

Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

Rôle des tensioactifs dans la formulation

Présenté par :

LAKNIT Mariam

Encadré par :

Pr. MISBAHI Khalid (FST)

Soutenu Le 9 Juin 2021 devant le jury composé de :

Pr. GRECH Hassan

Pr. CHTIOUI Hicham

Pr. MISBAHI Khalid

Année Universitaire 2020 / 2021

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES FES – SAISS

☒ B.P. 2202 – Route d'Imouzzer – FES

☒ Ligne Directe : 212 (0)5 35 61 16 86 – Standard : 212 (0)5 35 60 82 14

Site web: <http://www.fst-usmba.ac.ma>

Remerciement

En premier lieu, je tiens à remercier le Dieu, qui m'a donné la force d'accomplir ce modeste projet.

*Je tiens à présenter mon respect, ma gratitude et mes remerciements à mon encadrant **Pr. MISBAHI KHALID** pour toute l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce projet. Ses remarques et ses conseils précieux m'ont beaucoup aidé.*

*Je remercie aussi les membres de jury **Pr. H.CHTIOUI** et **Pr. H.GRECH** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.*

*J'adresse également mes remerciements les plus vifs à **Pr. HARRACH**, responsable de la filière génie chimique et le doyen de la faculté des sciences et techniques de Fès ainsi que tout le corps pédagogique de la FST Fès qui ont contribué à ma formation pendant les trois ans de Licence.*

Merci à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation et la réussite de ce travail

Finalement, tous les mots restent faibles pour exprimer ma profonde reconnaissance à ma petite famille pour leur soutien et l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté durant mes longues années d'études.

Dédicace

A mes très chers parents aucun mot ne serait exprimer à sa juste valeur le dévouement et le profond respect que je porte en pour vers vous. Rien au monde ne pourrait compenser tout ce que vous avez fait pour moi. Pour les sacrifices, le soutien, l'amour et l'affection, je vous dis merci d'avoir toujours été là pour moi, merci pour votre soutien, votre patience, vos efforts et surtout votre amour. Puisse Dieu, vous préserver, vous accorder santé, bonheur, prospérité et longue vie.

A ma sœur et mes frères

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

A toute ma famille et mes amies.

A mes enseignants et mon encadrant pour leurs efforts, leurs conseils et informations, ainsi que leur aide pour l'amélioration de mes connaissances.

Liste des abréviations

HTAB : Bromure d'hexatriméthyl ammonium

HPCL : Chlorure d'hexadécyl pyridinium

HLB : Balance hydrophile lipophile

CMC : Concentration micellaire critique

SDS : Dodécylsulfate de sodium

T_K : Température de Krafft

Liste des tableaux

Tableau 1 : Structure de quelque composés amphiphiles[4].....	3
Tableau 2 : Différents types de tensioactifs anioniques[6]	4
Tableau 3 : HLB des mélanges[15].....	9
Tableau 4 : Les rôles de tensioactif selon HLB[15].....	10
Tableau 5 : Classification des systèmes dispersés[22].....	16
Tableau 6 : Sens d'émulsion multiple[27].....	18
Tableau 7 : Propriétés des tensioactifs utilisés	27
Tableau 8 : Exemple des matières premières	28

Liste des figures

Figure 1 : Structure d'un tensioactif	2
Figure 2 : Différents tensioactifs[2].....	3
Figure 3 : Exemple de tensioactif anionique : le dodécylsulfate de sodium (SDS)[7]	4
Figure 4 : Exemple de tensioactif cationique: le HTAB ET le HPCL [7]	5
Figure 5 : Exemple de tensioactif amphotère (Alkyl Betaïne)[7]	5
Figure 6 : Exemple de tensioactif non ionique (Sorbitan ester)[9]	5
Figure 7 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration	7
Figure 8 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactive. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse [13].....	8
Figure 9 : Comportement d'un tensioactif en milieu aqueux et évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration[17].....	11
Figure 10 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique[19].....	12
Figure 11 : Diagramme de phase d'un système eau-tensioactif non ionique [20]	13
Figure 12 : Système dispersé[23].....	15
Figure 13 : Emulsion multiple[26].....	18
Figure 14 : Emulsion directe et inverse[26].....	18
Figure 15 : Gouttelettes d'une microémulsion et d'une émulsion[29]	19
Figure 16 : Angle de contact et mouillage d'une goutte/bulle déposée sur un surface solide[35]	25

Sommaire

Introduction	1
Chapitre 1 : Généralité sur les agents tensioactifs	2
I. Définition	2
II. Classification de tensioactifs	3
1. Tensioactifs anioniques.....	4
2. Tensioactifs cationiques.....	4
3. Tensioactifs amphotères (zwitterioniques).....	5
4. Tensioactifs Non ioniques.....	5
5. Tensioactifs Naturels.....	6
III. Propriétés fondamentales des agents de surface : adsorption et association	6
1. Adsorption.....	6
a) Définition	6
b) Tension superficielle et interfaciale.....	6
2. Association.....	7
Chapitre2 : Propriétés physico-chimiques de tensioactif et leurs fonctions	9
I. Balance hydrophile-lipophile(HLB) de tensioactif	9
II. Concentration micellaire critique(CMC)	10
III. Solubilité	11
1. Point de Krafft.....	11
2. Point de Trouble.....	12
IV. Corrélation entre les propriétés physico-chimique des tensioactifs et leur structure	13
V. Fonctions du tensioactif	14
Chapitre 3 : Utilisation d'un tensioactif et critère de choix	15
I. Introduction	15
II. Milieux dispersés	15
1. Définition.....	15
2. Propriétés générales.....	15
III. Classification des milieux dispersées	16
1. Emulsion.....	17
a) Définition et compositions.....	17
b) Types et caractérisations des émulsions.....	17
c) Instabilité des émulsions.....	20

d) Formulation d'émulsion.....	21
2. MOUSSES.....	22
a) Définition.....	22
b) Formation et stabilisation des mousses.....	22
c) Destruction des mousses (antimousse).....	23
3. SUSPENSION.....	23
a) Définition et propriétés.....	23
b) Instabilité d'une suspension	24
c) Techniques de stabilisation des suspensions.....	25
IV. Exemple de formulation des détergents	26
Conclusion	29
Webographie	30

Introduction

La formulation recouvre l'ensemble des savoir-faire nécessaires au développement et la fabrication d'un produit commercial caractérisé par sa valeur d'usage et répondant à un cahier de charge préétabli.

Un produit formulé est obtenu par association et mélange de diverses matières premières d'origine synthétique ou naturelle parmi lesquelles on distingue généralement les matières actives qui remplissent la formulation principale recherchée et les auxiliaires de formulation qui assurent les fonctions secondaires, facilitent la préparation ou la mise en œuvre du produit commercial, ou prolongent sa durée de vie.

La formulation touche, par conséquent, toutes les industries de transformation de la matière depuis les industries amont produisant les matières premières jusqu'aux industries aval, directement en contact avec l'utilisateur final (industriel ou grand public), qui fabriquent des formulations prêtent à l'emploi.

Les industries chimiques sont concernées par la formulation car elles fabriquent les matières actives de synthèse et les auxiliaires de formulation. Ces composés, communément appelés spécialités chimiques, présentent des propriétés fonctionnelles qu'ils confèrent au mélange final (colorer, épaissir, filmifier, filtrer les UV, hydrater la peau, etc...).

Dans ce mémoire, nous allons essayer de donner un aperçu succinct sur ces formulations et sur les agents tensioactifs principaux ingrédients de ce type de mélange.

Chapitre 1 : Généralité sur les agents tensioactifs

I. Définition

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés qui modifient la tension de surface entre deux surfaces, Ils sont caractérisé par la présence conjointe d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (**Figure 1**), qui leur donne un caractère amphiphile. C'est l'antagonisme de cette structure chimique bien particulière qui leur confère ces propriétés incroyables.

