

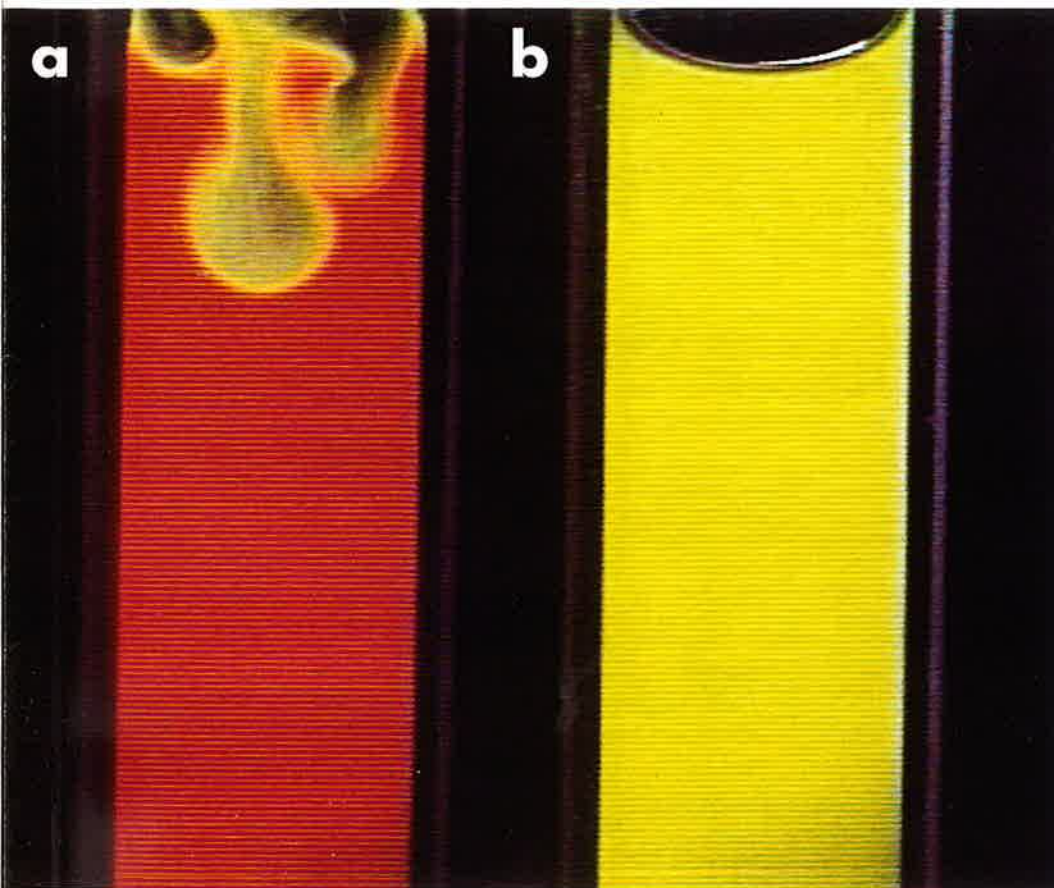
l'actualité chimique

enseignement - industrie - recherche

Mars-Avril
Mai
1996

N°2-3

ISSN 0151 9093



- Science et technologie : un rapport de l'UIC
- Agents de surface
- Épreuves sélectionnées des Olympiades (IV)

DUNOD



S O M M A I R E

<i>É D I T O R I A L</i>	■ Les molécules amphiphiles : la recherche de pointe est-elle la clé du développement industriel ?, par D. Roux	3
<i>R E C H E R C H E</i>	■ Science et technologie pour l'industrie chimique, document de l'Union des Industries Chimiques	5
<i>LES AGENTS DE SURFACE (AS)</i>	■ Présentation des agents de surface, par J. Rouanet, C. Trezain	15
<i>recherche (AS-R)</i>	■ Émulsions : concepts de base et applications, par J. Bibette	23
	■ Les émulsions multiples E/H/E. Systèmes modèles pour la prédiction de la formation de glace intracellulaire dans des tissus biologiques ?, par D. Clause, I. Pezron, J.L. Grossiord, M. Seiller, F. Puisieux	29
	■ Adsorption des tensioactifs et coadsorption des espèces chimiques moléculaires aux interfaces solide/liquide, par C. Treiner	35
	■ Mécanismes de rupture des émulsions de bitume routier, par M. Bourrel, F. Verzaro	42
	■ La biodégradabilité des agents de surface, par R. Cabridenc	49
<i>industrie (AS-I)</i>	■ Les agents de surface anioniques, par X. Domingo	54
	■ Les tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF, par BASF France	58
	■ Développement et avenir des tensioactifs dérivés du sucre, par B. Brancq	63
	■ Tendances récentes dans le domaine des composés oléochimiques azotés, par F. Garcia, C. Parlant	66
	■ Agents de surface dans l'industrie du textile et du cuir, par R. Righetti	72
	■ Agents de surface et formulations phytosanitaires, par L. Fiquet	75
	■ Tendances dans les détergents et les produits d'hygiène corporelle par C. Le Hen Ferrenbach, B. Brackmann, P. Hövelmann	82
	■ Aspa, l'organisation professionnelle des producteurs d'agents de surface en France, par J.-P. Charnay, A. Colin	91
<i>enseignement (AS-E)</i>	■ Un nouveau DESS à l'UTC : Physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites, par W. Kunz	93
<i>ENSEIGNEMENT</i>	■ Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 4 : Chimie agricole	97
<i>HISTOIRE DE LA CHIMIE</i>	■ Une seule chimie : histoire d'une idée féconde au XIXe siècle, par M. Scheidecker-Chevallier	109
<i>EN BREF</i>	■	113
<i>NOUVEAUTÉS</i>	■	118
<i>LIVRES</i>	■	119
<i>S F C I N F O</i>	■ Activités de la SFC ■ Nouvelles d'ailleurs	I - VIII

Le dossier consacré aux agents de surface a été coordonné par Jacques Rouanet, ingénieur chimiste, ancien directeur à la direction Produits chimiques, Ceca.



Les molécules tensioactives peuvent s'adsorber à la surface de microgouttelettes d'huile dispersées dans de l'eau. On obtient ainsi des émulsions dont la stabilité dans le temps dépend de l'aptitude des molécules de tensioactif à protéger les gouttelettes contre les phénomènes de coalescence. On peut aussi utiliser une huile magnétique ou ferrofluide (dispersion d'oxyde magnétique dans l'huile) à la place d'une huile classique et ainsi obtenir des microgouttelettes magnétiques de diamètre 0,2 microns. En présence d'un champ magnétique, les gouttelettes s'alignent en formant des chaînes de gouttelettes dans la direction du champ. La lumière est alors diffractée par ces chaînes et la couleur qui apparaît dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué. En effet, la force du champ augmente la force attractive entre gouttelettes dans la chaîne et réduit la distance d'équilibre entre gouttelettes. On obtient un échantillon rouge (*figure a*) aux champs faibles, il devient jaune, puis vert (*figure b*) aux champs plus forts. En absence de champ, une émulsion magnétique est marron clair. La présence de molécules tensioactives ioniques à la surface des gouttelettes confère des forces répulsives à longue portée. En présence de sel (*figure a*), ces forces sont écartées et la distance d'équilibre dans la chaîne est progressivement réduite en fonction du gradient de concentration en sel. Comme on peut le voir sur la *figure a*, la mise en contact d'une goutte d'eau salée avec l'échantillon permet d'observer toutes les couleurs en fonction du gradient de concentration imposé par la diffusion du sel dans l'eau. (F. Leal Calderon, O. Mondain Monval et J. Bibette, Centre de Recherche Paul Pascal-université de Bordeaux I).

