

Les produits tensio actifs

par Alfred MATHIS
Lycée Jean Rostand 67000 Strasbourg

RÉSUMÉ

Les produits tensio actifs ou surfactants ou agents de surface sont, de part leurs multiples applications, irremplaçables. Ils ne servent pas seulement pour le lavage ou le nettoyage mais également pour l'élaboration de textiles, de produits cosmétiques ou alimentaires, de matières plastiques, de peintures et de vernis. De même ils sont nécessaires, mais cela est un peu moins connu, pour l'élaboration de matériaux comme les métaux, le cuir, pour l'obtention de pesticides ou pour l'extraction du pétrole. Il est donc intéressant d'avoir une vue d'ensemble sur cette catégorie de produits. C'est l'objet de cet article.

1. QU'EST CE QU'UN PRODUIT TENSIO ACTIF ?

Pour le chimiste ce sont des produits qui, grâce à leur structure particulière, développent aux interphases des actions particulières, comme abaisser la tension superficielle et permettre ainsi un mouillage intégral [1], [2].

Pour la ménagère cela pourrait être simplement les produits qui provoquent la mousse sur les rivières.

2. HISTORIQUE BREF DES TENSIO ACTIFS

Parmi tous les tensio actifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Il tire d'ailleurs son nom du premier centre européen de cette fabrication : Savona en Italie du Nord. En fait le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer, sur une tablette d'argile, datée de 2500 avant J.C. [3] et [4]. La fabrication nécessitait alors une graisse animale ou végétale et de la cendre de bois.

C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekal a», dérivé du naphthalène, du propane -2 ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne.

Entre temps le processus de fabrication des savons et des tensio actifs a considérablement évolué. Les progrès de la chimie et le développement des processus de fabrication industriels ont permis une croissance très rapide des tensio actifs synthétiques.

Ces derniers interviennent directement dans notre vie quotidienne sous forme de produits de grande consommation mais aussi de façon plus discrète dans les processus de mise en œuvre de procédés industriels (exemple : extraction des pétroles) ou agricoles (exemple : anti-mottage des engrais) [5].

3. CHIMIE DES PRODUITS TENSIO ACTIFS

3.1. Structure

Les molécules des produits tensio actifs sont constituées de deux parties :

- une partie hydrophile, polaire qui a une certaine affinité pour l'eau ;
- une partie hydrophobe, généralement non polaire, repoussée par l'eau et souvent oléophile.

La figure 1 représente schématiquement un tel ensemble.

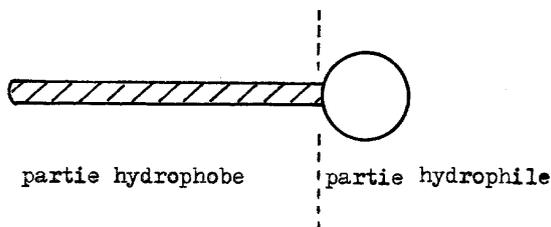


Figure 1

Selon la nature du groupement hydrophile on distingue : (figure 2)

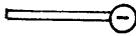
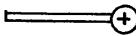
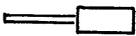
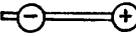
tensio actifs anioniques		$R-OSO_3^- Na^+$
tensio actifs cationiques		$R-N(CH_3)_3^+ Cl^-$
tensio actifs non ioniques		$R-C(CH_2CH_2O)_n-H$
tensio actifs amphotères		$^-OOC-CH_2-N^+(CH_3)_3$

Figure 2

3.2. 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 hydrophyle restant dans l'eau tandis que la partie non polaire et hydrophobe se dirige hors de l'eau.

La figure 3 montre cette disposition dans le cas de deux interfaces.

