivité). On obtient, au départ, une portion de droite passant par l'origine. A partir d'une certaine concentration en ions dodécylsulfate, nommée concentration micellaire critique, ceux-ci forment des micelles et ne sont donc plus aussi disponibles pour conduire le courant ; Les micelles elles-mêmes sont de grosses entités peu mobiles en solution et donc participent peu au transport des charges. Il n'y a donc plus proportionnalité entre concentration des ions et conductivité de la solution, et on observe une rupture de pente (changement de coefficient directeur). L'abscisse du point où a lieu cette rupture de pente correspond à la concentration micellaire critique (CMC), concentration limite à partir de laquelle les micelles se forment.

On peut estimer graphiquement sa valeur à $CMC = 7,8 \text{ mmol/L}$.

d– La concentration massique à laquelle se forment les micelles est:

$$CMC_{\text{massique}} = CMC \times M_{\text{SDS}} = 7,8 \times 10^{-3} \times 288 = 2,3 \text{ g/L.}$$

Si l'on verse 0,30 g de SDS dans 200 mL d'eau distillée, la concentration massique est :

$$C = 0,30 / 0,200 = 1,5 \text{ g/L.}$$

La valeur est inférieure à la concentration micellaire critique donc il n'y a pas de micelles dans la solution à cette concentration.

Exercice II-2,

1– La relation entre l'HLB et E est:

$$HLB = \frac{E}{5}$$

2– Ordre de la solubilité des tensio-actifs:

$C_{12}EO_{20}$	$HLB=17$	<i>Solubles dans l'eau</i>
$C_{12}EO_4$	$HLB=11$	
$C_{18}EO_2$	$HLB=6$	<i>Solubles dans l'huile</i>

CHAPITRE III

Exercice III-2,

1– Quatre domaines sont apparaitre sur ce schéma, voir cf 8.

2– La théorie DLVO présente des inconsistances pour de très faibles distances de séparation entre surfaces. Malgré ces limitations, la théorie DLVO reste un bon moyen en termes de critère de stabilité pour les systèmes colloïdaux. Cependant, pour faire face aux inconsistances liées aux faibles distances de séparation, il faut prendre en compte d'autres types d'interactions dites de courte portée.

3–La littérature présente deux principales forces non prises en compte par la théorie DLVO:

- Les forces d'hydratation, ou de solvatation : la présence de molécules d'eau à la surface de la particule, interagissant avec les groupes de la particule et formant une couche d'hydratation. La présence de cette couche va ajouter une composante répulsive au système.
- Les interactions hydrodynamiques: lorsque deux particules se rapprochent et ne sont plus distantes que de quelques nanomètres, le fluide entre les deux particules, provoquant l'apparition d'une force répulsive.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Mathis, Les produits tensio actifs, Bulletin de l'union des physiciens 86 (1992) 1487–1501.
- [2] N. Noiret, T. Benvegna, D. Plusquellec, Tensioactifs à base de substances renouvelables, Actualité Chimique 261 (2002) 70–75.
- [3] M.J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.
- [4] J. Falbe, Surfactant in Consumer Products: Theory, Technology and Application, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [5] T.K. Mounanga, Tensioactifs antioxydants originaux pour la formulation de produits de préservation du bois, Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, 2008.
- [6] C. Larpent, Tensioactifs, traités constants physico-chimiques, Techniques de l'ingénieur, 1995, Doc K 342–11.
- [7] J. Brian, Phénomène d'interface, agent de surface, Publication de l'IFP, 1989.
- [8] A. Cadoret, Devenir des sultonates d'alkylbenzène linéaires (LAS) dans les milieux environnementaux, Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, 2004.
- [9] A.M. Schwartz, J.W. Perry, J. Berch, Surface Active Agents and Detergents, Vol. II, R. Krieger Pub. Co., New York, 1977.
- [10] A. Chaterbache, Etude et synthèse de composés tensioactifs à base de souches naturelles et obtention de détergents industriels biodégradables, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2007.
- [11] W. Moussa, Etude multi-échelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne, Thèse de Doctorat, Université de Maine, 2010.
- [12] Y. Mameri, Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer (iii) (goethite) en solution aqueuse, Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [13] C. Ludot, Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.
- [14] A. Safer, Introduction à la chimie de surface: cours et applications, Université d'Oran, 2016.
- [15] K. Rezouali, Polycopié de cours de Biophysique des Solutions, Université de Béjaia, 2017.
- [16] S. Kenouche, Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène: cours et applications, Université de Biskra, 2016.
- [17] M. Moire, Etude des propriétés interfaciales eau/huile/tensioactifs par microfluidique : application à l'EOR chimique, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 2015.