Index des annonceurs

Gauthier-Villars	II ^e couv.
Masson	III ^e couv.
Pollutec	IV ^e couv.
CNRS formation	p. 108
Caisse régionale	p. 74

Rédaction

Rédacteur en chef
Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint
Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page
Evelyne Girard

Comité de rédaction

G. Bram (GHDSO, Orsay)
J. Buendia (Roussel Uclaf)
P. Caro (Cité des Sciences)
M. Carréga (div. Matér. polym.)
A. Chauvel (IFP)
J.-C. Depezay (com. inter. Ens.)
J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC)
D. Duprez (div. Catalyse)
N. El Murr (div. Chim. Anal.)
J.-P. Foulon (UDP)
J.-P. Guetté (CNAM)
B. Jacquet (SFC)
C. Jeanmart (SFC)
J.-M. Lefour (Polytechnique)
J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)
P. Millié (div. Chimie physique)
Th. Ortega (clubs de jeunes)
R. Ouliac (Rhône-Poulenc)
G. Ourisson (ULP, Strasbourg)
M. Pereyre (div. Chim. orga.)
A. Picot (Prévention des risques chimiques, Gif-sur-Yvette)
M. Quarton (div. Chim. solide)
E. Samuel (div. Chim. coord.)

Publication analysée ou indexée par
Chemical abstracts
la base de données PASCAL.

Édition

DUNOD Gauthier-Villars
SPES - Service des Périodiques
5, rue Laromiguière
75005 Paris
Tél. : 40 46 62 23
Fax : 40 46 62 21

Coordination éditoriale et fabrication
J.-F. Timmel

Maquette
Andréas Streiff

Imprimerie
AGP - 28240 La Loupe

ISSN 0151 9093
Commission paritaire : 75884

Publicité
Groupe Media Communication
23bis bd de la Varenne
94100 St Maur-des-Fossés
Tél. : (33-1) 41.81.01.12
Fax : (33-1) 41.81.01.50

Abonnements
SPES
BP 22
41354 Vineuil Cedex
Tél. : (33-1) 54 50 46 12
Fax : (33-1) 54 50 46 11

Prix de vente au numéro : 200 FF

La revue *Actualité Chimique* est une publication de Gauthier-Villars, société anonyme, constituée pour 99 ans au capital de 3 089 600 F. Siège social, 17 rue Rémy-Dumoncel, 75014 Paris. P.D.G. : J. Lissarrague. Actionnaire : Bordas S.A. (99,8 % des parts). Direction de la publication : J. Lissarrague.



L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tel. : (33-1) 43 25 20 78,
Fax : (33-1) 43 25 87 63,

éditée par Dunod.

Tarifs

L'Actualité Chimique
(6 numéros par an)
1996

Particuliers/Institutions

France	1050 FF
Export	1260 FF

Etudiants*

France	420 FF
Export	630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

Tarif préférentiel
pour tous renseignements
contacter la SFC

© DUNOD, 1996

Tous droits réservés
Dépôt légal : mai 1996

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

L'utilisation des molécules amphiphiles (qui possèdent à la fois des groupements hydrophiles et lipophiles) remonte aux temps les plus reculés de l'antiquité. En effet, l'action d'un milieu alcalin sur la graisse donne du savon qui, de tout temps, a été un produit de première nécessité que l'on stocke en période d'incertitude au même titre que le sucre ou les féculents. Le savon est donc probablement le plus ancien produit chimique industriel. On s'est aperçu, depuis, que les savons appartiennent à une famille plus vaste de molécules, dites amphiphiles qui constituent notamment la base des organisations biologiques, et dont on peut faire varier la structure et les propriétés dans une large mesure.

L'industrie chimique utilise abondamment ces molécules qui ont des propriétés tensioactives dans pratiquement tous les domaines d'application. De la détergence aux spécialités chimiques en passant par les domaines phytosanitaire, agro-alimentaire, cosmétique et pharmaceutique, aucune application n'échappe à la nécessité d'utiliser ces molécules dont les propriétés permettent des formulations de plus en plus élaborées. C'est, en effet, dans ce domaine de la formulation que l'intérêt des molécules tensioactives apparaît le plus évident.

L'industrie chimique a vécu et vit encore des transformations profondes. Parmi ces évolutions notables, on peut citer l'importance grandissante des produits formulés par rapport aux matières brutes. L'évolution des habitudes des consommateurs, les efforts de commercialisation et les enjeux de protection industrielle vis-à-vis, entre autres, des pays où la production massive de produits chimiques de base se fait à un coût réduit, font prendre à la formulation un rôle de plus en plus prédominant dans la conception d'un produit fini. Nous avons assisté, ces dernières années, à des évolutions qui, si elles paraissent banales pour le consommateur, posent des problèmes importants aux formateurs. Par exemple, l'apparition et le succès des lessives liquides a entraîné des modifications profondes des formules de détergent. Certaines améliorations techniques mises au point pour les poudres, par exemple l'addition d'enzymes, ne sont pas

compatibles avec la forme liquide. Citons aussi, dans un autre domaine, la suppression quasiment systématique des solvants organiques dans les peintures, les colles et même les bitumes ! De simples modifications d'emballage peuvent entraîner des problèmes complexes de formulation : l'apparition de formes concentrées pour les adoucissants textiles fait apparaître des problèmes de viscosité pas toujours faciles à maîtriser. Dans le domaine phytosanitaire, des molécules de plus en plus actives sont apparues mais leur solubilité et, dans une certaine mesure, leur biodisponibilité sont de plus en plus limitées. Enfin, on assiste à une transformation dans

Les molécules amphiphiles : la recherche de pointe est-elle la clé du développement industriel ?

l'industrie pharmaceutique qui redonne une certaine noblesse à l'activité galénique par rapport à la synthèse de nouvelles molécules. En effet, ne vaut-il pas mieux reformuler des molécules actives connues en leur donnant une « seconde vie » plutôt que d'essayer de mettre sur le marché, avec les difficultés législatives que l'on connaît, des molécules nouvelles ? De plus, une formule élaborée et, par là-même, efficace n'est-elle pas un garant de la protection du savoir-faire d'une entreprise ? Dans tous les cas cités et dans bien d'autres, les molécules tensioactives sont des outils indispensables au formateur. Très souvent, c'est par elles et avec elles que des solutions élégantes sont trouvées. Compte tenu des enjeux économiques et des progrès scientifiques, on peut penser que la maîtrise de certains marchés repose sur les capacités d'une entreprise à formuler ses produits. Depuis une vingtaine d'années, la formulation bénéficie beaucoup d'un développement tant industriel que fondamental rapide. Une collaboration exemplaire entre les domaines industriels et fondamentaux reste cependant une des clés de ce développement.