Les agents de surface sont des substances dont la molécule possède à la fois un groupe polaire et un groupe apolaire, le groupe polaire est un groupe fonctionnel qui comporte des hétéroatomes : oxygène, soufre, azote ou phosphore. Ce sont ces hétéroatomes qui produisent une forte interaction avec les solvants polaires, particulièrement l'eau [1].

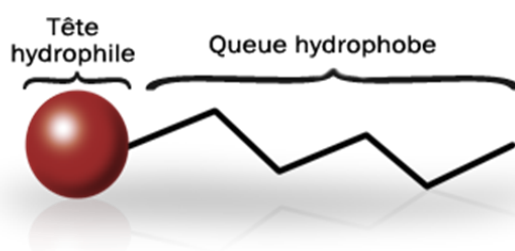


Figure 1 : Structure d'un tensioactif

C'est sa structure amphiphile qui donne au tensioactif ses propriétés, entre autre de remonter à la surface d'une solution aqueuse ou de se regrouper en cas de forte concentration en tensioactifs [2].

On peut diviser les tensioactifs en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On peut également rencontrer des tensioactifs possédant deux ou trois chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés (**Tableau1**)[3].

Tableau 1 : Structure de quelques composés amphiphiles[4]

Structure	Type
	Géminé
	Bolaforme
	Bolaforme double chaîne
	Bicaténar
	Tricaténar
	Monocaténar

II. Classification de tensioactifs

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

- La nature de leur tête polaire (non ionique; anionique; cationique ou amphotère).

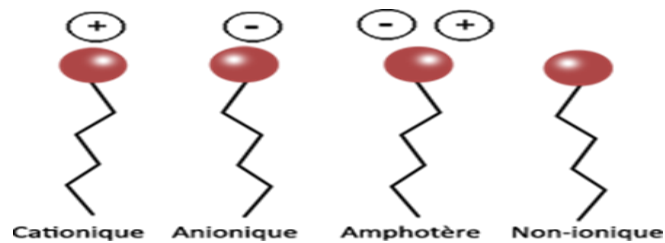


Figure 2 : Différents tensioactifs[2].

- La longueur de la partie lipophile : agents mouillants(C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants (C18-C22).
- Selon leur origine : naturelle ou synthétique.

1. Tensioactifs anioniques

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

Les tensioactifs anioniques possèdent un groupement ionique chargé négativement; on trouve des carboxylates, des sulfates, des sulfonates ou encore des phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux agents de surface anioniques selon le type de tête hydrophile (**tableau 2**) [5] :

Tableau 2 : Différents types de tensioactifs anioniques[6]

Groupe hydrophile	Formule générale
Carboxylates	$C_n H_{2n+1} COO^- X$
Sulfates	$C_n H_{2n+1} OSO_3^- X$
Sulfonâtes	$C_n H_{2n+1} SO_3^- X$
Phosphates	$C_n H_{2n+1} OPO(OH)O^- H$

Avec $n = 8$ à 16 atomes

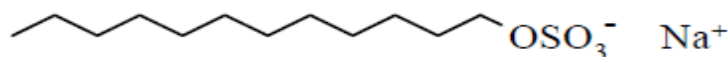


Figure 3 : Exemple de tensioactif anionique : le dodécylsulfate de sodium (SDS) [7].

SDS est un tensioactif anionique intégré dans différents soins d'hygiène personnels. En effet il est utilisé dans de nombreuses formulations cosmétiques, mais on le retrouve principalement dans les nettoyants industriels (lessives et les savons à vaisselle), à des concentrations beaucoup plus élevées dans les savons de lavage de voiture, les dégraissants pour moteurs et pour le plancher. Cependant il est également très utilisé dans d'autres industries tel que le pharmaceutique, le textile, la production de fibres ainsi que dans les industries de plastique, de la peinture, du cuir, de la photographie et des métaux.

2. Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques possèdent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ils sont

largement utilisés en tant qu'agents de conditionnement dans les produits de soins pour cheveux et textiles. Les tensioactifs cationiques forment des complexes avec les anioniques insolubles dans l'eau[3].

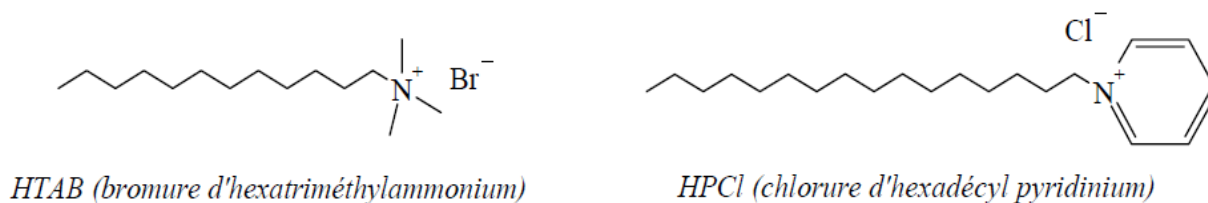


Figure 4 : Exemple de tensioactif cationique: le HTAB ET le HPCL [7].

3. Tensioactifs amphotères (zwitterioniques)

Les tensioactifs amphotères sont la combinaison des deux caractères anionique et cationique, comme les aminoacides, les bêtaines ou les phospholipides. 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. À une température donnée, ils peuvent être réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent deux charges à la fois[7].

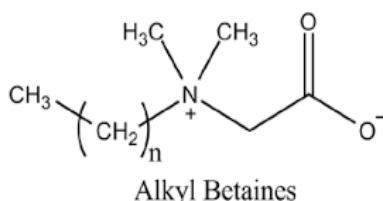


Figure 5 : Exemple de tensioactif amphotère (Alkyl Bétaïne)[7].

4. Tensioactifs Non ioniques

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 surfactifs est rendue relativement hydrophile grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly (oxyde d'éthylène)[8].

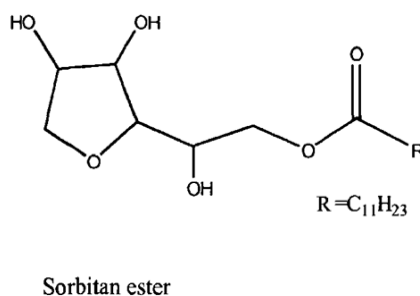


Figure 6 : Exemple de tensioactif non ionique (Sorbitan ester)[9].

5. Tensioactifs Naturels

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles, soit végétales ou animales. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Pour les tensioactifs naturels aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, restent parmi les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels reste leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux[10].

III. Propriétés fondamentales des agents de surface : adsorption et association

1. Adsorption

a) Définition

Un agent de surface est un composé qui s'adsorbe à une interface grâce à ses caractéristiques structurales, responsables de leur tendance à se concentrer aux interfaces et à réduire ainsi l'énergie libre interfaciale du système dans lequel il se trouve. Cette propriété leur confère divers phénomènes : mouillage, dispersion, détergence et émulsification[11].

b) Tension superficielle et interfaciale

La tension de surface est une force qui existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents, dans le cas de liquide/liquide on parle de tension interfaciale et dans le cas de liquide/gaz c'est une tension superficielle. Concrètement, il est important de la mesurer et de la modifier, en industrie pour obtenir, par exemple de bonnes qualités d'impressions, collages ou laquages.

En effet, Lorsqu'on introduit un tensioactif dans l'eau, sa partie hydrophobe a tendance à fuir la solution pour se placer spontanément à la surface qui lui procure un espace disponible pour se stabiliser.

