

## Les agents de surface

Nous présentons ici un dossier Agents de surface, élaboré par M. Jacques Rouanet, ancien directeur à la Production des Produits Chimiques Ceca, que nous tenons à remercier particulièrement.

Ce dossier, qui couvre les pages 15 à 96, comprend trois parties concernant successivement :

- la recherche,
- la production industrielle,
- l'enseignement.

## Présentation des agents de surface

Jacques Rouanet\* *ingénieur ENSCT*, Claude Trezain\*\* *ingénieur ENSAITR*

### Presentation of surfactants

Molecules of surfactants are made up of a hydrophilic part and a hydrophobic part.

They are endowed with special properties :

- reduction of surface tension of water,
- reduction of interfacial tension between oil and water or solid and water.

These products in solution in water can be ionics (anionics or cationics) or nonionics.

Ionic surfactants are adsorbed at the solid/water interfaces as a hydrophobic layer.

Surfactants are manufactured from diversified resources : natural raw materials (fats and oils from vegetable and animal origin, polyols) and petrochemicals.

Now, the overall tonnage worldwide is more than 6 Mt/year.

The main application for surfactants (50 %) is fabric detergent and cleaning products, but a great number of others are increasing : cosmetics, textiles and leathers, plastics, pesticides and fertilizers, oil production and refining food processing, paints, public works...

The majority of surfactants present an acceptable biodegradability in water treatment units.

*Agent de surface, tension superficielle, tension interfaciale, corps gras, détergence.*

*Surfactants, surface tension, interfacial tension, fats, detergency*

**A** la frontière entre les produits *hydrophiles*, présentant une affinité naturelle pour l'eau, et les produits *lipophiles*, présentant une affinité naturelle pour les huiles, se situent des molécules particulières comportant une par-

tie lipophile (et donc hydrophobe) constituée par un motif hydrocarboné de 8 à 22 atomes de carbone, et une partie hydrophile constituée par une fonction :  
- OH, COO<sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>...

En solution dans l'eau, ces produits s'ionisent pour former (*figure 1*) :

- soit un anion électriquement chargé négativement,
- soit un cation électriquement chargé positivement,

Les fonctions -OH sont faiblement ionisées : les agents de surface qui en sont pourvus sont dits *non ioniques*.

Les agents de surface qui ont une double fonctionnalité dans leur molécule, par exemple - NH<sub>2</sub> et - COOH s'ionisent en solution aqueuse pour former :  
- un cation en milieu acide : - NH<sub>3</sub><sup>+</sup>,

**Agents de surface** : dénomination normalisée, également appelés produits tensioactifs, ou surfactants (dénomination anglosaxonne).

\* 20, rue Becheline, 16720 Saint-Yriex.  
Tél. : 45.95.88.07.

\*\* 79, rue Alexandre Gérard,  
95570 Bouffemont. Tél. : (1) 39.91.19.07.

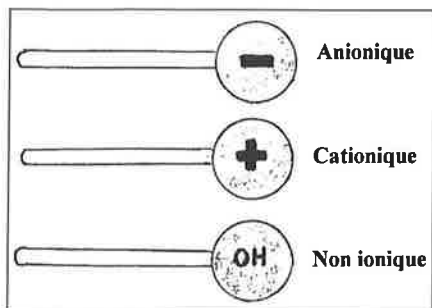


Figure 1 - Agents de surface en solution dans l'eau.

– un anion en milieu alcalin : - COO<sup>-</sup>.

Ces agents de surface sont dénommés : *amphotères*.

### Propriétés des agents de surface

Les molécules d'eau ont entre elles, à l'état liquide, une certaine cohésion ; il faut donc fournir un certain travail,  $W_{coh}$ , pour les éloigner les unes des autres :

$$W_{coh} = \int_{x_1}^{\infty} f_1(x) dx$$

Ce travail est représenté, *figure 2*, par la zone hachurée. Pour une surface de 1 cm<sup>2</sup> et pour un déplacement d'une longueur L, le travail à fournir est :

$$W_{coh} = \gamma L$$

$\gamma$  est la force de cohésion ou *tension superficielle*.

Elle s'exprime en dynes/cm : l'eau pure a une tension superficielle de 72 dynes/cm.

Un agent de surface en solution dans l'eau migre préférentiellement à l'interface eau-air et s'oriente :

- la partie de la molécule constituée par la chaîne hydrocarbonée, insoluble dans l'eau, est dans l'air,
- la partie fonctionnelle hydrophile est dans l'eau.

Les molécules d'agents de surface vont donc s'intercaler à la surface entre les molécules d'eau, les éloigner les unes des autres, et donc diminuer la force de cohésion entre elles :

#### Les agents de surface diminuent la tension superficielle de l'eau.

Le moussage illustre bien cette diminution des forces de cohésion des molécules d'eau entre elles.

La couche monomoléculaire de produits tensioactifs à la surface de l'eau est en équilibre avec les molécules en solution. Quand la surface est saturée, les molécules s'agglomèrent sous

forme de micelles (*figure 3*).

La concentration correspondant à la saturation de la surface en produits tensioactifs, qui se traduit par la formation de micelles dans la phase aqueuse, est appelée : *concentration critique micellaire* : CMC.

Elle se détermine par un changement de pente sur la courbe d'abaissement de la tension superficielle en fonction de la concentration en agent de surface (*figure 4*).

L'eau peut être en contact avec d'autres milieux que l'air :

- autres liquides non miscibles : l'huile par exemple,
- solides.