Dans les deux dernières décennies, l'étude fondamentale des molécules amphiphiles a donné lieu à une mobilisation exceptionnelle d'équipes de scientifiques couvrant un domaine étendu de la chimie de synthèse à la physique théorique. On a assisté à un développement rapide de la compréhension des propriétés physico-chimiques de ces systèmes. De nouvelles molécules ont été synthétisées (tensioactifs fluorés, sucroesters, polysavons...), de nouvelles phases ont été décrites (phases microémulsions, phases lamellaires diluées, phases éponges, phases de micelles vermiculaires...), de nouvelles techniques ont été utilisées pour étudier ces phases et de nouveaux modèles théoriques développés.

Ce mouvement fondamental est un exemple, trop rare, de collaboration entre l'industrie et la recherche. Sous l'impulsion, dans les années 70, de l'industrie pétrolière qui avait en vue principalement la

récupération assistée du pétrole, des équipes de recherche aux spécialités complémentaires se sont regroupées et ont abordé le problème de la stabilité et de la structure des microémulsions. Ce mouvement a été particulièrement réussi en France et a permis de forger une communauté forte et structurée qui subsiste encore. Essentiellement axé sur la problématique posée par les microémulsions, l'intérêt scientifique de cette communauté s'est ensuite diversifié et généralisé à l'ensemble des propriétés des molécules tensioactives. L'un des acquis essentiels de ces travaux a été de montrer qu'une partie importante des propriétés de ces systèmes pouvait être décrite de façon relativement universelle par une compétition entre l'élasticité des films d'amphiphiles et l'entropie. Il faut ajouter une meilleure compréhension des interactions entre ces interfaces pour avoir une vision générale des phénomènes régissant la structure et la stabilité de ces phases. D'un point de vue microscopique, les propriétés élastiques des films amphiphiles peuvent être décrites à partir de la structure des molécules qui les constituent. Il est donc possible, en partant de la structure de la molécule, de remonter avec une relative fiabilité aux propriétés des phases de tensioactif. Si l'étude des structures qui résultent d'un équilibre thermodynamique de mélanges eau, huile et tensioactifs a permis de mieux comprendre les aspects fondamentaux régissant leurs propriétés, l'importance industrielle des émulsions a aussi suscité un intérêt fondamental pour ces systèmes métastables. Bien que plus récent, l'intérêt que leur a porté la communauté scientifique a permis de progresser rapidement dans la compréhension des processus mis en jeu dans l'émulsification, la stabilité colloïdale ou le vieillissement des émulsions. Il reste encore, dans ce domaine, des progrès à faire avant d'arriver à une description unifiée, en particulier des phénomènes de coalescence.

L'évolution naturelle des sujets de recherche fondamentale permet actuellement de définir deux directions principales pour le futur proche. Au niveau des études structurales et thermodynamiques, un intérêt grandissant se porte sur les systèmes mixtes. Dans ces milieux plus complexes, on ajoute à des mélanges eau-huile-tensioactifs des polymères ou des particules colloïdales. La compétition entre les structures formées par les molécules tensioactives, l'eau et l'huile et des particules supramoléculaires donne des propriétés intéressantes. L'augmentation importante de la viscosité obtenue dans les mélanges tensioactifs polymères en est un exemple bien connu. Ces systèmes présentent eux aussi un intérêt industriel car de nombreuses formulations mettent en jeu ce type de complexité. Une autre évolution voit se développer un intérêt pour les structures hors d'équilibre. Les relations entre microstructures et propriétés rhéologiques sont, dans une large mesure, mal comprises. Du fait des progrès réalisés dans la compréhension des structures à l'équilibre, on voit apparaître des techniques permettant d'analyser les structures de fluides en mouvement. La rhéophysique permet actuellement de donner un cadre microscopique aux analyses rhéologiques et l'on voit déjà émerger des résultats prometteurs.

Indépendamment des efforts théoriques, ces résultats ont été établis en développant des méthodes expérimentales d'analyse qui ont permis d'explorer les structures microscopiques de systèmes organisés localement ainsi que leurs propriétés thermodynamiques. Qu'il s'agisse de méthodes basées sur l'interaction rayonnement/matière ou sur l'étude des propriétés de transport, il a fallu développer des méthodologies nouvelles et performantes qui sont maintenant disponibles. L'ensemble des travaux fondamentaux a permis de jeter les bases des concepts qui, sans faire perdre à la formulation ce qu'elle a d'« artistique », permettent de réellement développer une théorie unifiée du comportement des tensioactifs en solution.

Nous sommes actuellement à la croisée des chemins, le développement des aspects fondamentaux allié aux enjeux économiques doit permettre d'avancer vite sur la voie de l'amélioration des connaissances en formulation. La France occupe une place privilégiée au niveau scientifique. En effet, elle bénéficie d'une recherche fondamentale dans ce domaine parmi les meilleures du monde. Cependant, si une partie des évolutions de la science fondamentale dans ce domaine a été intégrée dans certaines grandes entreprises, il n'en est pas de même pour les entreprises plus modestes qui, par ailleurs, participent en première ligne à la mise au point de produits innovants. Un meilleur accès aux connaissances et aux savoir-faire accumulés dans les laboratoires publics est indispensable si l'on veut voir les entreprises françaises bénéficier en premier lieu de la qualité de la recherche dans ce domaine.

Didier Roux

Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, Pessac

Science et technologie pour l'industrie chimique

Document* de l'Union des Industries Chimiques**

Science and technology for chemical industry

The Innovation-Research Commission of the French Union of Chemical Industries has worked on the adequation between the needs and the scientific surroundings of these industries.

This work has led to a publication, one part of which is an introducing paper, the other part being made of four documents in which are developed the subject described in the introducing paper.

The last one may be found below. It underlines the key research fields for industrial developments, and makes some suggestions to public research laboratories.

Relations, recherche, industrie.

Basic research, chemical industry

L'aptitude de l'industrie chimique à assurer son développement et à garantir son indépendance est conditionnée par le maintien de capacités scientifiques et techniques au meilleur niveau. Plus que beaucoup d'autres secteurs industriels, la chimie est en prise directe avec la recherche fondamentale : la

mise au point de ses produits et de ses procédés nécessite fréquemment l'exploration de zones encore laissées dans l'ombre par la science, la formation de ses chercheurs, identique à celle des scientifiques opérant dans la recherche publique, favorisant les échanges.