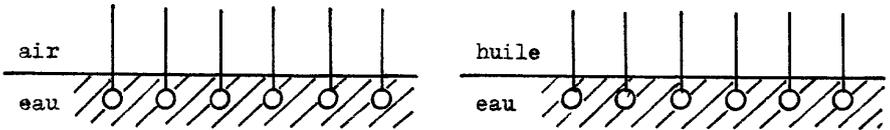


Figure 3

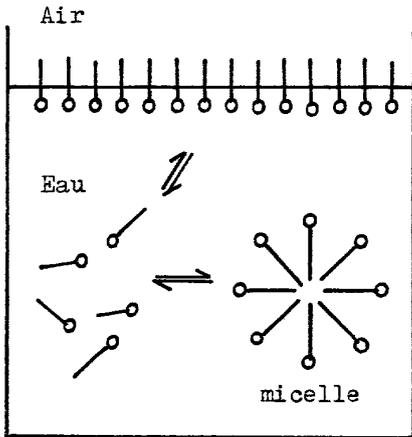


Figure 4

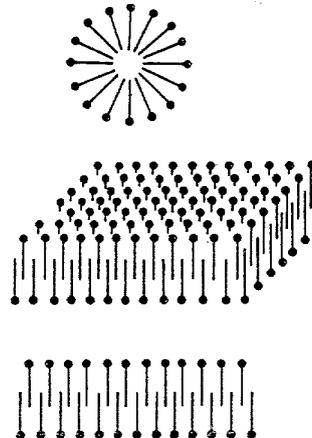


Figure 5

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 4 représente l'équilibre de formation de micelles et la figure 5 les différentes formes.

3.3 Action des molécules tensio actives

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 6 représente schématiquement la succession de ces événements.

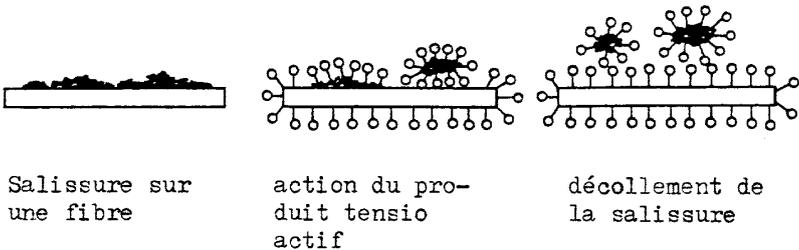
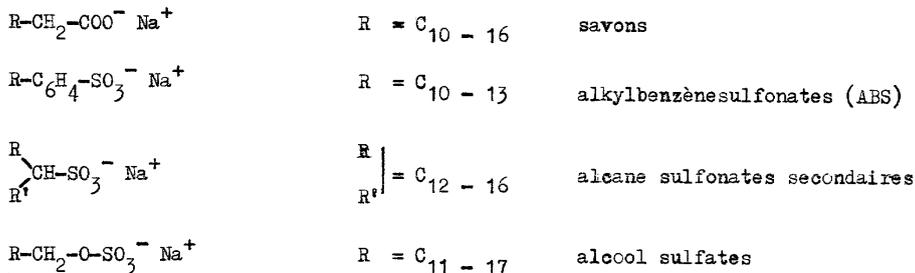


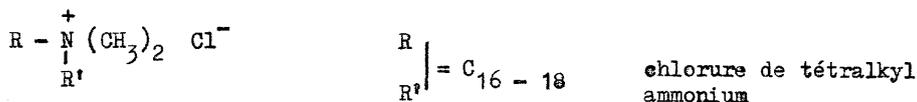
Figure 6

3.4. Principaux tensio actifs [6]

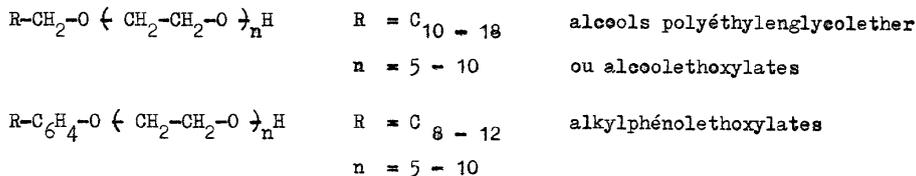
3.4.1. Les composés tensio actifs anioniques