Quand la concentration en tensioactif augmente dans la phase aqueuse, une partie des molécules tensioactives est adsorbée à la surface eau/air et la tension superficielle diminue rapidement. A partir d'une certaine valeur, il se forme alors un film mono moléculaire de tensioactif à la surface de l'eau et la tension superficielle décroît de façon linéaire avec le logarithme de la concentration. Lorsque l'interface est saturée, les tensioactifs en solution vont se regrouper en micelle au sein du liquide pour se stabiliser entre eux[12].

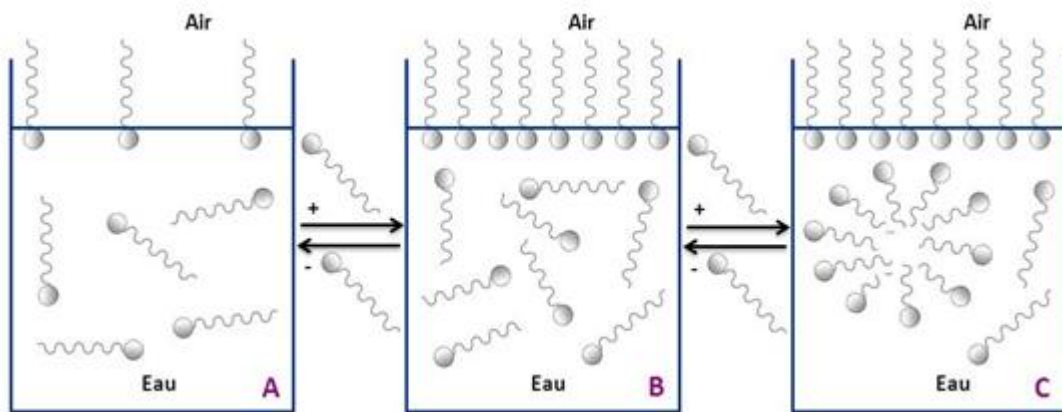


Figure 7 : Comportement des molécules tensioactives dans l'eau en fonction de leur concentration

2. Association

La deuxième propriété fondamentale des tensioactifs est leur capacité d'association. En fonction de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles les tensioactifs s'auto associent pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association) que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes hydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un cotensioactif ajoutés, et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variées : micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micelles inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires (bicouches), microémulsions ... **Figure 7.**

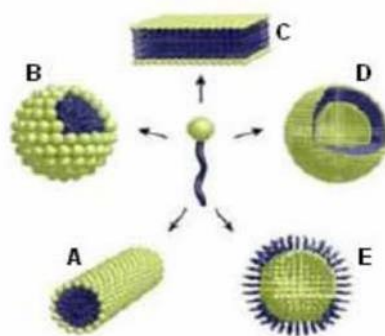


Figure 8 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactive. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse [13].

Ces différentes structures, qui possèdent des propriétés rhéologiques et optiques différentes, doivent leur existence au fait que, dans chaque condition de composition et de température, le système doit opter pour la configuration de plus basse énergie. Les micelles directes sont formées en présence de solvants polaires, leurs parties hydrophiles sont orientées vers l'eau et leurs parties hydrophobes vers l'intérieur de l'agrégat, en évitant le contact avec le diluant (eau, par exemple). Les micelles inverses se forment lorsque l'on dissout des tensioactifs dans l'huile (ou un autre solvant aprotique non polaire). Dans ce cas les têtes polaires se retrouvent au cœur de la micelle alors que les chaînes hydrophobes sont en contact direct avec l'huile[13].

Chapitre2 : Propriétés physico-chimiques de tensioactif et leurs fonctions

I. Balance hydrophile-lipophile(HLB) de tensioactif

La balance hydrophile-lipophile est une grandeur caractéristique d'un tensioactif permettant de chiffrer l'importance relative en masse de son pôle hydrophile par rapport à son pôle lipophile. L'échelle varie de 0 à 20 pour les tensioactifs non ioniques : plus la valeur est élevée, plus la solubilité dans l'eau est grande. Pour les tensioactifs ioniques, la valeur du HLB peut dépasser 20.

Ainsi, les tensioactifs possédant une HLB supérieure à 10 sont plutôt hydrophiles et ceux possédant un HLB inférieure à 10 sont plutôt lipophile[14].

Il est possible d'évaluer grossièrement la valeur de HLB en observant le tensioactif étudié lorsqu'il est mélangé dans l'eau :

Tableau 3 : HLB des mélanges[15]

Observation	HLB
Deux phases séparées	1-3
Mélange grossier	3-6
Mélange laiteux peu stable	6-8
Mélange laiteux stable	9-10
Mélange opalescent	10-13
Mélange transparent	> 13

La valeur de la HLB d'un tensioactif permet de donner une indication sur ses utilisations possibles. Donc on peut classer les tensioactifs selon leur HLB :

Tableau 4 : Les rôles de tensioactif selon HLB[15].

HLB	Rôle
1-3	Antimousse
3-6	Emulsifiant E /H
7-9	Mouillant
8-16	Emulsifiant H/E
13-15	Détergent
15-40	Solubilisant

II. Concentration micellaire critique(CMC)

A faible concentration, les molécules tensioactives sont dispersées dans l'eau à l'état de monomères, avec une adsorption préférentielle à l'interface air-eau du liquide. L'augmentation de la concentration en tensioactif engendre une saturation progressive de l'interface. La concentration à laquelle le seuil de solubilité est atteint, est celle où apparaissent les premiers agrégats et est définie comme étant la concentration micellaire critique (CMC). Ce phénomène est appelé micellisation et peut avoir lieu dans divers solvants, mais l'eau reste le milieu plus privilégié.

Le phénomène de micellisation correspond à une variation brutale des propriétés physico-chimiques de la solution de tensioactifs. Les méthodes expérimentales les plus largement étudiées pour déterminer la CMC sont la tensiométrie, la conductivimétrie, la spectrophotométrie et la spectroscopie d'absorption UV-visible. En portant l'évolution de ces propriétés physico-chimiques en fonction de la concentration en tensioactifs, cette variation se traduit par un changement de pente sur les courbes expérimentales.

Par exemple, l'explication de la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration, l'évolution de la tension de surface d'une solution de tensioactifs en fonction de la concentration est représentée sur la figure 8. Les parties (1) et (2) de la courbe expliquent l'équilibre entre les monomères en solution et la monocouche superficielle monomérique. La partie (1), rarement visible sur les courbes expérimentales, correspondant à des concentrations en tensioactifs très faibles, montre un remplissage progressif de la surface par les tensioactifs, sous forme d'une monocouche, jusqu'à saturation. Dans la partie (2), la surface est saturée et les tensioactifs, de plus en plus nombreux au sein du liquide, exercent une pression pour accéder à la surface. C'est cette pression, exercée à l'intérieur du liquide, qui engendre

une diminution de la tension de surface de manière linéaire. En fin, la partie (3) traduit un équilibre entre les monomères en solution, la monocouche de surface et les micelles formées à l'intérieur du liquide. L'intersection des deux parties (2) et (3) permet de déterminer la valeur de la concentration micellaire critique[16].

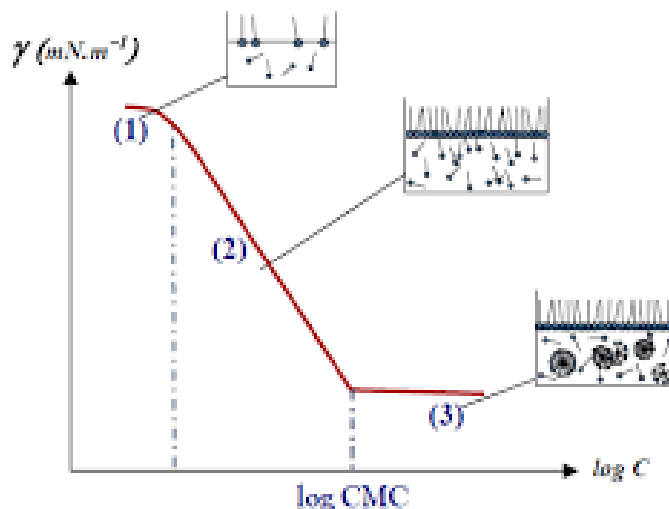


Figure 9 : Comportement d'un tensioactif en milieu aqueux et évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration[17].