L'industrie chimique est ainsi particulièrement soucieuse de la qualité de l'environnement scientifique que lui assurent la recherche publique et les organismes de formation. La commission "Innovation-Recherche" de l'UIC s'est donc interrogée sur l'adéquation entre les besoins industriels et cet environnement scientifique.

Le présent document résulte de ce travail de réflexion. Il dresse un inventaire des domaines scientifiques et techniques qui concernent l'industrie chimique, en identifiant ceux qui sont les points clés du développement. Il propose des adaptations pour mieux prendre en compte ces besoins et favoriser les retombées pratiques des acquis scientifiques de nos laboratoires publics. Le document exprime, également, des recommandations au sujet des formations de chercheurs industriels dans

certaines disciplines.

La position discrète de l'industrie chimique, en amont des autres industries, ne lui permet pas d'avoir l'image que devraient lui conférer son importance économique et son rôle moteur dans le développement des autres activités industrielles. Sa nature d'industrie de haute technologie, en France, lui est souvent contestée, alors que sa recherche, souvent proche du niveau fondamental, conditionne toutes ses activités.

Nous avons pris soin, dans la première et la deuxième partie, d'éclairer le lecteur sur l'insertion de l'industrie chimique dans l'économie française et sur l'importance de son effort de recherche qui est un des tout premiers.

Les défis que l'industrie chimique doit relever pour rester compétitive et progresser ne sont pas non plus toujours clairement perçus. Nous y consacrons la troisième partie.

Les grandes lignes des appuis scientifiques nécessaires au développement de l'industrie chimique sont traités dans la quatrième partie, certains thèmes faisant l'objet d'un approfondissement dans des documents annexes.

Des propositions d'ordre général, concernant la recherche publique, sont avancées dans la cinquième partie.

* Ce document a été élaboré à l'initiative et sous la direction de la commission "Innovation-Recherche" de l'Union des Industries Chimiques, dont la composition est la suivante : M. Avenas, président (Elf Atochem), Mme Baumeige (Rhône-Poulenc SA), M. Blanc J.-H., ex-président (Elf Atochem), M. Brancq (Seppic), M. Brocart (SNPE), M. Buendia (Roussel-Uclaf), M. Cau (SNPE), M. Castro (Sanofi Chimie), M. Chalvidan (BP Chemicals), M. Jarry (Orsan), M. Job (Pechiney), M. Lauilhe (DRT), M. Mangin (BP Chemicals), M. Mattioda (Hoechst France), M. Milleliri (BP Chemical), M. Minoux (Mission scientifique et technique), M. Parenteau (UIC), M. Potin (UIC), M. Schapira (CFPI), M. Sicard (Roquette Frères), M. Strini (Rhône-Poulenc SA), M. Wiedemann (SNPE).

** Union des Industries Chimiques, 14, rue de la République, 92909 Paris-La-Défense. Tél. : (1) 46.53.11.00. Fax : (1) 46.53.11.04.

Quatre thèmes font l'objet d'un document annexe particulier :

- Catalyse.
- Formulation.
- Génie des procédés.
- Interface chimie-biotechnologies.

Chacun d'eux représente le travail de réflexion d'un groupe de spécialistes industriels, assistés de scientifiques de la recherche publique qui ont témoigné de la potentialité des connaissances dans leur domaine et que nous tenons à remercier pour leur collaboration. Une meilleure valorisation de ces acquis scientifiques a été le souci essentiel des groupes de travail.

Trois thèmes n'ont pas été traités par un groupe de travail spécialisé, il s'agit de "analytique", "synthèse organique ou minérale" et "polymères". Ils sont abordés, sous forme de résumés, dans la quatrième partie de ce document. Ce n'est pas, bien entendu, une marque de moindre intérêt de la part de notre industrie, l'analytique étant un outil essentiel, la synthèse étant le cœur de son activité et les polymères générant un chiffre d'affaires considérable et en rapide croissance.

Pour l'analytique, les questions essentielles sont plus faciles à cerner. "Synthèse organique et minérale" et "polymères" sont en partie traités, respectivement, dans "catalyse" et "interface chimie-biotechnologies" et dans "catalyse" et "génie des procédés".

L'Union des Industries Chimiques espère que ce document pourra contribuer à une perception plus exacte de l'industrie chimique et à une meilleure adéquation du gisement de connaissances que représente la recherche publique, avec les besoins de cette industrie.

I - La position de la chimie dans l'économie

1. Le premier des secteurs où l'Europe conserve encore une position dominante (figure 1)

2. L'industrie chimique française en 1994

Une des toutes premières industries chimiques du monde

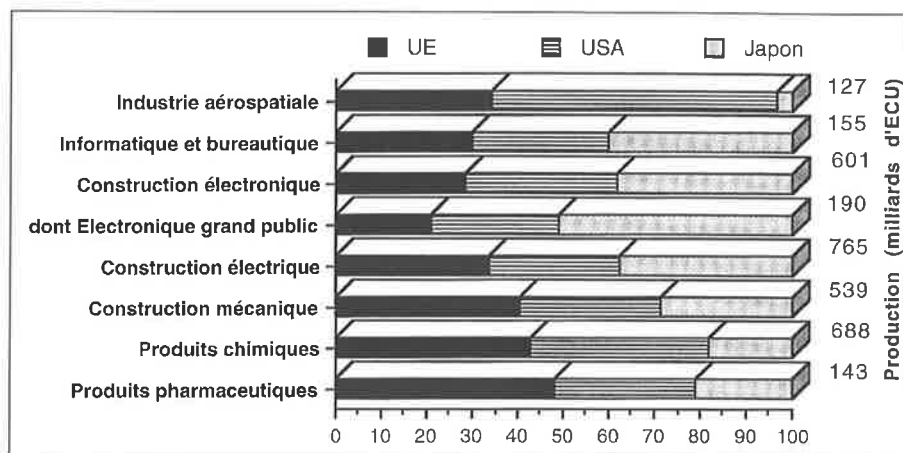


Figure 1 - Parts de marchés à l'exportation, des hautes technologies, entre Union Européenne, États-Unis, Japon montrant la position encore privilégiée de la chimie (année 1992). Source : Eurostat/Panorama 94.

Au quatrième rang après celle des États-Unis, du Japon et de l'Allemagne.

Avec 43 % de ses ventes réalisées hors du territoire national, elle place la France au troisième rang des pays exportateurs, après l'Allemagne et les États-Unis.

Un rôle capital dans l'économie française

Deuxième secteur industriel par l'importance de son chiffre d'affaires, l'industrie chimique (données 1993) :

- emploie 9 % de la main d'œuvre travaillant dans toute l'industrie,
- représente 15 % de la valeur ajoutée de l'industrie nationale,
- effectue 18 % de l'ensemble des investissements industriels,
- effectue 17,9 % de l'ensemble des recherches de l'industrie française (1992).

Une contribution déterminante au développement des autres secteurs de l'économie

En amont, l'industrie chimique est liée aux secteurs fournisseurs de matières premières, notamment les produits pétroliers, le gaz naturel, l'électricité, les produits agricoles etc., aux autres industries et aux services.