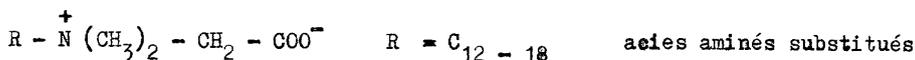
3.4.2. Les composés tensio actifs cationiques



3.4.3. Les composés tensio actifs non ioniques



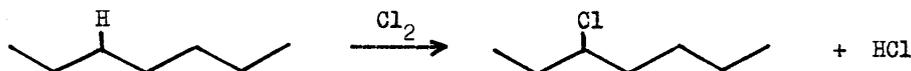
3.4.4. Les composés tensio actifs amphotères



4. EXEMPLES DE SYNTHÈSE DE PRODUITS TENSIO ACTIFS

4.1. Cas d'un alkyl benzène sulfonate de sodium

Le produit de départ est un alcane linéaire sur lequel on effectue une monochlorosubstitution :



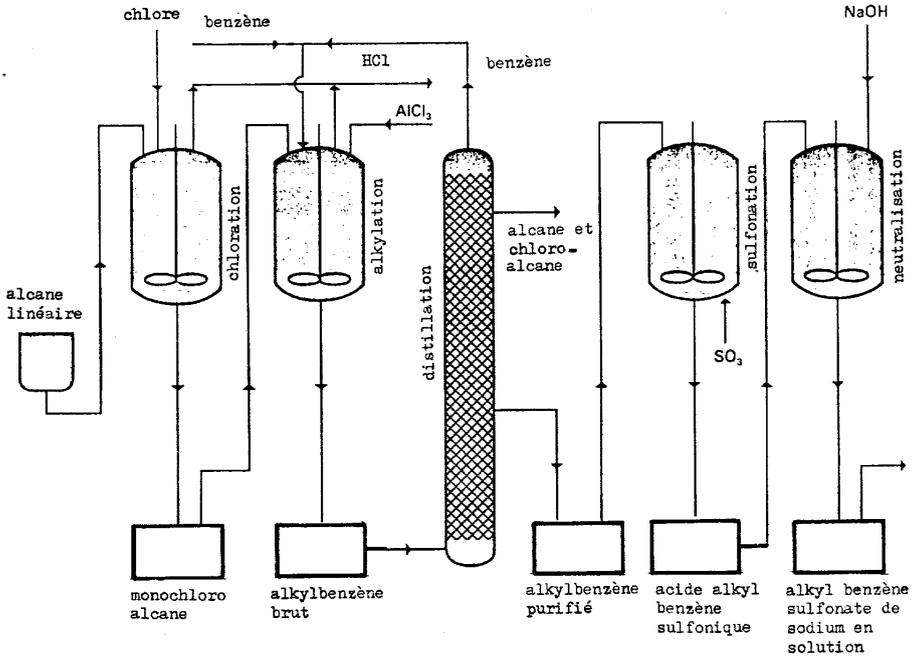
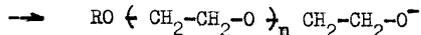
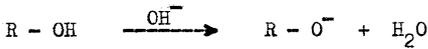


Figure 7 : Schéma du procédé de fabrication des alkyl benzène sulfonate de sodium.

La réaction se fait selon les étapes :



Cette réaction se fait généralement en discontinu à des températures de 150 à 180°C et avec des pressions de 2 à 5 bars. Comme catalyseur

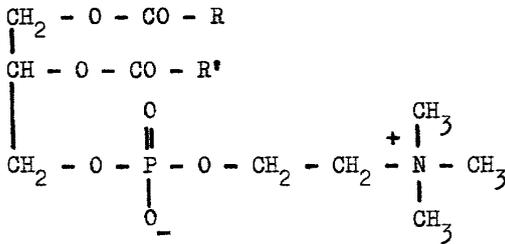
on utilise des bases telles que le méthanolate de sodium par exemple. C'est la nature du catalyseur qui détermine essentiellement de degré le polymérisation n.