#### Interface eau-huile

Une goutte d'huile est en équilibre à la surface de l'eau sous l'action de 3 forces :

- $\gamma_e$  : tension superficielle eau/air,
- $\gamma_h$  : tension superficielle huile/air,
- $T_{(e-h)}$  = tension interfaciale eau/huile.

En présence d'un agent de surface en solution, la tension superficielle de l'eau  $\gamma_e$  décroît et devient proche de la tension superficielle de l'huile  $\gamma_h$ . La résultante  $T_{(e-h)}$  tend donc vers zéro ; la phase huile a tendance à occuper une plus grande surface pour finalement présenter une surface interfaciale maximale sous forme de microsphères dispersées

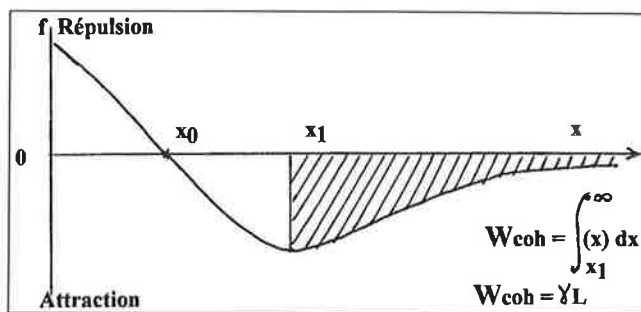


Figure 2 - Force de cohésion ou tension superficielle.

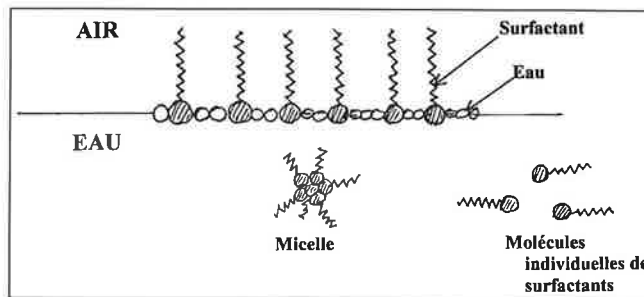


Figure 3 - La couche monomoléculaire de tensio-actifs à la surface de l'eau est en équilibre avec les molécules en solution.

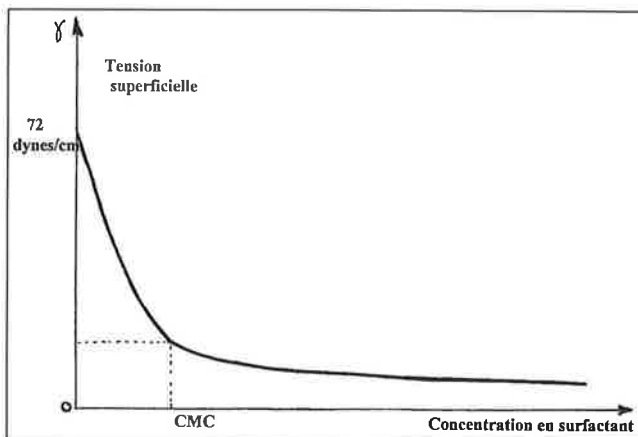


Figure 4 - Concentration critique micellaire (CMC).

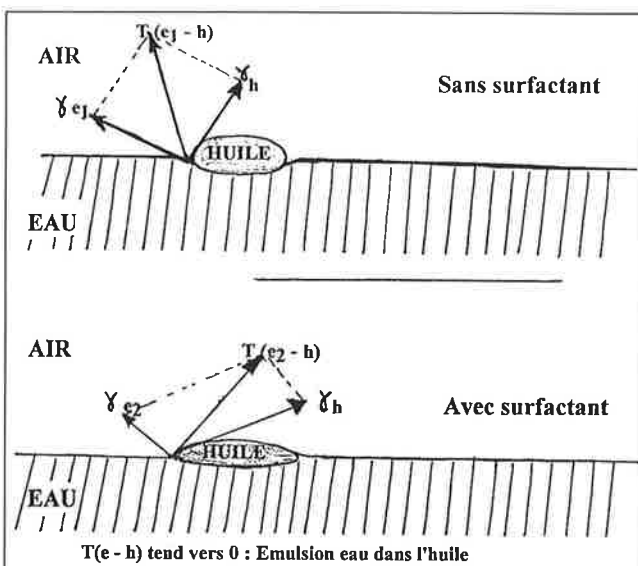


Figure 5 - Interface eau-huile.

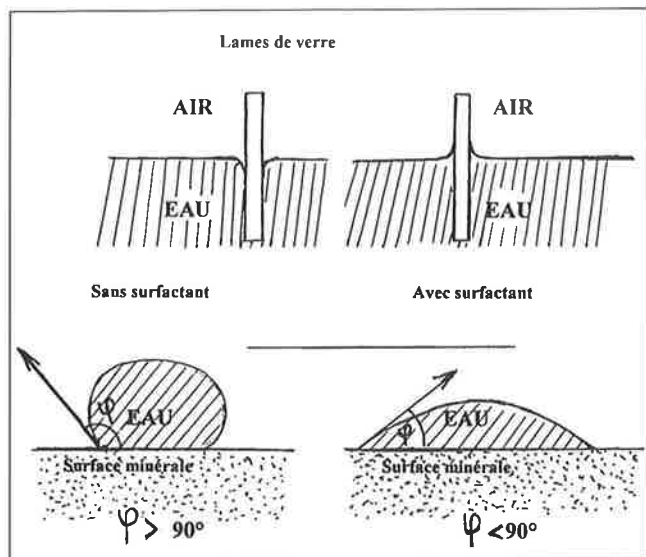


Figure 6 - Interface eau-solide : effet mouillant.