En 1993, la chimie a ainsi acheté (taxes comprises et en milliards de francs) pour (source : Insee/UIC) :

Produits énergétiques	26,6
Équipements, fournitures, construction	83,9
Produits agricoles	11,5
Transport	15,1
Produits divers	30,4
Services divers	51,3

En aval, ses produits contribuent à l'activité de l'ensemble des secteurs industriels et interviennent dans les

domaines aussi divers que l'alimentation, l'habitat, la santé, l'hygiène, les transports, la culture, les sports, les loisirs, la communication et bien d'autres encore.

En 1993, les ventes (hors taxes et hors marges) de produits chimiques en France, fabriqués sur le territoire ou importés, se sont réparties entre :

- la consommation des ménages : 106 milliards de francs,
 - l'agriculture, les industries, les services : 146 milliards de francs dont (source : Comptes de la Nation, 1993) :
- | | |
|--|------|
| Agriculture, industries agro-alimentaires..... | 32,2 |
| Automobile..... | 5,4 |
| Bâtiment, génie civil..... | 7,6 |
| Construction électrique et électronique..... | 3,1 |
| Métallurgie, construction mécanique..... | 10,3 |
| Textile, habillement..... | 5,3 |
| Transformation des matières plastiques..... | 27,7 |
| Autres industries..... | 16,9 |
| Services..... | 37,7 |

Taux de croissance

Depuis 1980, la production de l'industrie chimique se développe à un rythme

L'industrie chimique française en 1994

Chimie de base, parachimie, pharmacie (source UIC) :

- 1200 entreprises de plus de 20 salariés
- 255 000 salariés
- 404 milliards de francs de chiffre d'affaires

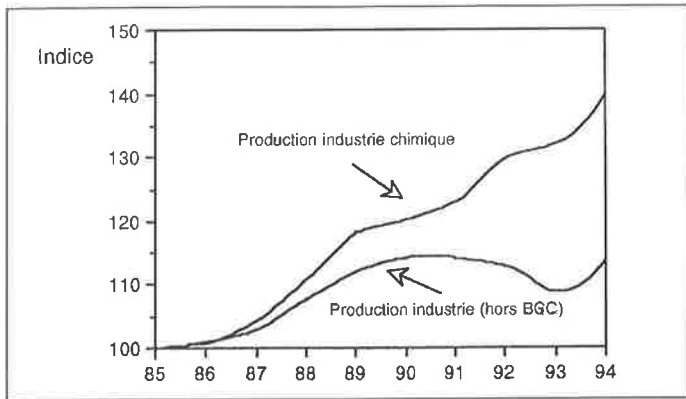


Figure 2 - Croissance de la production de l'industrie chimique et de l'ensemble de l'industrie, en volume, de 1985 à 1994, en France (base 100 en 1985). Source : UIC/Insee.

sensiblement supérieur à celui de l'ensemble de la production industrielle nationale (figure 2).

Le taux de croissance moyen annuel de la chimie française, après s'être longtemps situé dans la moyenne des taux de croissance des chimies de l'Europe de l'Ouest, est maintenant supérieur (figure 3).

Emploi

La baisse des effectifs de la chimie a été sensiblement moins importante (- 6,2 %) que celle de l'ensemble de l'industrie manufacturière (-19 %) entre 1985 et 1994.

Les effectifs de l'industrie chimiques

(source Insee) sont :

	1985	1994
Chimie	272 340	255 500
Ensemble de l'industrie	3 493 000	2 824 230

II - La chimie, un des secteurs dont la dépense en R&D est parmi les plus élevées

En 1992, date des données les plus récentes disponibles, avec 17 354 millions de francs, la dépense intérieure de recherche et développement en chimie et pharmacie représente 16,4 % de celle de l'ensemble des industries. Elle se situe au deuxième rang derrière les dépenses de R & D de l'industrie aérospatiale.

La dépense de recherche fondamentale, menée en interne, est de loin la plus importante de celle de toutes les autres industries (tableau I).

La recherche sous contrat, financée par l'industrie chimique, est l'une des plus élevée, la pharmacie se situant au deuxième rang et la chimie au troisième.

Par contre le financement de l'État reste à un niveau modéré qui ne représente, pour l'ensemble chimie et pharmacie, que 2,9 % des aides à la recherche industrielle (tableau II).

• Un effort de recherche maintenu pendant la crise

Alors que les investissements productifs ont été freinés pendant la crise, il n'en a pas été de même pour les investissements de recherche dont les résultats sont le plus souvent à moyen terme. Le graphique ci-joint (figure 4) montre l'évolution jusqu'en 92, date des statistiques les plus récentes. D'après les responsables de recherche, cette tendance s'est maintenue en 93 et 94. .

L'industrie chimique est tenue de maintenir un tel niveau de dépenses. La recherche est non seulement le moteur de son développement, mais également la garantie de sa survie sur le sol national.

Actuellement, la demande de produits chimiques en Asie reste supérieure à l'offre. Dans un futur proche, les projets en cours seront mis en service et l'Asie, qui est une zone de grande

Années	France	Allamagne (11 landers)	Grande-Bretagne	Italie	Europe Ouest	États-Unis	Japon
1986	100,6	99,3	101,7	101,8	110,5	103,5	103,2
1987	104,3	101,8	110,0	105,7	104,4	109,4	111,1
1988	110,8	107,6	116,0	112,5	110,7	115,9	120,4
1989	118,2	109,3	121,8	114,6	115,1	119,6	128,7
1990	120,1	112,2	120,9	116,7	116,9	122,2	134,4
1991	122,9	114,7	124,0	114,0	118,0	121,6	137,4
1992	129,8	115,9	126,6	116,3	121,0	125,4	140,0
1993	131,7	113,4	129,9	113,4	120,7	130,2	136,8
1994	139,9	120,7	137,9	117,3	128,9	135,5	142,9

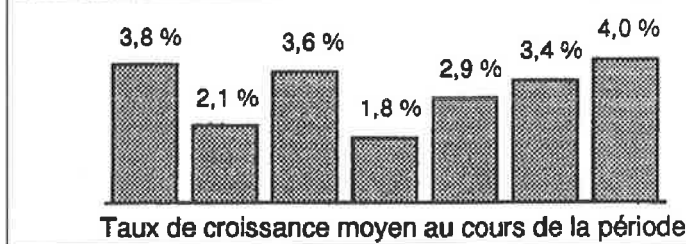


Figure 3 - Évolution comparée de la production en volume de l'industrie chimique dans les principaux pays industrialisés, de 1985 à 1994 (base 100 en 1985). Source : Cefic.

Tableau I - Dépense de recherche fondamentale (source : MESR, 1992).