- [18] J-L. Wertz, Aperçu sur les biotensioactifs et les Biosolvants, Note de synthèse, ValBiom – Gembloux : Agro-Bio Tech, 2012.
- [19] J. Dauvergne, Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires, Thèse de Doctorat, Université d'Avignon, 2010.
- [20] B. Borrell, How does ice cause a plane to crash?, Scientific AmericanTM, 2009.
- [21] F.E. Bailey, J.V. Koleske, Poly (ethyleneoxide), Academic Press, New York, 1976.
- [22] M. Destribats, Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables: propriétés fondamentales et matériaux, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, 2010.
- [23] W. Hinze, Use of surfactant and micellar systems in analytical chemistry, solution chemistry of surfactant, Plenum Press. Vol.1, 1979.
- [24] J.H. Clint, Surfactant Aggregation, Blackie, Glasgow, 1992.
- [25] K. Shinoda, Solvent Properties of Surfactant Solutions, Marcel Dekker, New York, 1967.
- [26] S. KOURAS, Chimie des surfaces et catalyse: Cours et exercices, Université de Jijel, 2019.
- [27] N. Babi, Etude des propriétés émulsifiantes de tensioactifs anioniques pour une application en cosmétique, Mémoire de Master, Université de Tizi Ouzou, 2016.
- [28] Z. Talbi, Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques, Thèse de Doctorat, Université d'USTO, 2017.
- [29] C. Zelmat, Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/ non ionique, Mémoire de Magister, Université d'Oran, 2008.
- [30] L.U. Huiling, Contribution à l'étude des relations structure-propriétés de molécules amphiphiles à tête sucre, Thèse de Doctorat, Université de Compiègne, 2016.
- [31] W.C. Griffin, Classification of the surface-active agents by HLB, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1 (1949) 311–326.
- [32] S. Bouyahiaoui, Synthèse de tensioactifs anioniques à partir d'huiles naturelles et leur application industrielle, Mémoire de Magister, Université de Boumerdès, 2000.
- [33] M. Agach, Synthèse et étude des propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles d'oligoesters tensioactifs branchés à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, 2012.
- [34] S. Bouquelet, Cours : La matière grasse alimentaire, Université de Lille, 2016.
- [35] F. Puisieux, M. Seiller (Eds.), Systèmes dispersés, agents de surface, et émulsion, Tec et Doc- Lavoisier, Paris, 1983.
- [36] L. Guinard, Colloïdes : Point sur les connaissances actuelles en vue d'une application aux phénomènes de transport dans les REP. Rapport EDF, EDF-DER, 1995.
- [37] T.P. Rivera. Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné: Applications en plasmonique. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble I, 2009.