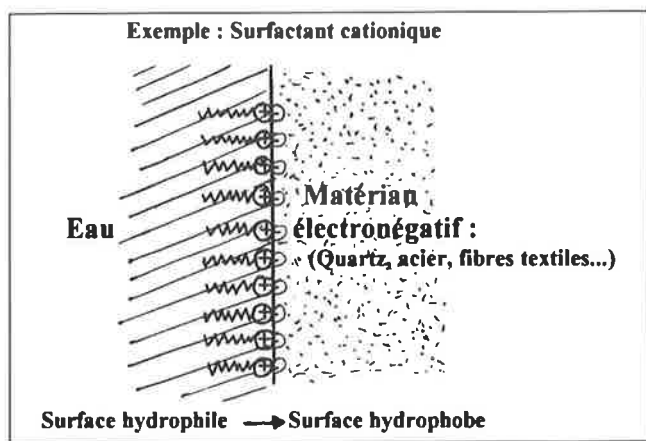


Figure 7 - Adsorption sur les surfaces. Exemple d'un surfactant cationique.

dans la phase aqueuse. L'agent de surface a permis de créer une émulsion huile dans l'eau (figure 5).

**Interface eau-solide**

L'abaissement de la tension superficielle de l'eau permet de recouvrir une plus grande surface de solide et donc d'accroître la mouillabilité : l'angle obtus de contact entre l'eau et le solide devient aigu (figure 6) :

- lame de verre plongée dans l'eau,
- goutte d'eau sur une surface minérale.

**Adsorption sur les surfaces**

Les agents de surface, composés polaires, s'adsorbent sur les surfaces :

- Les anioniques à polarité négative sur les surfaces chargées électropositivement,
- Les cationiques à polarité positive sur les surfaces chargées électro-négativement.

Exemple : une surface de quartz se recouvre d'un film de molécules d'agent de surface cationique adsorbées : la chaîne hydrocarbonée est orientée vers l'extérieur, rendant ainsi la surface hydrophobe (figure 7).

Ces propriétés des agents de surface sont mises à profit dans de nombreuses applications dont certaines sont décrites dans ce numéro, et sont définies selon leurs principales activités :

- Détergents : élimination de saletés (lavage, nettoyage),
- Dispersants : amélioration de la stabilité des suspensions de particules solides dans un liquide,
- Émulsionnants et désémulsionnants : dispersion stable

dans l'eau d'un liquide non miscible, ou au contraire coalescence de gouttelettes d'eau dispersée dans l'huile.

- Mouillants et démouillants : étalement d'une solution aqueuse sur une surface solide ou, au contraire, hydrophobation d'une surface solide.
- Moussants et antimoussants lorsque l'agent de surface provoque la formation de mousse ou, au contraire, sa destruction.

**Les principaux types d'agents de surface**

**Anioniques**

(Cf. l'article de X. Domingo et col.).

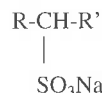
**Sulfonates**

- Alkylarène sulfonates obtenus par sulfonation des alkylarènes par SO<sub>3</sub> :



dodécylbenzène sulfonate

- Paraffine sulfonates obtenus par sulfonation de paraffines linéaires activées par radiations UV :

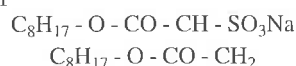


- Alphaoléfine sulfonates obtenus par sulfonation en continu par SO<sub>3</sub> des alphaoléfines



- Sulfosuccinates obtenus par sulfonation au bisulfite d'un ester maléique.

Exemple :

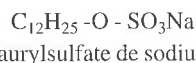


sulfosuccinate de di(éthyle hexyle)

**Sulfates :**

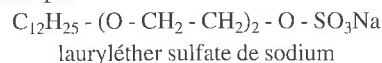
- Sulfates d'alcools gras : sulfatation des alcools gras par SO<sub>3</sub>.

Exemple :



- Sulfates d'alcools gras éthoxylés ou éthersulfates obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras, puis sulfatation par SO<sub>3</sub>.

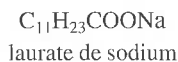
Exemple :



**Carboxylates**

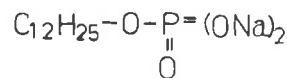
Carboxylates (savons) obtenus par saponification d'huiles et graisses naturelles par un alcalin.

Exemple :



**Phosphates et phosphonates.**

Exemple :



laurylphosphate de sodium

**Non ioniques**

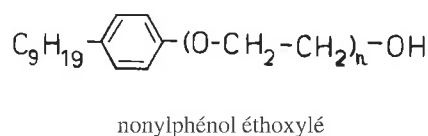
(Cf. l'article de BASF)

**Dérivés éthoxylés**

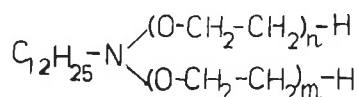
Ils sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes comprenant 1 ou plusieurs hydrogène actif.