5. LES PRODUITS TENSIO ACTIFS NATURELS

Dans les organismes vivants du règne animal ou végétal, de nombreux liquides doivent traverser des interfaces comme par exemples :

- les produits de la digestion passant dans le sang au niveau des muqueuses intestinales,
- l'oxygène de l'air qui passe dans le sang au niveau des alvéoles pulmonaires,
- la transmission d'un influx nerveux.

Pour mener à bien cette tâche la nature a développé des produits capables de résoudre les problèmes qui se posent lors de tels transferts. Ces produits sont des tensio actifs. Parmi ceux-ci le plus connu est certainement la lécithine qui est un phosphoglycéride de la choline contenu par exemple dans le jaune d'œuf.



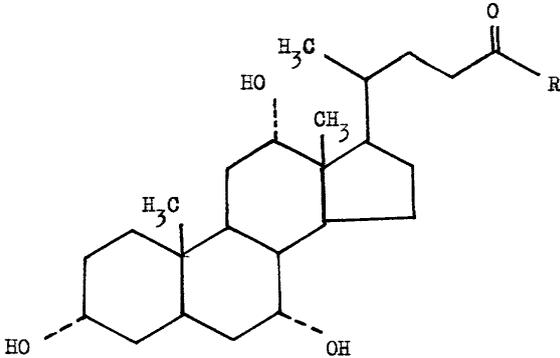
R et R' sont de chaînes carbonées d'acide gras généralement :
 acide palmitique,
 acide stéarique,
 acide oléique.

Formule de la lécithine

Chez l'homme la plupart des produits tensio actifs synthétisés proviennent du foie. Globalement un adulte produit par an environ 5,8 kg de tensio actifs.

Un exemple d'utilisation de ces produits par le corps humain est le métabolisme de dégradation des lipides des aliments. Cette dégradation commence par l'émulsification des graisses dans le système aqueux

du corps. Pour obtenir une telle émulsion la nature se sert par exemple d'acide glycocholique ($R = -NH-CH_2-COOH$) ou d'acide taurocholique ($R = -NH-CH_2-CH_2-SO_3H$). La formule de ces deux produits est donnée ici après.



6. APPLICATIONS DES TENSIO ACTIFS [7], [8] et [9]

La consommation mondiale de produits tensio actifs se monte à environ 4,5 Mt et à 8 Mt de savons. La figure 8 donne la répartition des applications de ces produits.

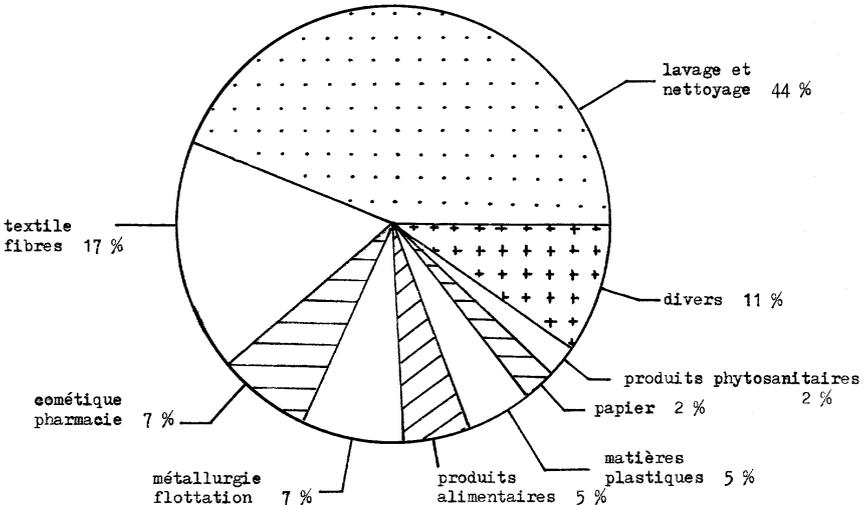


Figure 8 : Domaines d'application (% massique) des tensio actifs.

La figure 9 donne un aperçu de l'évolution de l'utilisation des différentes catégories de produits tensio actifs sur le marché.