	Dépense intérieure de R & D		Dépense intérieure de recherche fondamentale	
	(millions de francs)	(%)	(millions de francs)	(%)
Industrie aéronautique & spatiale	17 973	1,4	252	1,4
Instruments de précision	12 335	3,5	432	3,5
Industrie automobile	11 567	0,4	46	0,4
Équipements radio, télé & com	10 436	3,9	407	3,9
Industrie pharmaceutique*	10 019	13,4	1342	13,4
Industrie chimique*	7 335	8,5	623	8,5
Caoutchouc et plastiques	2 134	7,7	164	7,7

* selon la nouvelle nomenclature en vigueur depuis 1992, la fabrication des principes actifs a été transférée de la chimie à la pharmacie

Tableau II - Dépense de recherche sous-contrat (source MESR, 1992).

	Dépense extérieure		Financement direct de l'État	
	(MF)	(% budget total R&D)	(MF)	(% budget total R&D)
Ind. aérospatiale	8 020	30,8	10 010	38,5
Instr. précision	1 480	10,7	4 309	31,2
Ind. automobile	1 700	12,8	126	0,9
Eqts radio, télé, com.	1 848	15	1 941	15,8
Ind. pharm.	3 979	28,4	92	0,7
Ind. chimique	1 970	21	495	5,3

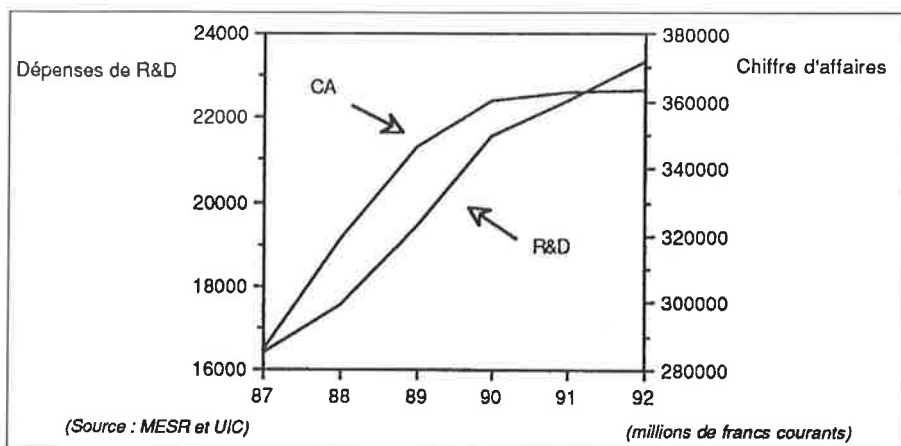


Figure 4 - L'évolution des dépenses de R & D par rapport au chiffre d'affaires entre 1987 et 1992 (source : MESR/UIC).

exportation pour les chimistes européens, sera elle-même exportatrice et viendra les concurrencer sur leurs propres marchés, avec des prix plus bas. L'industrie chimique doit donc jouer à fond la carte de l'innovation pour faire face à cette montée en puissance.

Entre pays développés, la compétition technologique est très forte et susceptible de conduire à des situations de maîtrise de marchés, à l'intérieur comme à l'extérieur. Des prises de contrôle récentes d'actifs français par des groupes étrangers montrent l'érosion de notre compétitivité dans certains domaines comme la catalyse ou les biotechnologies.

Les besoins de la société évoluent, de même que les exigences internationales en matière d'environnement. Pour y faire face, la recherche doit assurer l'adaptation permanente de l'outil industriel et commercial.

La recherche doit être, pour l'industrie chimique, un instrument essentiel de sa stratégie.

III - Les défis que l'industrie chimique doit relever

Avant de passer en revue les défis particuliers que l'industrie chimique doit relever, nous devons nous arrêter sur le défi global qui se pose à elle, celui du maintien de son niveau scientifique et technique.

Si l'on retient le critère de la balance commerciale, notre industrie a, manifestement, renforcé ses positions par rapport à la plupart des pays concurrents.

Par contre, si l'on regarde la situation et l'évolution de notre balance des

échanges techniques (brevets et licences de brevets, marques, dessins et modèles, savoir-faire et logiciels, frais d'étude, assistance technique) qui représente, en quelque sorte, la compétitivité de notre potentiel de création et, à terme, la compétitivité et l'indépendance de notre industrie, on ne peut que s'interroger.

Il y a, bien entendu, une certaine incertitude dans les chiffres communiqués par les entreprises, la part de ces échanges n'étant pas toujours facile à cerner. Les résultats varient de façon erratique et dépendent de la politique la plus généralement adoptée par les entreprises du pays : si celle-ci correspond plutôt à une diffusion restreinte de technologie, ce sera au détriment du solde des échanges.

Il n'en reste pas moins que les niveaux médiocres vis-à-vis de tous les pays industrialisés (hormis Italie et Japon) et l'orientation à la baisse, observée entre 1985 et 1993, ne peuvent pas être expliqués, seulement, par un manque de fiabilité des données ou par un changement de la politique des entreprises (tableau III et figure 5).

Tableau III - Taux de couverture (%) des échanges techniques avec les principaux pays industriels, en 1993 (chimie de base, parachimie, pharmacie) (source : INPI).

Allemagne	43,4
Belgique	38
États-Unis	37,7
Italie	4580
Japon	128,1
Pays Bas	17,2
Royaume Uni	25,9
Suisse	93,2

1. Une adaptation croissante des produits aux besoins

Des industries clientes

L'industrie chimique a développé ses recherches d'application pour faire face aux besoins de plus en plus précis et diversifiés des industries clientes, mais au détriment de la mise au point de molécules nouvelles.

La coopération plus fréquente et plus étroite avec ces industries est une source de progrès technologique mutuel.

Du client final

L'industrie doit résoudre le problème de la diversification et de la précision de la demande, tout en maîtrisant le prix du produit. La réponse apportée conduit à assurer l'adaptation du produit aux besoins, par le jeu de la formulation, à partir de matières de base de plus en plus standardisées.

Ceci a une conséquence fondamentale sur l'évolution de la recherche industrielle qui glisse de la recherche de création de nouvelles molécules vers la conception de nouveaux produits par le jeu de la formulation, des alliages ou des mélanges.

Aussi bien vis-à-vis de la clientèle industrielle que grand public, il se dégage une notion nouvelle et essentielle qui est

Tableau IV - Réduction des émissions dans l'air et dans l'eau avant 1990 (sources : Ministère de l'Environnement, CITEPA, UIC).