Exemples :

- Sur alcool gras :  
 $C_{12}H_{25} - (O - CH_2 - CH_2)_n - OH$   
 alcool laurique éthyoxylé
- Sur acides gras :  
 $C_{17}H_{35} - CO - (O - CH_2 - CH_2)_n - OH$   
 acide stéarique éthyoxylé
- Sur nonylphénol :



- Sur amines grasses :

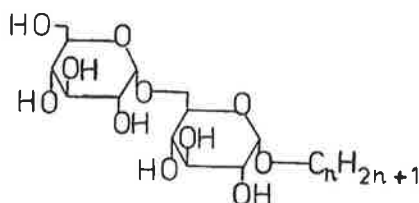


**Esters de polyols**

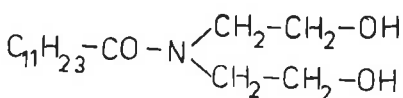
- esters de glycérol : monostéarate, distéarate,
- esters de sucre, de sorbitanne, de pentaérythrytol, etc.

**Éther de polyols**

- Polyglycoside : condensation d'alcool gras sur glucose ou dérivés :

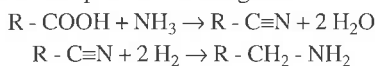


- Alcanolamides : exemple lauryldi-éthanolamide



**Cationiques**

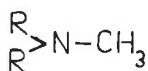
(Cf. l'article de F. Garcia et C. Parlant)  
 Formule générale :  $R - NH_3^+ X^-$   
 obtenus à partir d'acides gras :



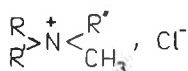
- Amines secondaires :



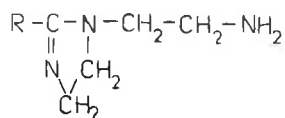
- Amines tertiaires :



- Diamines :  
 $R - NH - (CH_2)_3 - NH_2$
- Sels d'ammonium quaternaire



- Amidoamines :  
 $R - CONH - CH_2 - CH_2 - NH_2$
- Imidazolines :

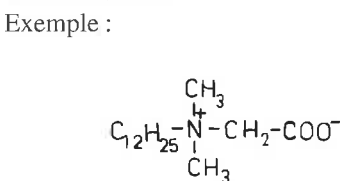


**Amphotères**

- Alkylaminoacides obtenus par condensation d'acide acrylique sur une amine primaire :

Exemple :  
 $C_{12} - H_{25} - NH - CH_2 - CH_2 - COONa$   
 N - laurylaminopropionate de sodium

- Betaïnes : obtenues par réaction d'acide monochloracétique sur une amine tertiaire :



N - lauryldiméthylbétaïne.  
 - etc.

**Autres agents de surface de tonnage moins important**

Nous n'avons décrit ci-dessus que les principaux agents de surface ayant une certaine importance industrielle. Il en existe de nombreux autres, plusieurs milliers ; nous citerons quelques exemples :

- polyalkylsiloxanes,
- N-alkylpyrrolidone,
- sulfobétaïnes,
- taurines,
- amides éthyoxylées et/ou quaternisées,
- N- $\alpha$ -peptides,
- alkylthiocarboxylates,
- alkylloxazolines,
- alkylisothionates,
- surfactants fluorés,
- diphényloxyde sulfonate,
- sels quaternaires de pyridinium,
- sels quaternaires d'imidazolium,
- naphthalène sulfonate,

**Statistiques de production (monde 1994)<sup>1</sup>**

- Agents de surface anioniques :  
 2,80 Mt/an, soit 45 %
- Agents de surface non ioniques :  
 2,90 Mt/an, soit 47 %
- Agents de surface cationiques :  
 0,43 Mt/an, soit 7 %
- Agents de surface amphotères :  
 0,07 Mt/an, soit 1 %
- Total : 6,20 Mt/an, soit 100 %

<sup>1</sup> Hors « savons de ménage » qui représentent 6 à 7 millions de tonnes par an, principalement dans les pays en voie de développement.

- isopropyl-naphtalène sulfonates,
- lignosulfites...

**Les matières premières**

Les chaînes hydrocarbonées de  $C_8$  à  $C_{22}$  qui constituent pondéralement la majeure partie des molécules d'agents de surface proviennent, soit de ressources naturelles renouvelables, corps gras végétaux et animaux, soit de ressources pétrochimiques.

**Les corps gras naturels**

**Huiles végétales :**

- Pour les chaînes en  $C_8 - C_{14}$  : huile de coprah, huile de palme
- Pour les chaînes en  $C_{16} - C_{18}$  : huile de palme, huile de soja, huile de ricin, huile de colza 00.
- Pour les chaînes en  $C_{20} - C_{22}$  : huile de colza érucique.

**Graisses animales :**

- Pour les chaînes en  $C_{16} - C_{18}$  : suif de bœuf.

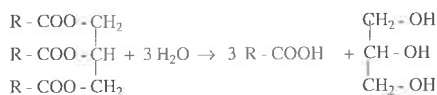
**Huiles et graisses d'animaux marins :**

- huiles de poissons.
- Ces corps gras naturels (3,1 Mt/an) présentent par rapport aux ressources pétrochimiques un certain nombre d'avantages :
- fluidité par leur richesse en chaînes  $C_{18}$  insaturées,
  - co-produits hautement valorisables : glycérine,
  - renouvelabilité.

Par contre, les cours de vente peuvent être soumis à des fluctuations brusques et importantes.

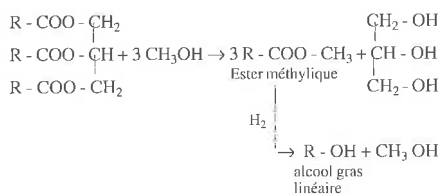
La fabrication des agents de surface à partir de ces corps gras passe dans la plupart des cas par des dérivés intermédiaires :

#### Acides gras



Corps gras + eau → acide gras + glycérine

#### Esters méthyliques et alcools



Nota :

– Les polyols : glucose, saccharose, amidon, sorbitol... ressources végétales de fonctions (-OH) sont utilisés pour certains produits comme apport de la partie hydrophile.