III. Solubilité

La solubilité des tensioactifs dans l'eau varie énormément avec la température, celle des tensioactifs ioniques croît brusquement à partir d'une certaine température appelée point de Krafft ou température critique de micellisation. La connaissance du point de Krafft est souvent nécessaire, dans la plupart des applications, il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de Krafft est au-dessous de la température d'utilisation. D'autre part, la solubilité des tensioactifs non ioniques dans l'eau diminue lorsque la température augmente. Cette température est appelée point de trouble, température à laquelle une solution de concentration donnée en tensioactif commence à décanter[18].

1. Point de Krafft

Le point de Krafft est un paramètre caractéristique des tensioactifs ioniques : il s'agit de la température au-dessous de laquelle aucune micellisation n'intervient. Il correspond également à la température à partir de laquelle la solubilité des tensioactifs ioniques atteint la valeur de la concentration critique pour la formation de micelles. A partir de cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste

pratiquement constante. De plus, ce point de Krafft correspond à un point triple dans le diagramme de phases température- composition du binaire eau-tensioactif ionique (Figure 9). Le point de Krafft est très sensible à la formule chimique du tensioactif, comme exemple citons : le laurylsulfate de sodium ($T_K= 16^\circ\text{C}$) et le dodécanoate de sodium ($T_K= 36^\circ\text{C}$). Dans de nombreuses applications, la connaissance de ce paramètre permet le choix d'un tensioactif possédant un point de Krafft inférieur à leur température d'utilisation.

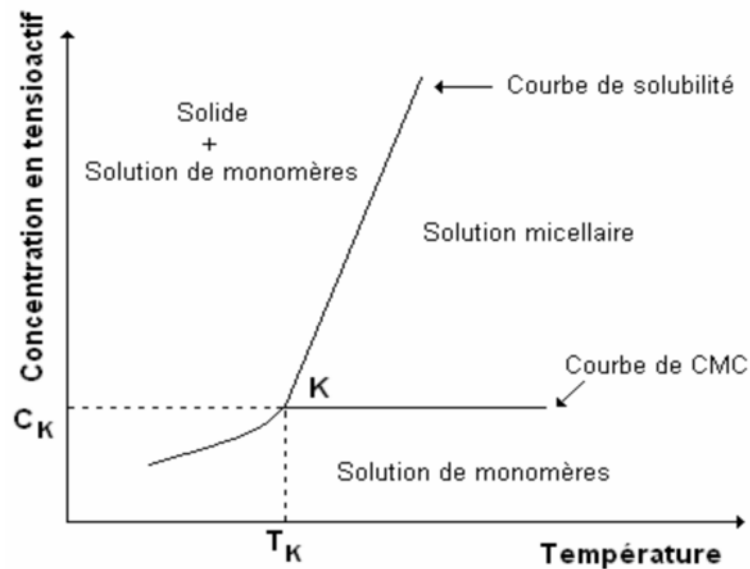


Figure 10 : Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique[19].

2. Point de Trouble

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau.

Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contre balancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre, la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, présent une concentration en tensioactif en général voisine de la CMC (Figure 10).

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes, tels que, les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques[20].

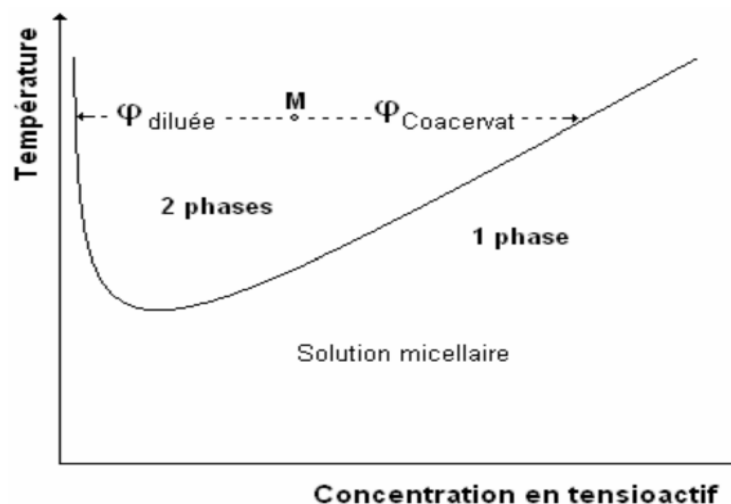


Figure 11 : Diagramme de phase d'un système eau-tensioactif non ionique [20].

IV. Corrélation entre les propriétés physico-chimique des tensioactifs et leur structure[3]

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif, elle dépend principalement de la structure (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire ...), par conséquent peut trouver pour un même tensioactifs :

- La valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif.
- Certaines formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs, qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques, est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas, la CMC du mélange est inférieure aux CMC des tensioactifs pris séparément.
- Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important) 100 à 1000 monomères par micelle, par rapport aux tensioactifs ioniques qui se situe entre 10 et 100.

En qui concerne la température de KRAFFT :

- La température de Krafft augmente avec la longueur du groupe lipophile du tensioactif; et diminuer par les mélanges isométriques.

La structure du tensioactif peut également avoir une influence sur le point trouble, et donc on peut trouver :

- Pour un tensioactif non ionique polyéthoxylé, le nombre de groupes oxyde d'éthylène et la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif ont une importance majeure sur la température de trouble.
- Lorsque le nombre de chaînons d'oxyde d'éthylène (OE) augmente dans la même famille, pour les alcools polyéthoxylés et les alkylphénols polyéthoxylés, la solubilité du tensioactif dans l'eau augmente d'où une augmentation de la température de trouble également ; en revanche, l'allongement de la chaîne hydrophobe provoque l'abaissement de la température de trouble par diminution de la solubilité et elle peut se stabiliser entre les longueurs de chaînes C16 et C18.

V. Fonctions du tensioactif

En général, le rôle des molécules tensioactives peut se situer entre les fonctions suivantes :

- **Détergents** : ils facilitent l'élimination des souillures, salissures et leur dispersion dans l'eau.
- **Dispersants** : ils augmentent la stabilité de suspension de petites particules solides dans un liquide.
- **Émulsionnants** : Ils facilitent la formation d'une émulsion, c'est-à-dire une dispersion sous forme de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre (huile dans eau par exemple) et en augmentent la stabilité.
- **Mouillants** : Ils favorisent l'étalement d'un liquide sur une surface solide ou augmentent sa vitesse de pénétration dans les corps poreux (coton, cuir, papier, ...).
- **Moussants** : Ils provoquent ou empêchent la formation de mousse.
- **Solubilisant** : Ils augmentent la solubilité apparente dans l'eau de corps peu solubles [21] .

Chapitre 3 : Utilisation d'un tensioactif et critère de choix

I. Introduction

Les tensioactifs font partie de notre quotidien. L'ambivalence de leur structure et la diversité de leurs propriétés et fonctions sont mises à profit dans de nombreux produits de la vie courante, notamment dans les détergents ménagers et industriels et dans les formulations cosmétiques et pharmaceutique... . Par conséquent un tensioactif est utilisé comme un stabilisateur de différents milieux dispersés, pour obtenir des produits miscibles et homogènes.

II. Milieux dispersés

1. Définition

Un système dispersé est formé d'au moins deux phases dont l'une est la phase dispersante : c'est un milieu continu parfois appelé extérieur. L'autre phase est la phase dispersée et elle est discontinue[22].

2. Propriétés générales

Milieu Dispersé : c'est un Système sous forme de particules ayant une taille typique de l'ordre du micromètre, contenu dans une autre phase avec laquelle il est immiscible (Phase dispersante).