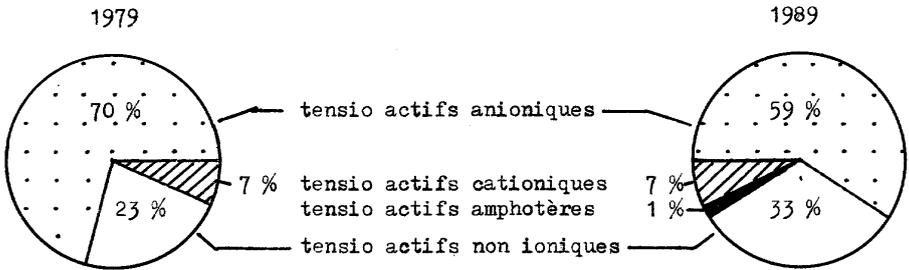


Figure 9 : Évolution de la quantité de tensio actifs utilisés.

Le tableau 1 donne quelques détails sur l'utilisation des tensio actifs en Europe de l'Ouest pour l'année 1984.

	Détergence	Cosmétique	Industrie	Total (tonnes)
Anioniques	72 %	8 %	20 %	740 000
Cationiques	72 %	1 %	28 %	106 000
Non ioniques	48 %	6 %	46 %	398 000

Tableau 1

7. BIODÉGRADABILITÉ DES TENSIO ACTIFS

7.1. Généralités

Le critère primordial pour l'évaluation du comportement écologique des produits tensio actifs est leur biodégradabilité.

Lorsque ces produits se trouvent dans les eaux usées ils devraient perdre leurs principales propriétés telles que :

- propriétés tensio actives,
- capacité de produire de la mousse,
- toxicité vis-à-vis de la faune et de la flore aquatique.

La dégradation des molécules devrait se faire naturellement à l'aide des microorganismes de l'eau ou du sol et se poursuivre jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des produits naturels tels le dioxyde de carbone, l'eau ou des sels.

La biodégradabilité est représentée par le pourcentage de la quantité de substance initiale qui s'est transformée. Ce pourcentage dépend de plusieurs facteurs, en particulier du temps, de la température du milieu et de la concentration en microorganismes [10].

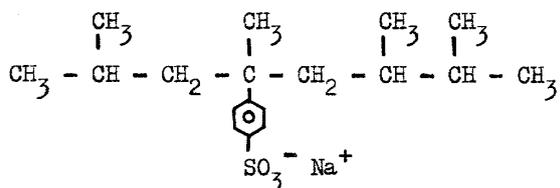
La biodégradabilité des tensio actifs anioniques et non ioniques est réglementée. Selon cette réglementation, le taux de biodégradabilité des tensio actifs présents dans les détergents ou produits de lessive doit être en moyenne au moins de 90 % [11]. Cependant, compte tenu du degré de précision de chacune des méthodes de contrôle, la non conformité ne sera constatée que si le résultat de la mesure du taux de biodégradabilité des agents de surface est inférieure à 80 %, selon l'article 2 de l'arrêté du 24.12.1987.

Pour les tensio actifs cationiques il n'y a pas encore de réglementation nationale ni européenne. On peut cependant remarquer que ces derniers ne représentent environ que 5 % de l'utilisation des tensio actifs. D'autre part ils se trouvent toujours dans les eaux usées en présence de tensio actifs anioniques avec lesquels ils réagissent pour former des précipités et se trouvent donc ainsi éliminés en grande partie au cours du traitement des eaux dans la station d'épuration.

7.2. Conditions de biodégradabilité

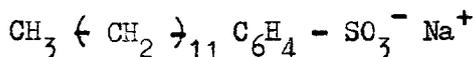
Le processus de biodégradation est un processus enzymatique et par conséquent très spécifique. Les microorganismes nécessaires à la dégradation des principales molécules tensio actives sont présents en grande quantité dans les eaux superficielles.