#### Les ressources pétrochimiques

Éthylène

Paraffines

Cires

→ oléfines linéaires → alcools linéaires

Propylène

Benzène

→ dodécylbenzène (DDB)

Oléfines linéaires

Benzène

→ dodécylbenzène linéaire (LAB)

Propylène

Phénol

→ alkylphénols.

Les fonctions hydrophiles également proviennent en grande partie de la pétrochimie :

– S → SO<sub>3</sub>, pour sulfonates et sulfates anioniques,

– NH<sub>3</sub>, pour cationiques et amphotères,

– oxydes d'éthylène et de propylène pour non ioniques.

La répartition entre ressources naturelles renouvelables et bases pétrochimiques est approximativement 50/50.

## Les principales applications

Les agents de surface sont utilisés dans la plupart des activités humaines. Ce numéro spécial comporte quelques

## Statistiques des agents de surface par applications (monde 1994)<sup>1</sup>

- Détergence : 3 100 000 t, soit 50 %
  - Soins corporels (cosmétiques et pharmacie) : 800 000 t, soit 12,9 %
  - Textiles et cuirs : 750 000 t, soit 12,1 %
  - Matières plastiques : 350 000 t, soit 5,6 %
  - Pétrole et mines : 260 000 t, soit 4,2 %
  - Métallurgie et travail des métaux : 260 000 t, soit 4,2 %
  - Agriculture (phytosanitaires et engrais) : 180 000 t, soit 2,9 %
  - Travaux publics : 160 000 t, soit 2,6 %
  - Agro-alimentaire : 150 000 t, soit 2,4 %
  - Peintures et encres : 100 000 t, soit 1,6 %
  - Autres applications : 100 000 t, soit 1,6 %
- Total : 6 200 000 t, soit 100 %

**Croissance annuelle = environ 3 % par an.**

<sup>1</sup> Tonnage en 100 % matières actives, hors savons de ménage et de toilette.

articles décrivant certaines applications. Nous ne donnons ci-dessous qu'un court aperçu des utilisations les plus importantes (supérieures ou égales à 100 000 t/an dans le monde.

### Détergence

#### 1. Détergence ménagère

Important débouché pour les agents de surface, la détergence est un domaine où les formules depuis plus de 30 ans évoluent sous l'influence de différents paramètres (nature des textiles, modification des habitudes de lavage, lavage en machine, lavage à la main, fréquence des lavages, température de lavage... prise en compte de l'impact sur l'environnement, service marketing des fabricants de lessives.

Dans les poudres à laver le linge (classiques, ou compactes), c'est le couple anionique (dodécylbenzène sulfonate de sodium) - non ionique (alcools gras C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> éthoxylé) qui est la composition type en agent de surface.

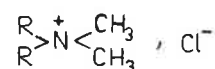
Les alkylbenzènes sulfonates ont détrôné le savon trop sensible aux sels de dureté de l'eau, les alcools gras éthoxylés renforcent l'action détergente vis-à-vis des fibres synthétiques (polyester en particulier) et permettent un nettoyage à

plus basse température.

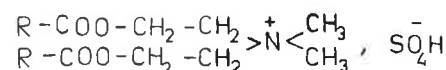
Les formulations liquides dites non structurées contiennent un pourcentage plus élevé en agent de surface que les formules structurées (contenant des builders). Le couple anionique-non ionique se retrouve aussi dans ces formules avec des variantes en ce qui concerne la nature de l'alcool gras et de son taux d'éthoxylation.

#### • Adoucissant-assouplissant

Les sels d'ammonium quaternaire s'adsorbent sur les fibres textiles et donnent au linge un toucher doux et une facilité de repassage, par effet lubrifiant et antistatique. Ils sont utilisés dans la phase de rinçage après lavage. Le sel d'ammonium quaternaire dialkyldiméthyle chlorure



a été universellement utilisé jusqu'au début des années 1990. Il est maintenant remplacé par des diesters quaternaires



réputés plus écologiques.

#### Lavage de la vaisselle

##### • Lavage à la main

Les agents de surface sont les composants essentiels des produits de lavage de la vaisselle à la main. Mélanges de différents anioniques (dodécylbenzène sulfonate de sodium, alphaoléfines sulfonates de sodium, lauryléther sulfate de sodium) et d'additifs protecteurs de l'épiderme (alkanolamides d'acides gras, dérivés de protéines), ils doivent être bon dégraissants sans être irritants vis-à-vis de la peau, présenter un bon pouvoir moussant, se rincer facilement et, dans certains pays (dont la France), être inscrits sur des listes établies par les autorités nationales.

##### • Lavage de la vaisselle en machine

Dans cette application, la principale utilisation des agents de surface a lieu lors du rinçage. Les liquides de rinçage doivent être de très bons mouillants non moussants. Les alcools gras éthoxylés bloqués en bout de chaîne sont les plus fréquemment utilisés. Même remarque que pour le lavage à la main en ce qui concerne l'agrément de ces produits dans certains pays.