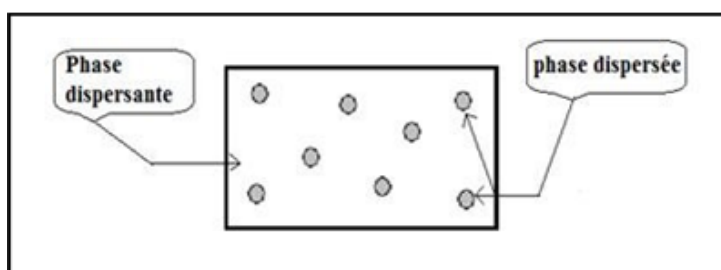


Figure 12 : Système dispersé[23].

En apparence, un milieu dispersé semble homogène, il est le plus souvent opaque, en raison du phénomène de diffusion de la lumière par les particules. Cependant, il est hétérogène à l'échelle microscopique, les deux substances occupant deux phases distinctes[14].

III. Classification des milieux dispersés

La classification selon la nature de la phase dispersante se fait comme suit :

Tableau 5 : Classification des systèmes dispersés[22].

		Milieu disperse		
		Solide	Liquide	Gaz
MILIEU DISPERSANT	SOLIDE	Dispersions solides : -plastiques chargés -verres photochromes charges pigmentaires -transformation des matières plastiques	Emulsions solides : -beurre margarine -opales agro-alimentaire	Mousses solides : -plastiques expansés (mousses polyuréthane) -bâtiment ameublement
	LIQUIDE	Suspensions (sols) : (hydrosols et organo-sols) -eau boueuse -encre de chine -encres fabrication des papiers -fabrication des céramiques -additifs pour ciment -clarification des boissons	Emulsions colloïdales : (huile/eau, eau/huile et microémulsion) -lait mayonnaise -crèmes cosmétiques -agro-alimentaire peintures -fluides pour industrie pétrolière -extraction liquide/liquide	Mousses: -mousse de raser
	GAZ	Aérosols solides : -fumées -dépoussiérage	Aérosols liquides : -brouillards -cosmétique -imprimantes à jet d'encre -formulation de médicaments et produits phytosanitaires	/

1. Emulsion

a) Définition et compositions

L'émulsion est constituée de deux liquides non miscibles, de solubilités différentes. Le liquide sous forme de gouttelettes est appelé phase dispersée ou discontinue, tandis que l'autre liquide constitue la phase dispersante ou continue[24].

➤ Les compositions

- Une phase lipophile et hydrophile

On l'appelle phase lipophile, phase grasse, phase huileuse ou phase organique, elle est généralement constituée d'un mélange d'ingrédients d'origines variées. Elle peut être composée d'huiles, de matières grasses et/ou de cires qui, à température ambiante, se trouvent respectivement sous forme liquide, et semi-solide. Des substances synthétiques peuvent aussi être utilisées.

La phase hydrophile ou aqueuse, est une phase qui contient l'eau et des composés solubles en phase aqueuse (composés hydrosolubles).

Selon le type d'émulsion et le domaine d'application (cosmétique, pharmaceutique ou alimentaire..), on peut ajouter dans la phase lipophile ou hydrophile différentes substances afin de conférer aux produits diverses propriétés supplémentaires. Ces différentes substances vont se distribuer entre les deux phases selon leur solubilité.

- les émulsifiants

Les tensioactifs utilisées pour stabiliser une émulsion, sont émulsifiants, également appelées émulsionnants, ce sont des ingrédients qui forment un film interfaciale autour des gouttelettes se trouvant dans la phase dispersée, ce qui confère une stabilité importante aux émulsions[25].

b) Types et caractérisations des émulsions

Il existe deux types d'émulsion ; Les émulsions simples composées de deux phases (hydrophile et lipophile) et les émulsions multiples constituées de deux phases lipophiles et d'une phase hydrophile ou de deux phases hydrophiles et d'une phase lipophile[24].

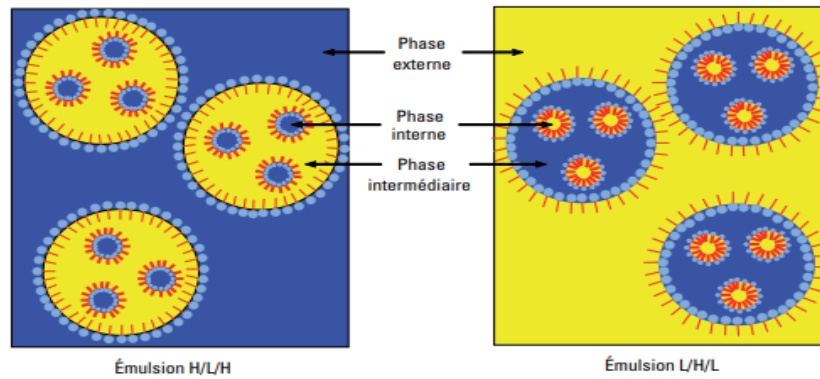


Figure 13 : Emulsion multiple[26].

Tableau 6 : Sens d'émulsion multiple[27].

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

En fonction de la phase dispersante, il existe deux types d'émulsions simples : les émulsions huile dans eau (H/E) (directe) et eau dans huile (E/H) (inverse)[24].

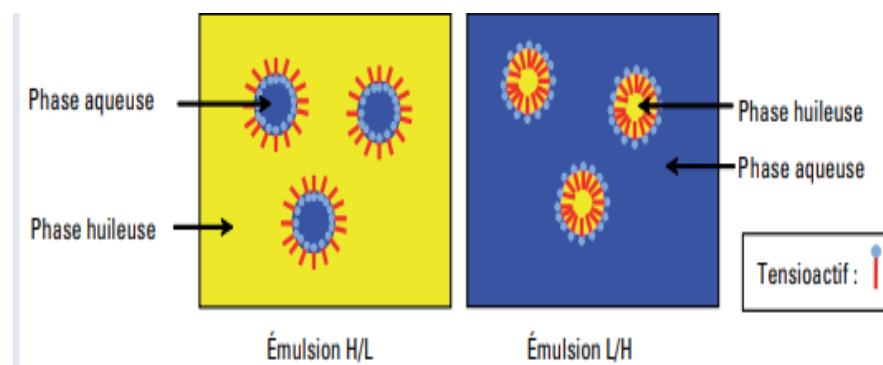


Figure 14 : Emulsion directe et inverse.[26]

➤ Caractérisations

- Aspect :

L'aspect d'une émulsion dépend de trois paramètres :

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

L'aspect des émulsions liquide-liquide dépend principalement de la taille des gouttelettes. En effet, les gouttelettes permettent une transmission plus ou moins importante de la lumière. Plus les gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante et plus l'émulsion se rapproche de la couleur blanc laiteux. Au contraire, plus les gouttelettes sont fines et plus l'émulsion est transparente.

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée, différentes émulsions peuvent être distinguées : des émulsions grossières, appelées émulsions ou macro émulsions, et des émulsions fines, appelées mini-émulsions et microémulsions[28].

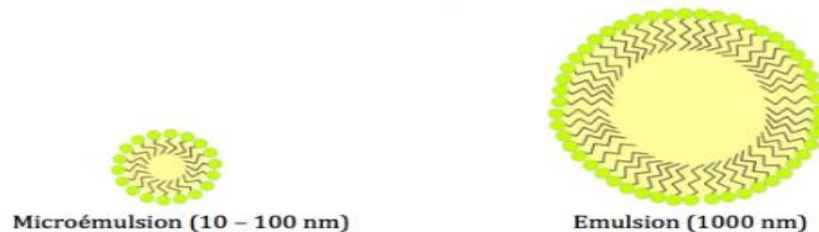


Figure 15 : Gouttelettes d'une microémulsion et d'une émulsion[29].