	Réduction toutes origines (%)	Réduction d'origine chimie (%)	Responsabilité actuelle de la chimie (%)
dans l'air (de 1980 à 1990)			
Dioxyde de soufre	64	68	8
Oxydes d'azote	10	49	3
Poussières	35	44	3
dans l'eau (de 1976 à 1990)			
Matières en suspension	39	47	22
Demande chimique en oxygène	41	59	14
Rejets toxiques	59	59	51

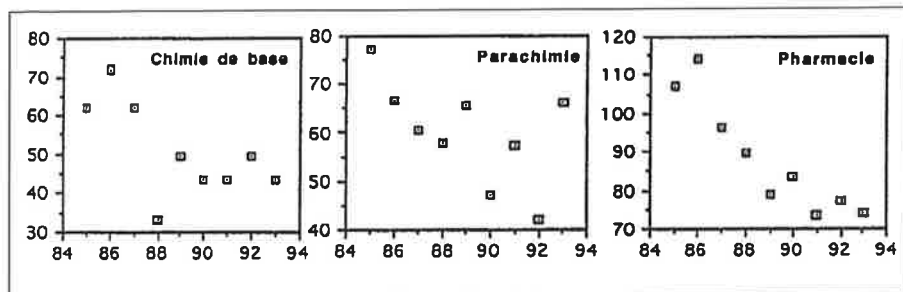


Figure 5 - Évolution du taux de couverture (%) des échanges techniques de la France (1985-1993). Source : INPI.

celle de la valeur d'usage, ce que l'on peut définir comme étant le surcoût accepté pour une fonction nouvelle ou une amélioration apportée par un produit.

2. Des procédés de plus en plus performants pour résister à des contraintes économiques toujours plus fortes

Les économies d'échelle

Les économies d'échelle sont un moyen essentiel pour la chimie lourde et pour une part de la chimie fine. Mais, dans bien des cas, ce moyen atteint sa limite :

- problèmes de sécurité posés par les installations de grande taille,
- procédé plus difficile à maîtriser et nécessitant une automatisation souvent trop complexe,
- répercussion économique, parfois jusqu'au niveau mondial, d'un incident de fonctionnement sur une très grosse unité.

La flexibilité des installations

C'est une voie qui peut être retenue dans certains cas, en chimie fine, pour minimiser les coûts d'investissement. Elle est surtout applicable en chimie de spécialités.

Influence des technologies

Le génie des procédés incluant la cinétique chimique, la catalyse et les moyens de mise en œuvre a un rôle primordial, non seulement dans l'amélioration de la productivité, mais également dans la qualité des produits, en minimisant les sous-produits. En ce sens, qualité et moindre impact des productions sur l'environnement sont liés.

3. Des réponses aux questions de sécurité et d'environnement qui conditionnent son avenir

C'est pour l'industrie chimique une question d'éthique et la condition de l'ac-

ceptation de son activité par la population. En 1990, les entreprises chimiques ont signé une charte - *l'engagement de progrès* - par laquelle elles s'engagent à conduire leurs activités de production et distribution avec le souci permanent d'améliorer la sécurité, la protection de la santé et de l'environnement. Elles s'engagent à y associer non seulement leur personnel, mais également leurs sous-traitants et leurs clients.

Cet engagement se traduit par des investissements lourds qui, par exemple en 1991, ont représenté 1,5 milliard de francs, soit 6,5 % de ses investissements, contre 2,8 % pour l'ensemble des industries françaises.

Les résultats des efforts accomplis antérieurement à cet engagement sont illustrés par le *tableau IV*.

Une obligation de sécurité

L'obligation à laquelle l'industriel doit répondre, ne s'arrête pas à la sécurité des installations de production. Elle concerne toutes les étapes de la vie du produit, ce qui englobe également, les stockages, le transport, l'utilisation, la destruction, ainsi que les effets toxicologiques et environnementaux de ce produit éventuellement répandu dans la nature.

Une conception des procédés et des produits nécessitant la connaissance des risques toxicologiques vis-à-vis des individus et des écosystèmes

Pour porter les efforts là où ils sont réellement nécessaires, implique la connaissance des risques toxicologiques et des impacts envi-

ronnementaux. Il est évident que ces connaissances sont, actuellement, très insuffisantes.

En toxicologie, le plus souvent, elles ne vont pas au-delà de la détermination des doses létales et nous manquons d'informations sur les risques réels en fonction des doses, des durées et des fréquences d'exposition. Les connaissances en écotoxicologie, sont encore plus fragmentaires.

Ces manques de connaissances sont préjudiciables pour l'industriel qui ne dispose pas des données suffisantes pour décider où et comment porter son effort pour concevoir des procédés et des produits dont l'impact environnemental sera minimal.

Ces manques de connaissances sont préjudiciables à la qualité des décisions prises par les responsables politiques qui sont conduits à légiférer d'après des prises de positions émotionnelles et non pas en fonction de données scientifiques.

Moindre consommation d'énergies non renouvelables et de matières premières.

Pour des raisons économiques, depuis le milieu des années 70, l'industrie chimique recherche la meilleure efficacité énergétique (*figure 6*). Avec la baisse du coût du pétrole, depuis 1989, d'autres actions sont devenues prioritaires, mais l'économie d'énergie reste un objectif à long terme.

La réduction de ses consommations de matières premières, ce qui revient à améliorer rendements et sélectivités, a toujours été un objectif poursuivi par l'industrie chimique.

Dans l'état actuel des connaissances, l'extension de l'utilisation de matières

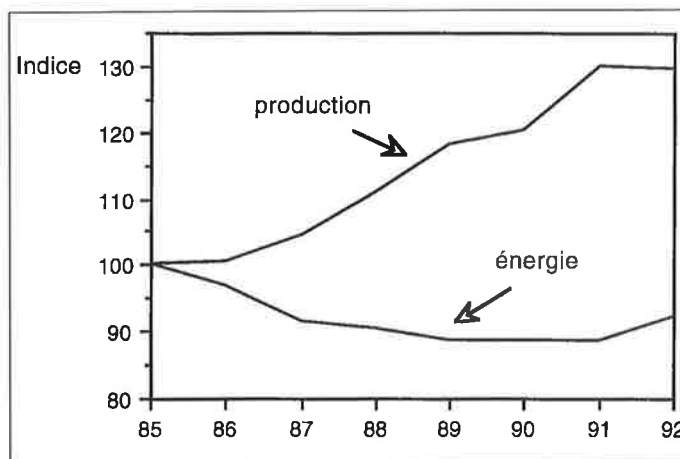


Figure 6 - Évolution du coût production et énergie (entre 1985 et 1992). Source : UIC.

premières renouvelables et d'énergies de substitution, n'est concevable qu'avec l'association de subventions. Mais, tout au moins pour certaines matières premières, les progrès dans l'adaptation des plantes et leur culture, peut faire évoluer la situation.

IV - Les domaines de recherche essentiels pour faire face à ces défis

Ce chapitre traite sept thèmes : analytique, synthèse organique et minérale, polymères, catalyse, formulation, génie des procédés, interface chimie-biotechnologie.

Les trois premiers n'ont pas fait l'objet d'un document séparé, les positions de la commission "Innovation-Recherche" sont consignées, dans ce chapitre, sous forme résumée.

Comme il est mentionné dans l'avant-propos, ce n'est pas une marque de moindre intérêt de la part de notre industrie, l'analytique étant un outil essentiel, la synthèse étant le cœur de son activité et les polymères générant un chiffre d'affaires considérable et en rapide croissance. Mais les questions principales sont plus faciles à cerner pour l'analytique et les thèmes synthèse et polymères sont, en partie, développés dans les autres thèmes.