- [38] D. Zerrouki. Assemblages colloïdaux organisés, Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 2007.
- [39] H. Benmoussa, Polycopié de cours : Chimie des eaux, Université d'Oran, 2018.
- [40] H. Allouache, Colloïdes et les macromoléculaires, [https://univ.ency-education.com > uploads > bioph2an_poly-colloides_macromoleculaires.pdf](https://univ.ency-education.com/uploads/bioph2an_poly-colloides_macromoleculaires.pdf)
- [41] N. Decorde, Développement de jauges de contrainte à base de nanoparticules colloïdales -Application à la réalisation de surfaces tactiles souples. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2014.
- [42] T. Cosgrove, Colloid science: Principles, methods and applications, Wiley-Blackwell, 2005.
- [43] D.J. Shaw, Introduction to colloid and surface chemistry, 3rd Ed., Butterworth, London, 1980.
- [44] V.C. Ruiz, Transport de colloïdes en milieu poreux: Etude expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, 2009.
- [45] L. Guinard, Colloïdes : Point sur les connaissances actuelles en vue d'une application aux phénomènes de transport dans les REP. Rapport EDF, EDF-DER, 1995.
- [46] M. Tourbin, Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement: application aux processus d'agrégation et de rupture, Thèse de Doctorat, INSA – Toulouse, 2006.
- [47] C. Tanford, The Hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1980.
- [48] R. Bordes, Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornène, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, 2007.
- [49] J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces: With applications to colloidal and biological systems, 2nd Ed., Academic Press, London, 1992.
- [50] CHIM320B, Université du Maine, [https://umtice.univ-lemans.fr > file.php > pdf > chim320bc_05_1](https://umtice.univ-lemans.fr/file.php/pdf/chim320bc_05_1)
- [51] J-P. Rousselet, Contribution à l'étude pharmacologique du transport des colloïdes d'or radioactif par le sang et les exsudats séreux, Thèse de doctorat, Université de Paris, 1967.
- [52] ADEME, Tensioactifs et oléagineux: Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen, 2001.
- [53] B. Parant, Etude exploratoire des voies permettant d'augmenter la pénétration des tensioactifs d'origine végétale, ADEME, 1999.
- [54] A. Andrieu, C. Blancfuney, A. Cuny, A. Theffo, Synthèse de tensioactifs, identification et caractérisation, Projet de Physique, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2019.
- [55] A. Kouache, Ammonium quaternaire du platformat: Synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier, Mémoire de Magister, Université de Blida, 2011.

- [56] Z.F. Nsimba, M. Paquot, L.G. Mvumbi, M. Deleu, Les dérivés tensioactifs de la glycine bétaïne: Méthodes de synthèse et potentialités d'utilisation, *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment* 14 (2010) 737–748.
- [57] H.N. Rabetafika, M. Paquot, L. Janssens, A. Castiaux, H.N. Rabetafika, Ph. Dubois, Développement Durable et Ressources Renouvelables, Projet CP/45, Politique scientifique fédérale, Bruxelles, 2006.
- [58] O. Doumeix, Les émulsions, *Bio-TECH*, 10–17, www2.cndp.fr > 156606-23234-29410 > [files > 156606-23234-29410](http://www2.cndp.fr/files/156606-23234-29410)
- [59] F. Michaux, L. Caullet, A.D. Santos, G. Knipper, M. Rusalen, M. Seigneur, Les émulsions alimentaires et cosmétiques, Rapport final, Université de Lorraine, 2018.
- [60] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M. J. Garcia-Celma, Nano-émulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 10 (2005) 102–110.
- [61] P. Brochette, Emulsification: Elaboration et étude des émulsions. *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J2150*, 1999.
- [62] O. Doumeix, Les émulsions, opérations unitaires en génie biologique, SCÉRÉN-CNDP-CRDP, Bordeaux, 2001.
- [63] I. Danielsson, B. Lindman, The definition of micro-emulsion, *Colloids and Surfaces* 3 (1981) 391–392.
- [64] R. Denine, Cours de Pharmacie Galénique, OPU, Alger, 2008.
- [65] F. Amrouche, L'émulsification: la fabrication d'émulsion, *Génie alimentaire*, 2019, <https://genie-alimentaire.com/spip.php?article286>
- [66] S. Guillemin, Extraction aqueuse d'huile de colza assistée par hydrolyse enzymatique: optimisation de la réaction, caractérisation de l'émulsion et étude de procédés de déstabilisation. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [67] T.S. Horozov, B.P. Binks, Stability of suspensions, emulsions and foams studied by a novel automated analyze, *Langmuir* 20 (2004) 9007–9013.
- [68] J-L. Salager, R. Antón, J.M. Andérez, J-M. Aubry, Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, *Techniques de l'Ingénieur, Génie des Procédés J2*, 2001.