Le produit tensio actif le plus utilisé dans les poudres de lessives au début des années 60, et qui était responsable de la formation de la mousse sur les rivières, était le tétrapropylène benzène sulfonate de sodium (TPBS) :



Ce tensio actif est dit «dur». Par suite des ramifications dans sa structure il est difficilement biodégradable.

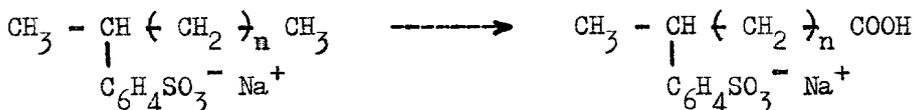
Les tensio actifs utilisés actuellement dans les lessives et les détergents ont une structure linéaire et sont dits «doux» parce que leur biodégradabilité est beaucoup plus facile. Comme exemple de tensio actif doux on peut citer le dodécyl benzène sulfonate de sodium :



7.3 Processus biologique de dégradation des alkyl benzène sulfonate de sodium

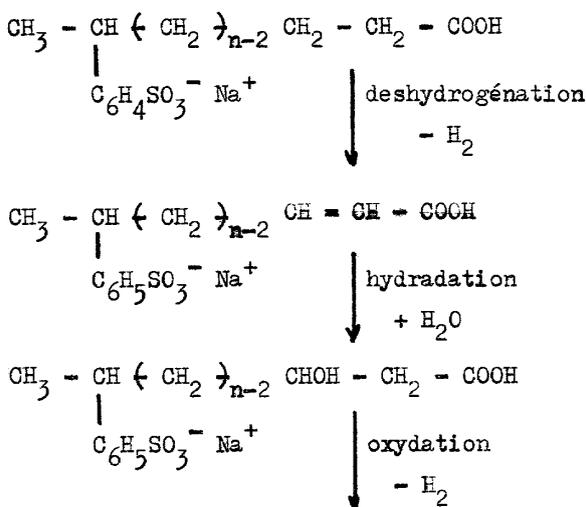
Au cours de la dégradation d'un alkyl benzène sulfonate (ABS) on observe tout d'abord, comme pour la dégradation des acides gras naturels, une ω oxydation suivie d'une série de β oxydations, conduisant à l'acide butanoïque benzène sulfonate de sodium [7], [12] et [13].

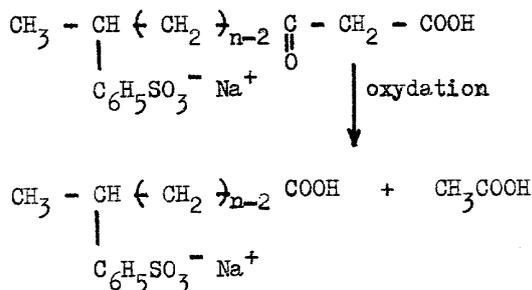
- ω oxydation



- β oxydation

Cette oxydation conduit à un raccourcissement de la chaîne carbonée par portion de deux atomes de carbone. Les différentes étapes ont lieu sous l'action de différents enzymes spécifiques.

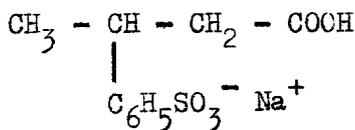




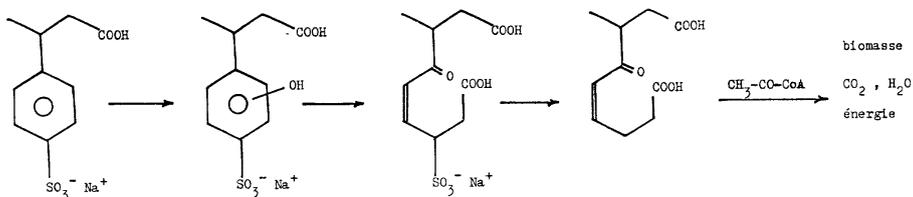
Le même mécanisme peut donc maintenant se reproduire :



jusqu'à l'obtention de l'acide butanoïque -3 benzène sulfonate de sodium :



Ce produit intermédiaire est alors hydroxylé et subit une coupure du cycle, une désulfonation puis sous l'action de cœnzyme A une minéralisation :



Lorsqu'en 1986 on soupçonna les alkyl phénol éthoxylates de conduire lors de leur biodégradation à des produits toxiques pour les poissons, les industriels limitèrent d'eux mêmes l'utilisation de cette catégorie de produits tensifs actifs [14].