- Concentration

La concentration de la phase dispersée, est en général mesurée par sa fraction volumique, c'est-à-dire par le nombre de gouttelettes présentes dans la phase dispersante.

Une émulsion diluée se distingue d'une émulsion concentrée par l'interaction entre les gouttelettes de la phase dispersée. En effet, les gouttelettes d'une émulsion diluée ont moins d'interaction les unes avec les autres, contrairement aux gouttelettes d'une émulsion concentrée[30].

- Granulométrie

La granulométrie correspond à la taille de la gouttelette de la phase dispersée : distribution de taille et diamètre moyen.

Si la distribution de taille des gouttelettes ou distribution granulométrique est généralement monomodale (les diamètres se distribuent en un pic unique), dans certains

cas, on observe des distributions bimodales.

Si la distribution est resserrée, on parle d'émulsion homogène ou monodisperse, si non l'émulsion hétérogène ou poly disperse[31].

c) Instabilité des émulsions

➤ Taille des gouttelettes

- Coalescence : les gouttelettes ont tendance à se réunir pour en former de plus grosse, de manière à réduire la surface de contact entre les deux liquides, et donc l'énergie de surface. Ce phénomène aboutit à une rupture de phase (séparation des deux phases).

La coalescence peut être maîtrisée de plusieurs manières :

- En limitant les phénomènes de floculation, de crémage et de sédimentation.
- En augmentant le phénomène de répulsion entre des gouttelettes dispersées.
- Murissement d'Ostwald : Si la solubilité entre les ingrédients des phases dispersées et dispersantes n'est pas nulle, les gouttelettes les plus fines de la phase dispersée diffusent dans la phase dispersante d'où le terme de murissement, ceci peut être maîtrisée en :
 - Homogénéisant les gouttelettes.
 - Ajoutant des émulsifiants : ils favorisent la répulsion entre les gouttelettes dispersées[24].

➤ Migration des gouttelettes

- Crémage : lorsque la phase huileuse migre vers la surface par ce qu'elle est moins dense que l'eau, et la sédimentation c'est le cas inverse. Ils peuvent être maîtrisés en :
 - Augmentant la viscosité de la phase dispersante.
 - Réduisant la taille des gouttelettes.
 - Choissant des ingrédients permettant d'avoir des phases dispersées et dispersante de densité proche[24].

➤ Inversion des phases

C'est-à-dire le passage d'une émulsion directe à une émulsion inverse, ce passage va modifier les propriétés du produit. L'inversion des phases peuvent être maîtrisée par :

- Le type et la concentration de l'émulsifiant.
- La température.
- La concentration de l'émulsion.

Donc on peut conclure que la stabilisation des émulsions dépend de :

- La tension interfaciale : elle doit être faible entre les phases dispersée et dispersante.
- Les tensioactifs utilisés : ils doivent favoriser la répulsion entre les gouttelettes.
- Des gouttelettes : elles doivent être homogènes de faible diamètre.
- La viscosité de la phase dispersante : elle doit être forte [32].

d) Formulation d'émulsion

➤ Choix de la phase grasse

Sachant que la phase hydrophile est composée d'eau (ou d'eau florale, de glycérine, etc.), la première étape est la sélection des ingrédients de la phase lipophile. Le choix de ces ingrédients se fait selon :

- les propriétés physico-chimiques des ingrédients déterminants le sens de l'émulsion (E/H, H/E, viscosité, solubilité, etc.).
- le coût et la disponibilité des ingrédients présents sur le marché.
- les ingrédients autorisés ou interdits selon le secteur d'utilisation[25].

➤ Le choix des tensioactifs

Le choix des tensioactifs est très important car ils assurent la formation et la stabilité de l'émulsion dans le temps. Les tensioactifs peuvent être utilisés en couples. En général, l'un des tensioactifs joue le rôle de stabilisateur d'interface et l'autre empêche la migration des gouttelettes (séparation des deux phases).

Pour que des couples de tensioactifs puissent se former, il faut prendre en compte différents paramètres :

- La HLB des tensioactifs : l'un doit être hydrophile ($HLB > 10$) et l'autre doit être hydrophobe ($HLB < 10$).

- Le pH : certains tensioactifs ioniques sont incompatibles entre eux à un certain pH.
- La température : étant donné que la température peut varier lors d'une émulsion, il faut que les tensioactifs utilisés gardent les mêmes propriétés.
- Utilisation d'un agent de HLB voisin des produits à émulsifier.
- L'efficacité du tensioactif : bien que certains tensioactifs aient la même HLB, ils n'auront pas les mêmes effets.
- L'état physique du tensioactif : les tensioactifs sont plus faciles à utiliser lorsqu'ils sont sous forme liquide[25].

2. MOUSSES

a) Définition

Une mousse est une dispersion de bulles de gaz (azote, gaz carbonique, air) dans une phase continue (renfermant des protéines) liquide ou solide[33].

b) Formation et stabilisation des mousses[14]

➤ le choix de tensioactif

Les tensioactifs le plus appropriés pour faire de la mousse, doivent être caractérisé par deux paramètres: la moussabilité et la stabilité de la mousse. Moussabilité est la capacité à former de la mousse, tandis que la stabilité de la mousse reflète son aptitude à perdurer dans le temps.

Lorsque l'on introduit des tensioactifs (polymères, particules, etc.) dans un liquide, ces derniers vont s'adsorber spontanément à l'interface liquide/gaz et abaissent ainsi la tension de surface du liquide de façon plus ou moins importante suivant le liquide en question. Cet abaissement de tension de surface, même s'il favorise la moussabilité, n'est pas suffisant. En fait, c'est la dynamique d'adsorption qui importe plus que la valeur à l'équilibre. Il faut comparer le temps typique d'adsorption des agents tensioactifs au temps caractéristique de formation des films. Seuls les systèmes pour lesquels le temps d'adsorption est court devant le temps de formation des films formeront des films stables et donc une mousse stable même avec de faibles concentrations de tensioactifs.

➤ Autre facteurs importants

Il existe d'autres facteurs qui peuvent favoriser la stabilité de la mousse:

- La nature du gaz utilisé : la mousse sera plus stable si le gaz utilisé est peu soluble dans l'eau.
- La viscosité du milieu : plus le milieu est visqueux plus la mousse est stable.
- La quantité du tensioactif : les tensioactifs doivent être disposés sous forme des micelles, et donc en concentration supérieure à la CMC même lorsque les bulles sont formés.

c) Destruction des mousses (antimousse)

La mousse peut également être un élément indésirable : une lessive textile pour machines ne doit pas trop mousser, par exemple. De la même façon la formation de mousse est totalement indésirable lors de la fabrication ou de l'utilisation d'une peinture. Or, tous ces produits contiennent des tensioactifs et sont donc susceptibles de former de la mousse. Pour éviter cela, on introduit dans la formule des agents antimousse, destinés soit à prévenir la formation de mousse (antimousses proprement dits) ou bien à détruire les mousses une fois celles-ci formées (démoussants).

3. SUSPENSION

a) Définition et propriétés

Une suspension est une dispersion hétérogène d'un solide finement divisé dans un liquide aqueux ou huileux dans lequel il est insoluble. La composition est donc la suivante :

- Une phase liquide, externe, continue ou dispersante.
- Une phase solide, interne, discontinue ou dispersée.

La classification selon les dimensions des particules est très appropriée à une caractérisation générale de ces systèmes. On distingue deux grandes catégories de suspension.

- Si les particules sont de tailles inférieures à 1µm, on parle de suspensions colloïdales.

- Si les particules sont de tailles supérieures à $1\mu\text{m}$, on parle de suspensions grossières.