### Détergence industrielle

C'est un très vaste secteur si l'on considère que toutes les opérations de nettoyage autres que ménagères se classent dans cette rubrique. Sans les citer toutes, il faut mentionner :

– La **blanchisserie** industrielle et institutionnelle (hôpitaux, diverses collectivités) dont les formules de poudres à laver sont voisines de celles des poudres ménagères mais avec une spécialisation plus poussée en fonction des salissures à éliminer et du matériel utilisé.

– Le vaste domaine de l'agro-alimentaire, industrie laitière, viandes, volailles et salaisons, boisson, transformation des aliments, biscuiterie pâtisserie... où le nettoyage concerne les sols, les murs, les plans de travail, les récipients, les accessoires de travail, les véhicules... où il faut éliminer des salissures très diversifiées : organiques (protéines, corps gras, glucides), minérales (sel, entartrage, terre) et les micro-organismes.

Les agents de surface doivent être stables en milieu acide ou alcalin, être émulsionnants, détergents, moussants ou non moussants et, pour certains, avoir des propriétés bactéricides, fongicides...

Les plus utilisés sont les alkylbenzènesulfonates, les paraffines sulfonates, les alcools gras éthoxylés, les alkylphénols éthoxylés, les ammoniums quaternaires, les iodophores.

Comme pour le lavage de la vaisselle, il existe, dans certains pays, des listes positives concernant l'utilisation des ingrédients retenant dans ces formulations.

– **Métallurgie** (nettoyage des métaux)

Cette rubrique concerne toutes les opérations de préparation des métaux avant les traitements de surface, la peinture, l'émaillage (automobile, électroménager...). Le nettoyage des surfaces métalliques est de plus en plus poussé car il conditionne la qualité des traitements ultérieurs. Les temps de traitement se réduisent, les températures diminuent, les agents de surface entrant dans la composition des détergents utilisés doivent être très performants tout en étant stables dans les milieux très acides ou très basiques, être peu moussants, faciles à rincer et éviter la corrosion.

Principaux agents de surface :

- *non ioniques* : alcools gras alkoxyés, alcool gras éthoxylés bloqués, alkylphénol-éthoxyés, alkanolamide d'acides gras,

- *anioniques* : esterphosphates, alkylbenzène sulfonate,

- *amphotères* : alkylaminocarboxylates, alkyl diméthylbétaine.

– **Nettoyage** :

- du matériel ferroviaire, des véhicules, des avions,

- des sols industriels.

### Produits d'entretien

De très nombreux produits sont classés dans cette activité ; quelques spécialités utilisant des agents de surface :

- soit comme bases principales dans les détergents d'usage général (nettoyage des surfaces dures (sols, murs, vitres)) qui sont des solutions d'agents de surface anioniques et non ioniques et d'autres additifs, plus parfois des solvants,

- soit comme additifs dans les produits récurants pour améliorer le pouvoir mouillant et détergent et stabiliser les dispersions des abrasifs (dialkylsulfosuccinates, naphthalène sulfonates.),

- soit pour augmenter la viscosité des décapants détartrants acides et en renforcer le pouvoir mouillant,

- non ioniques : alkylphénols éthoxylés,
- cationiques : amines grasses éthoxylées,

- soit dans les produits de brillantage des surfaces (sols, mobilier, carrosserie...) pour émulsionner les cires (naturelles ou microcristallines), ou stabiliser les dispersions de polymères et augmenter la capacité d'étalement des cires autolustrantes. Agents de surface fluorés, alcool oléique éthoxylé, amines grasses éthoxylées.

### Industries textile et cuir

(Cf. l'article de R. Righetti)

#### Textile

De la filature à la confection, l'industrie textile est une importante consommatrice d'agents de surface :

- les lubrifiants de filature (ensimage) sont à base d'huiles diverses et d'agents de surface émulsionnants, lubrifiants, antistatiques ; non ioniques : alcools gras éthoxylés, acides gras éthoxylés, huile de ricin éthoxylée ; cationiques : amines grasses éthoxylées, ammoniums quaternaires.

- Les produits de nettoyage (débouillissage, désensimage, dégraissage de la laine brute) sont formulés avec des agents de surface : alcools gras C<sub>10</sub> C<sub>12</sub> éthoxylés, alkylphénols éthoxylés, ester phosphates.

- Les opérations de blanchiment, de teinture et d'impression sont facilitées par l'utilisation de spécialités à base d'agents de surface très divers selon les opérations concernées, et en particulier pour les adjuvants de teinture qui assurent pénétration et unisson des colorants sur diverses fibres. Les quatre classes de produits tensioactifs sont concernées par ces applications. Les apprêts (traitements améliorant l'aspect et le confort des textiles) sont aussi consommateurs d'agents de surface, en particulier les traitements adoucissants et antistatiques qui utilisent des amphotères (dérivés d'imidazoline), des cationiques (ammoniums quaternaires), des non ioniques (acides gras éthoxylés, esters de polyols).

#### Cuirs

Tout au long du processus permettant de transformer les peaux brutes en cuir, du remouillage au finissage, les agents de surface sont de précieux auxiliaires utilisés aussi bien comme mouillants, comme émulsionnants (pour les nourritures par exemple), que comme dispersants dans les finissages. Les acides gras éthoxylés, les alcools gras éthoxylés sont les non ioniques les plus utilisés ; pour les anioniques, les huiles sulfatées, sulfonées, sulfitées sont la base de certaines nourritures.