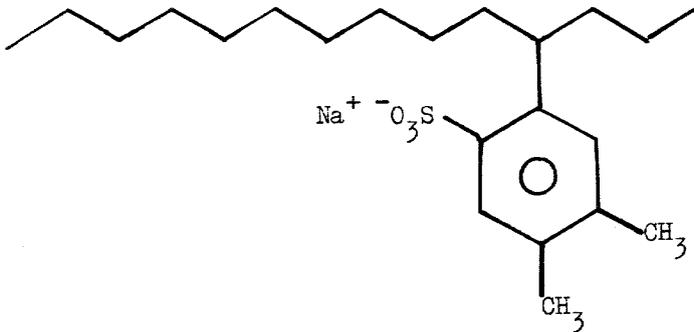
7.4. Toxicité

Pour la plupart des tensio actifs la DL_{50} pour les poissons est supérieure à 1 mg.L^{-1} [15].

8. CONCLUSION

La chimie des tensio actifs peut s'enorgueillir de 50 années de réussite. Les produits synthétiques continuent à être améliorés en particulier pour leur comportement écologique.

C'est ainsi que l'on trouve maintenant des ABS substitués comme par exemple :



Cette gamme de produits est par exemple proposée sur le marché sous le nom de Dobanax par Shell Chimie [16].

Les nouvelles générations de produits tensio actifs ouvriront certainement des perspectives nouvelles. Parmi les techniques les plus récentes on peut citer l'extraction du pétrole à partir des schistes bitumineux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. TADROS, Informations Chimie n° 293, p. 159 (1988).
- [2] Les détergents - Unilever (1981).
- [3] Geschichte der Waschmittel. Praxis, 37/2, p. 5 (1988).
- [4] B. FABRY, Fat. Sci. Technol n° 92, p. 287 (1990).
- [5] Tensio actifs : des auxiliaires indispensables, Informations Chimie n° 293, p. 135 (1988).

- [6] J. MASSE et E. PARAYE, L'actualité chimique n° 6, p. 7 (1978).
- [7] B. FABRY, Chemie in unserer Zeit, 25/4, p 214 (1991).
- [8] Enquête Informations Chimie n° 293 (1988).
- [9] D. OSTEROTH, Chemie für Labor und Betrieb, 38/10, p. 534 (1987).
- [10] La biodégradabilité : association des industries des savons et des détergents.
- [11] Journal Officiel du 30 décembre 1987.
- [12] G. COUTOULY, E. KLEIN et E. MEYER, travaux dirigés de biochimie, Édition DOIN, p. 225.
- [13] J. KRUIH, Biochimie Édition Herman, p. 339.
- [14] Tens. Surf. Deterg. 23, p. 163 (1986).
- [15] Wissenwertes über Tenside, TEGEWA, Frankfurt am Main.
- [16] D. LACOMBE, Informations Chimie n° 294, p. 289 (1988).

N.D.L.R. : Signalons d'autre part :

- A. GUINIER, La structure de la matière, du ciel bleu à la matière plastique, coll. Liaisons Scientifiques, HACHETTE CNRS, Paris 1980. En particulier, les deux derniers chapitres «entre l'ordre et le désordre : l'état d'ordre intermédiaire» et «matériaux composites, suspensions et solutions colloïdales».

- J. STEYAERT, Chimie expérimentale, GRENOBLE, CRDP, (1986), et
J. STEYAERT, Chimie appliquée - lessives, antiseptiques, désinfectants, GRENOBLE, CRDP, (1987).

Le chapitre «LESSIVE» de ces 2 polycopies est identique. On y trouvera de très nombreuses manipulations.