De ce fait, les facteurs qui peuvent influencer une suspension restent les suivants :

- La viscosité : la viscosité de la phase continue (dispersant) et de la concentration en phase dispersée, peuvent avoir une grande influence sur une mousse.
- La dispersibilité : après conservation, la remise en suspension doit être aisée par simple agitation manuelle de la préparation.
- La taille des particules : pour assurer une répartition optimale de la phase dispersée dans la phase dispersante, les particules doivent être très fines (de taille inférieure à $50\mu\text{m}$) et homogènes[15].

b) Instabilité d'une suspension [14]

➤ Rupture de phase

Les particules solides pouvant fusionner les unes avec les autres ; on observe un autre type de séparation de phases :

- Floculation : Agglomération des particules en suspension pour former des particules plus grosses (agglomérats). Ces phénomènes conduisant ensuite à une coalescence des gouttelettes et donc à une rupture de phase, peuvent être maîtrisés en :
 - Ajoutant des émulsifiants.
 - Augmentant la viscosité de la phase dispersante.
- Sédimentation : Les agglomérats, plus volumineux que les particules ; migrent vers le fond du récipient sous l'effet de la gravité.

➤ Influence du pH

La charge de surface s'annule avec une valeur de pH (appelée point isoélectrique). Ainsi, à ce point, on assiste à une floculation de la suspension. Par conséquent, ils vont mieux éviter le passage du pH par le point isoélectrique, au moment de la fabrication.

En réalité, on ne peut pas mesurer directement la charge de surface, on mesure un potentiel électrique appelé potentiel zêta.

➤ Influence de la salinité

En ajoutant un sel dans l'eau, les charges apportées par celui-ci jouent un rôle entre les particules, ce qui affaiblit les forces répulsives dues aux charges de surface.

Ainsi, plus la salinité augmente, plus il y a risque de floculation. Donc la qualité de l'eau est importante pour la stabilité d'une suspension.

c) *Techniques de stabilisation des suspensions*[34]

➤ Mouillage

Le mouillage c'est le remplacement de l'interface solide-gaz par une interface solide-liquide (le liquide étant le milieu de dispersion). Pour favoriser ce phénomène, on utilise des agents mouillants, ce sont des tensioactifs qui permettant de réduire la tension superficielle du milieu de dispersion. On peut le mesurer par l'angle de raccordement à la frontière solide-liquide-air θ .

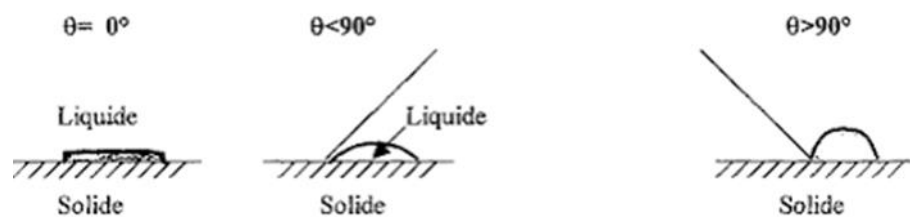


Figure 16 : Angle de contact et mouillage d'une goutte/bulle déposée sur un surface solide[35].

Une goutte de liquide déposée sur une plaque solide plane et horizontale peut se présenter selon les cas suivants :

- $\theta = 0$: Solide parfaitement mouillable
- $0 < \theta < 90^\circ$: Solide plus ou moins mouillable
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$: Solide plus ou moins non mouillable

➤ Dispersion

Dispersion c'est une destruction des agglomérats pour obtenir des particules isolées. Pour stabiliser la dispersion on peut employer les dispersants qui permettant d'éviter le processus inverse de floculation.

➤ Epaississement de la phase continue

Il existe des suspensions pouvant être stabilisées sans l'emploi des agents de surfaces. On peut les stabiliser par : l'augmentation de la viscosité du milieu, les mouvements sont bloqués, ce qui permet d'éviter le phénomène de floculation.

➤ Mode d'action des agents dispersants

Les agents dispersants sont des additifs permettant d'empêcher le phénomène de floculation en créant des forces de répulsion entre les particules. Leur structure dépend du type de solide à disperser (organique ou inorganique), et de la phase continue (phase aqueuse ou phase solvant). Deux mécanismes interviennent principalement :

- Répulsion électrostatique.
- Répulsion stérique
- Stabilisation stérique

La stabilisation stérique consiste à ajouter de macromolécules de type non-ionique, qui s'adsorbent à l'interface des particules solides, tels que les polymères amphiphiles. Ces couches macromoléculaires agissent en créant une barrière physique qui augmente la distance entre les particules.

- Stabilisations électrostatiques

Lorsque le milieu dispersion est l'eau, cette méthode consiste à augmenter la charge de surface des particules de manière à créer des forces de répulsion électrostatique. Les contre-ions se concentrent à proximité de la surface des pigments pour former une double couche électrique.

Les additifs utilisés pour cette stabilisation sont des polyélectrolytes, tels que les polyphosphates, ou le polyacrylate de sodium.

IV. Exemple de formulation des détergents[14]

La détergence consiste à enlever les salissures adhérentes sur la surface d'un solide et à les maintenir en suspension pour éviter leur redéposition.

➤ Constituants

La composition des détergents dépend beaucoup du type de surface à nettoyer (sol, textile, vaisselle, etc.), ainsi que de la nature des salissures à éliminer. Néanmoins, on peut indiquer la composition générale suivante :

- Tensioactifs : c'est ici la matière active, qui assure la détergence.
- Additifs : conservateurs, parfums, azurants optiques (apportent de la blancheur aux textiles), assouplissants, etc.

- Eau : Les détergents sous forme liquide sont principalement constitués d'eau.
- L'étude détaillée des tensioactifs sera abordé dans le chapitre consacré à la stabilisation des émulsions. Nous pouvons néanmoins citer ici les 4 grandes familles, ainsi que quelques propriétés générales en lien avec leur utilisation comme détergents :

Il existe 4 grandes familles de tensioactif utilisé dans des formations détergentes (tableau 7) :

Tableau 7 : Propriétés des tensioactifs utilisés

Famille	Exemples	Propriétés générales
Anioniques	Sels d'acides gras (savons) Alkylbenzènes sulfonates Dodécyle sulfate de sodium (SDS ou sodium laurylsulfate) Lauryléther sulfate de sodium (sodium laurethsulfate)	Bon pouvoir détergent Mousse abondante Irritants pour la peau
Cationiques	Sels d'amines quaternaires	Efficacité plus faible que les anioniques Action antimicrobienne Irritants
Amphotères	Cocoamidopropylbétaine (CAPB)	Bon pouvoir moussant Très bonne compatibilité avec la peau Moins détergents que les anioniques
Non ioniques	Alcools gras éthoxylés (AGE) Cocoamide DEA	Peu moussants Très bonne compatibilité avec la peau Neutralisent l'effet irritant des anioniques

➤ Exemple

- Lessive en poudre pour lave-linge.

Une lessive à laver le linge doit être efficace : élimination des salissures, décoloration des taches, tout en préservant la souplesse du textile. Elle doit apporter au linge une odeur agréable après lavage. En machine, elle ne doit pas mousser.

Tableau 8 : Exemple des matières premières

<i>Matière première</i>	<i>Fonction et caractéristiques</i>	<i>Masse(%)</i>
Alkyl benzène sulfonate de sodium	Tensioactif anionique	2
Alcool gras éthoxylé (AGE)	Tension non ionique	1
Savon	Tensioactif anionique	1,2
Protéase, lipase, cellulase	Enzymes	0,2
Distyrylbiphényle (DSBP)	Azurant optique	10
Tétraacétylènediamine (TEAD)	Décolorant	4
Tripolyphosphate de sodium	Activateur de l'Anticalcaire	27
Silice hydrophobée	Antimousse	0,6
Silicate de sodium	Alcalinisant, anticalcaire	7
Carbonate de sodium	Alcalinisant, anticalcaire	12
Argile (bentonite)	Adoucissant	13
Parfum		0,6
Eau	Assure la cohésion de la poudre	6,9

➤ Remarques sur la formule :

- Les enzymes permettent de dégrader les salissures d'origine naturelle.
- L'azurant optique permet d'apporter au linge un blanc éclatant en compensant le jaune du textile.
- Les phosphates, tel que le tripolyphosphate de sodium, sont responsable de la prolifération des algues lorsqu'ils sont rejetés dans les eaux usées. C'est pourquoi ils sont interdits en France depuis 2007. Ils sont désormais remplacés par d'autres composés, comme les zéolithes.