### Industrie agro-alimentaire

Les additifs utilisés lors de la préparation des aliments sont l'objet d'une législation très stricte quant à la nature, la pureté, le dosage et l'application. Il en va de même pour les agents de surface utilisés

- pour améliorer la stabilité des émulsions (sauces salades, margarines, produits allégés en lipides, boissons sans alcools...),

- pour favoriser l'aération et le foisonnement (produits lactés, crèmes glacées, biscuiterie, pâtisserie...),

- pour modifier la viscosité de certaines préparations afin d'en favoriser la faisabilité.

Les principaux produits autorisés dans ces applications (émulsionnants, stabilisants) sont :

- les mono- et diglycérides d'acides gras alimentaires,
- les stearoyllactylates,
- les ester de sorbitol,
- les ester citriques, tartriques, acétiques, des mono- et diglycérides d'acides gras,

- les phospholipides (lécithine),
- les sucroglycérides.

### **Cosmétique et hygiène corporelle**

(Cf. l'article de C. Le Hen-Ferenbach et coll.).

Les agents de surface sont des produits de base pour la formulation de la plupart des préparations dans ces domaines : shampoings, produits de rinçage capillaires, bains moussants, gels douche, crèmes et laits de beauté, produits de maquillage, produits solaires, dentifrices, etc.

L'innocuité vis-à-vis de la peau et des muqueuses est évidemment un critère de choix prépondérant pour les agents de surface utilisés.

Les shampoings, bains moussants, gels douche représentent la plus importante consommation ; les formulations les plus classiques sont à base de sulfates d'alcools gras ou d'alcools gras éthoxylés ; la tendance depuis quelques années est de les remplacer par des amphotères (bétaines), plus doux pour les cheveux et la peau.

Les crèmes et laits de beauté (émulsions eau dans l'huile) sont à base d'esters : esters de sorbitane, esters de polyols et d'alcools gras éthoxylés.

### **Pharmacie**

Bien que les tonnages utilisés soient relativement peu importants, la pharmacie utilise un grand nombre d'agents de surface pour :

- la mise en émulsion de principes actifs,
- l'amélioration de la pénétration à travers la peau (pommades),
- la solubilisation de vitamines et barbituriques,
- l'encapsulation de principes actifs pour effet retard,
- les désinfectants (sels d'ammonium quaternaire), etc.

### **Matières plastiques**

#### **Polymérisation en émulsion**

Les agents de surface favorisent la polymérisation de monomères : meilleur contrôle de l'exothermicité, viscosité réduite. Ils permettent en outre d'obtenir directement un produit prêt à l'emploi pour certaines applications : peintures, colles, textiles, papiers...

Tensio-actifs utilisés :

- nonylphénol éthoxylé sulfates,
- alkylbenzène sulfonates,
- alcools gras sulfates.

#### **Dispersions de PVC (Plastisols)**

Les agents de surface abaissent fortement la viscosité de ces dispersions de PVC dans les plastifiants, en remplacement des solvants.

#### **Antistatiques**

Les matières plastiques se chargent d'électricité statique par frottement. Les agents de surface facilitent l'écoulement de ces charges électriques par formation d'un film superficiel conducteur :

- non ioniques : esters d'acides gras, amines éthoxylés ;
- cationiques : sels d'ammonium quaternaire.

### **Industries du pétrole**

#### **Désémulsion**

Le pétrole brut est le plus souvent produit sous forme d'émulsion inverse, eau dans l'huile, très stable et visqueuse. L'eau doit être séparée sur le lieu de production pour de nombreuses raisons : diminuer la viscosité et donc l'énergie de pompage, ne pas transporter un poids inutile, éviter la corrosion des lignes de transport et des stockages.

L'utilisation d'agents de surface, le plus souvent non ioniques (dérivés de polymères OE-OP) déstabilise rapidement ces émulsions et permet d'obtenir en quelques heures des teneurs en eau inférieurs à 0,5 %.

#### **Inhibiteurs de corrosion**

Les agents de surface cationiques, en s'adsorbant sur les surfaces métalliques des équipements, les hydrophobent et les protègent ainsi de la corrosion par H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>.

#### **Traitement des eaux d'injection dans les gisements**

Produits concernés : biocides, inhibiteurs de corrosion.

#### **Récupération assistée**

On utilise une microémulsion de balayage pour améliorer le taux de récupération dans les gisements : agents de surface anioniques et non ioniques.

### **Flottation des minerais**

L'enrichissement des minerais par flottation se pratique couramment : la partie noble du minerai est concentrée dans les mousses en surface formées par bullage d'air en présence d'agents de surface (flottation directe) ou, au contraire, déprimée dans le fond de la cellule de flottation (flottation inverse). Le minerai finement broyé est mis en suspension dans l'eau ; le choix du produit tensioactif permet donc de séparer la gangue stérile de l'espèce valorisable.

On utilise les cationiques pour la flottation directe du quartz (sable de verrerie), de l'oxyde de zinc, du chlorure de potassium et pour la flottation inverse du minerai de fer et des phosphates.

Les anioniques sont utilisés pour la flottation directe des phosphates, de la baryte et d'un certain nombre de minerais métalliques sulfurés.

### **Industrie des engrais**

Les engrais granulés (ternaires, nitrates, urée), fortement hygroscopiques, ont tendance à s'agglomérer sous l'effet de l'humidité, de la pression au stockage et des variations cycliques de température : ramollissement des surfaces avec augmentation de la surface de contact, dissolution de sels minéraux et recristallisation sous forme de ponts cristallins entre grains, adhésion capillaire par la solution saturante intergranulaire.

L'agriculture intensive impose un épandage pneumatique par rampes de grande largeur qui ne peut s'accommoder de granulés collés entre eux, poussiéreux, fragiles.

Les agents de surface cationiques ou anioniques, à de très faibles dosages (quelques centaines de grammes par tonne), abaissent la tension interfaciale de la solution saturante entre grains et diminuent donc fortement les forces d'adhésion capillaire. L'adsorption sur les surfaces évite également la formation de ponts cristallins.

### **Phytoprotecteurs**

(Cf. l'article de L. Fiquet).

Les agents de surface sont très largement utilisés dans les formulations herbicides, insecticides et fongicides :

- mise en émulsion et micro-émulsion des concentrés liquides,

- mise en suspension des poudres et dispersion des granulés,
- Mouillant pour améliorer le contact sur la surface à traiter.

Les agents de surface anioniques sont les plus utilisés : dodécylbenzène sulfonate de calcium, phosphate esters, souvent couplés avec des non ioniques : alkylphénols éthoxylés, acides gras éthoxylés, blocs polymères OE-OP.

### Travaux publics

Les matériaux minéraux constituant l'ossature de toute construction doivent être « liés » entre eux par des liants hydrauliques (ciment, chaux) ou des liants organiques (bitume).

### Liants hydrauliques

(Cf. l'article de G. Gazo).

L'eau est nécessaire pour hydrater et pour régler la viscosité la plus favorable à la mise en œuvre. Les agents de surface sont utilisés comme mouillants (diminution de la quantité d'eau permettant la maniabilité), plastifiants, moussants (bétons cellulaires), mais également antimoussants (coulis).

Les agents de surface généralement utilisés sont de type anioniques : ligno-sulfonates, naphthalène sulfonates, mélamines polycondensées sulfonées, sulfate d'alcools gras et d'alcools gras éthoxylés.

### Bitumes

(Cf. l'article de M. Bourrel et F. Verzaro).

Le bitume est essentiellement utilisé pour la construction et la réparation des routes. Il ne peut être mis en œuvre que sous forme liquide, soit chauffé à 140-150 °C, soit dilué dans un solvant hydrocarboné qui doit s'évaporer pour que le bitume résiduel apporte toute sa cohésion à l'ossature minérale.

Une autre forme de mise en œuvre est l'émulsion. Les émulsions à 60-70 % de bitume dans l'eau sont fluides et permettent un excellent enrobage à froid des matériaux par le liant bitumineux.

Les émulsifiants sont principalement de type cationique. Leur adsorption sur les surfaces chargées électronégativement (matériaux siliceux, les plus couramment utilisés en revêtements routiers) inverse la mouillabilité : d'hydrophiles, ils deviennent lipophiles : l'adhésivité du bitume sur le matériau, sans film d'eau interposé est assurée. La

France a depuis l'origine joué le rôle de pionnier dans le domaine des émulsions cationiques de bitume et est toujours leader mondial.

### Industries métallurgiques et mécaniques

#### Déformation à froid

On utilise les agents de surface pour leurs propriétés d'adhérence sur les métaux dans l'extrudage, le tréfilage et l'emboutissage : stéarates de métaux alcalins, oléates de diamines, ester phosphates.

#### Dégraissage, décapage, dérouillage

L'abaissement de la tension superficielle des bains permet la mise en émulsion ou en suspension des polluants de surface, une meilleure pénétration à travers les couches superficielles.

#### Fluides de coupe

Les fluides de coupe sont des formulations complexes à base de lubrifiants, de divers additifs (antirouille, antimousse, extrême pression, biocides...) et d'eau.

Les agents de surface ont diverses fonctions dans ces préparations : ils assurent la stabilité des différents types d'émulsions, ils ont des propriétés lubrifiantes, biocides, antimousse, extrême pression... qui renforcent celles des additifs spécifiques.

Agents de surface concernés :

- anioniques : ester phosphate,
- non ioniques : ester de glycérol, alcanolamides d'acides gras, alkylphénoléthoxyles, alcools gras éthoxylés, ester de sorbitan éthoxylés,
- cationiques : ammonium quaternaire (biocides).

#### Revêtements

Les produits de phosphatage, de chromage, de nickelage, associés souvent à des dégraissants, sont améliorés par les agents de surface.

#### Peintures, pigments

La mise en émulsion ou en suspension des divers constituants des peintures : solvants, résines, diluants, pigments et charges, par les agents de surface, assure la stabilité des formulations et le mouillage des particules solides rendant compatibles les surfaces hydrophiles et lipophiles.

Nous avons vu précédemment que les

procédés de polymérisation en émulsion permettent de fournir aux industriels de la peinture des résines dispersées prêtes à la formulation.

D'autres propriétés des agents de surface sont mises à profit dans les peintures : anticorrosion, antistatique, fongicide...

## Environnement

(Cf. l'article de R. Cabridenc).

L'activité des agents de surface est souvent mise en évidence par la formation de mousses abondantes, ce qui n'a pas manqué d'attirer très tôt l'attention des pouvoirs publics et des usagers, au niveau des fleuves et rivières.

Les agents de surface ont donc, dès les années 50, joué un rôle de pionnier vis-à-vis des problèmes de biodégradabilité primaire en milieu aqueux (disparition de l'effet tensioactif).

La biodégradabilité ultime (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) est maintenant l'objectif : la plupart des agents de surface répondent à cette exigence.

### Référence

*Les agents de surface ou produits tensioactifs*, Syndicat ASPA, 14, rue de la République, 92509 Puteaux.