Conclusion

Il est désormais bien établi que la formulation est une activité industrielle consistant à fabriquer des produits homogènes stables et possédant des propriétés spécifiques, en mélangeant différentes matières premières. Cette activité concerne notamment les produits cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les parfums, les peintures, les matières plastiques, les produits phytosanitaires, les produits d'entretien, les produits nettoyage, les adhésifs, les produits agro-alimentaires....

Le secteur industriel qui s'occupe de la formulation des produits issus de l'industrie chimique (hors industrie pharmaceutique et cosmétique) s'appelle la parachimie. La formulation est aujourd'hui une des branches les plus importantes de la chimie.

La formulation dans l'industrie chimique et parachimie comprend l'ensemble des savoirs et savoir-faire nécessaires en développement d'un produit commercial.

Une formulation comprend généralement un ou plusieurs composés actifs et différents additifs (colorants, parfums, solvants, plastifiants, charges, conservateurs...). Les principaux composés actifs d'une formulation restent les agents de surfaces ou tensioactifs dont la structure et propriétés peuvent avoir une incidence directe sur les produits formulés. De ce fait, une bonne connaissance du fonctionnement de ces agents actifs permet aux utilisateurs de bien maîtriser l'art de formulation.

Webographie

- [1] « Tensioactif : définition et explications ». <https://www.techno-science.net/definition/6785.html> (consulté le juin 01, 2021).
- [2] « Tensioactifs et agrégats ». <http://physique.unice.fr/sem6/2010/2011/PagesWeb/tensioactifs/intro/effets/effets.html> (consulté le juin 15, 2021).
- [3] H. M. Ahmed, « Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant », juill. 2013.
- [4] N. Ouahiba, « Synthèse et étude des propriétés de surface d'une série de composés tensioactifs hydrogènes et fluores à base d'isourées », oct. 2008.
- [5] T. OUADDAR, « Etude des propriétés émulsifiantes de mélanges de tensioactifs vis-à-vis d'huiles utilisées en cosmétologie », juill. 2019.
- [6] T. F. Tadros, *Applied surfactants: Principles and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [7] N. VIRGINIE, « Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycolyses par métathèse croisée et cyclo addition 1,3-dipolaire », 2007.
- [8] A. CHATERBACHE, « Etude et synthèse de composés tensioactifs à base de souches naturelles et obtention de détergents industriels biodégradables », févr. 2007.
- [9] S. Rondon et K. Ray, « Press cleaning with low-voc solvent compositions », EP2630223B1, avr. 20, 2016 Consulté le: 19 joint 2021. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/EP2630223B1/en>
- [10] P. T. Benvegnu *et al.*, « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles », p. 248.
- [11] S. Manet, « Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques », p. 385.
- [12] A. Hutin, « 1. La tension superficielle », 2019, doi: 10.13140/RG.2.2.25817.36969.
- [13] S. MEHDAOUI, « Extraction par point de trouble des matériaux employés dans les procédés catalytiques de dégradation de pollution organique », 2013 2012.
- [14] « Manuel_formulation_V_Antzoulatos_2017_v2.pdf | Shampooing | Cosmétique », *Scribd*. <https://fr.scribd.com/document/444367848/Manuel-formulation-V-Antzoulatos-2017-v2-pdf> (consulté le juin 05, 2021).
- [15] « 3. Stabilisation des milieux dispersés - PDF Téléchargement Gratuit ». <https://docplayer.fr/124920383-3-stabilisation-des-milieux-disperses.html> (consulté le juin 07, 2021).
- [16] « (PDF) 4. Détermination de la Concentration Micellaire Critique d'un tensioactif avec la méthode de la bulle montante/goutte tombante. », *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/331328293_4_Determination_de_la_Concentration_Micellaire_Critique_d'un_tensioactif_avec_la_methode_de_la_bulle_montantegoutte_tombante (consulté le juin 20, 2021).
- [17] M. NAOUS, « Effet de la longueur de la chaîne sur les propriétés physico chimique d'un système tensioactif mix cationique non/ ionique », Université d'Oran, 2007. Consulté le: juin 20, 2021.. Disponible sur: <https://theses.univ-oran1.dz/document/TH3184.pdf>
- [18] « Z.TALBI.Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquides ioniques », thèse de doctorat, Université d'Oran - Mohamed-Boudiaf, (2017).
- [19] D. J. MUZART, « Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosuriques à partir de biomasse lignocellulosique », p. 248, 2013.
- [20] « THESE. Présentée pour obtenir le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse - pdf Téléchargement Gratuit ». <https://docplayer.fr/143347-These-presentee-pour-obtenir-le-titre-de-docteur-de-l-institut-national-polytechnique-de-toulouse.html> (consulté le juin 20, 2021).
- [21] « Tensioactifs : Structures chimiques et différentes classes de tensioactifs | Techniques de l'Ingénieur ». <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/constantes-chimiques-des-solvants-et-produits-42337210/tensioactifs-k342/structures-chimiques-et-differentes-classes-de-tensioactifs-k342niv10001.html> (consulté le juin 20, 2021).

- [22] « Zoom sur la formulation et les matières premières : généralités | Mediachimie ». <https://www.mediachimie.org/ressource/zoom-sur-la-formulation-et-les-matieres-premi> (consulté le juin 06, 2021).
- [23] S. Slimani, « Etude de la système physique d'une émulsion à base de huile de soja », juill. 2021.
- [24] « Émulsion ». <http://www.chimiegenerale.com/emulsion.php> (consulté le juin 06, 2021).
- [25] « Livre Emulsions.indb », p. 21.
- [26] « La cuisine moléculaire - PDF Téléchargement Gratuit ». <https://docplayer.fr/11875053-La-cuisine-moleculaire.html> (consulté le juin 21, 2021).
- [27] « L'émulsification : la fabrication d'émulsion - Génie Alimentaire ». <https://genie-alimentaire.com/spip.php?article286> (consulté le juin 21, 2021).
- [28] « Livre Emulsions.indb », p. 21.
- [29] « Émulsion », janv. 01, 2021. Consulté le: juin 08, 2021.
- [30] « Formulation cosmétique, les émulsions - 1.1. Qu'est-ce qu'une émulsion ». https://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-1.html (consulté le juin 09, 2021).
- [31] « Formulation cosmétique, les émulsions - 1.1. Qu'est-ce qu'une émulsion ». https://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-1.html (consulté le juin 09, 2021).
- [32] « Formulation cosmétique, les émulsions - 1.1. Qu'est-ce qu'une émulsion ». https://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-1.html (consulté le juin 07, 2021).
- [33] « Formulation - Présentation générale : Généralités | Techniques de l'Ingénieur ». <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/principes-de-formulation-42489210/formulation-j2110/generalites-j2110niv10001.html> (consulté le mai 29, 2021).
- [34] « CHAPITRE 10 ». http://uqac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/Chapitres/chap_10.htm (consulté le juin 21, 2021).
- [35] « FIGURE 1.13-Angle de contact et mouillage d'une goutte/bulle déposée... », *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/figure/Angle-de-contact-et-mouillage-dune-goutte-bulle-deposee-sur-une-surface-solide_fig10_331246232 (consulté le juin 21, 2021).