Les quatre derniers thèmes ont été traités par un groupe de travail spécialisé et chacun a fait l'objet d'un document séparé. Le résumé et les idées forces dégagées par les groupes de travail sont consignés dans ce chapitre.

Nous avons regroupés, à la fin, les avis concernant deux questions communes à tous les thèmes : l'écotoxicologie, l'information.

1. Analytique

L'indispensable caractérisation et évaluation de nos produits repose sur des moyens analytiques performants. Les moyens analytiques classiques sont devenus d'un niveau de performance et de fiabilité remarquables, d'où, peut être, le relatif désintérêt de la recherche publique pour cette discipline.

Les besoins d'analyse en continu et *in situ*, dans des conditions particulières, devraient conduire à de nouveaux déve-

loppements de l'instrumentation, basés sur l'adaptation de moyens classiques aussi bien que de moyens alternatifs. Mais il s'agit là de problèmes que la recherche publique ne peut pas identifier seule et qui devraient faire l'objet de concertation avec les industriels.

De nombreux résultats, touchant aux problèmes d'environnement, pourraient être remis en question par une analyse approfondie des mécanismes mis en jeu, le problème étant d'identifier, dans l'environnement, les espèces chimiques sous leurs formes actives.

Le concept de chimie analytique doit donc être élargi et inclure aussi bien la conception de molécules utiles à l'analyse que le développement d'une nouvelle instrumentation et la mise en place de systèmes de simulation, afin d'étudier la dynamique moléculaire dans des conditions reproduisant les conditions naturelles.

On a constaté un affaiblissement de la recherche analytique, en France, peut-être lié à celui de l'industrie de l'instrumentation. Il convient de redynamiser ce secteur et on ne peut que se féliciter du soutien du département "Chimie" du CNRS à l'émergence de pôles de compétences tels qu'à Lille-Thiais, Lyon ou Bordeaux.

2. Synthèse organique et minérale

L'importance de la chimie de synthèse est évidente puisqu'elle se situe au cœur de l'activité de notre industrie. Ce domaine a pu être considéré par certains comme un ensemble achevé, peu susceptible de progrès.

Nous pensons qu'il n'en est rien et que, en particulier, les appuis de disciplines connexes, telles que la chimie théorique dont le potentiel est multiplié par l'informatique, la modélisation moléculaire, les biotechnologies qui peuvent atteindre des structures nouvelles et fournir de nouvelles molécules, la supramolécularité et la catalyse sous ses diverses formes, sont de nouveaux outils pour de nouveaux développements.

3. Polymères

Avant les années 30, la chimie macromoléculaire était un espace presque vierge. Mais l'enjeu économique et stratégique était tel que l'effort d'exploration qui a été entrepris et accentué par la

guerre de 39-45, a abouti à la découverte de l'essentiel des polymères actuellement connus dès le début des années 60.

La recherche en chimie macromoléculaire n'en est pas pour autant victime de son succès, bien que le pronostic de l'époque, selon lequel il n'y aurait plus de grands polymères nouveaux - il aurait été préférable de parler de monomères nouveaux - se soit, pour l'essentiel, vérifié.

Depuis cette époque pionnière et jusqu'à un terme qui reste lointain, les progrès représentant les enjeux majeurs pour l'industrie chimique sont et seront obtenus par des voies allant de la synthèse à l'application, à partir des éléments de base connus que sont les monomères. Essayons d'en dresser une liste.

- Organisation structurale des polymères, en particulier grâce à la catalyse.
- Assemblage de monomères différents par copolymérisations de natures variées.
- Connaissances des processus de polymérisation et polycondensation.
- Modifications chimiques des polymères.
- Alliages de polymères.
- Additifs et formulations permettant de pallier les défauts des polymères, d'en orienter la structure et même de créer une variété de matériaux à partir d'un polymère de base.
- Jeu de la transformation qui, non seulement crée des produits de plus en plus sophistiqués, mais permet également d'intervenir sur la morphologie et donc les propriétés des polymères.

L'application de tous ces apports scientifiques et techniques n'est possible qu'à la condition que soient associés la physique des polymères et le génie des procédés.

Cet ensemble de considérations concerne les polymères de grande diffusion et les polymères techniques qui, par leur volume de production et le chiffre d'affaires qu'ils génèrent, conditionnent l'existence d'une part majeure et sans cesse croissante de l'industrie chimique.

Parallèlement, se développe une chimie macromoléculaire répondant à des besoins particuliers et limités. Cette chimie donne naissance à des polymères nouveaux, souvent de nature chimique complexe, essentiels pour d'autres secteurs d'activité. C'est le cas, par exemple, des polymères pour l'électronique ou la chirurgie.

4. Catalyse

Pour l'industrie chimique, la catalyse est un moyen :

- d'accéder à de nouvelles structures,
- d'améliorer la productivité des installations, souvent au moindre coût,
- de diminuer les consommations de matières premières et d'énergie,
- de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant les sous-produits ou en traitant gaz, fumées et rejets divers.

L'industrie chimique fournit également, à ses industries clientes, des moyens de résoudre des problèmes de dépollution. C'est le cas, par exemple, de l'automobile ou du traitement des eaux.

D'une façon générale, la catalyse est, par excellence, la voie privilégiée d'accès à une chimie propre et performante.

La recherche publique

Les études mécanistiques effectuées à l'échelle moléculaire et les études portant sur la réaction catalysée sont le point fort de la recherche française en catalyse.

Par contre, beaucoup de chemin reste à parcourir pour assurer le passage des études de réactivité à l'application. La communication ne passe pas entre la recherche fondamentale en catalyse et le génie du réacteur qui devrait se situer en aval : catalyse et génie chimique doivent être couplés, y compris, d'ailleurs, dans l'industrie.

Autre couplage indispensable : catalyse et chimie du solide.

Dans le domaine des polymères, les chercheurs en catalyse et les polyméristes gravitent dans deux mondes qui s'ignorent, alors qu'il devrait y avoir des relations intimes entre chimie de coordination, synthèse organométallique, modélisation moléculaire et polymérisation.

Enfin, la catalyse est bien un domaine où l'exploration de voies nouvelles et la prise de risque peuvent être payantes. Le statut de nos chercheurs publics s'y prête et devrait les aider à privilégier la conception de nouveaux catalyseurs, plutôt que l'explication du fonctionnement de catalyseurs existants.

Recherche publique et industrie

Il y a là un problème d'organisation de la recherche publique, mais, il faut bien l'avouer, également une frilosité de l'industrie française qui n'a pas toujours la vue stratégique et à long terme que le

sujet impose. Les nombreuses restructurations qui ont été nécessaires pour remettre notre industrie à niveau, avec la dispersion des équipes qui en a résulté, n'y est sans doute pas étrangère.

L'industrie a besoin de recréer des équipes centrales de catalyse et qu'entre ces équipes et les chercheurs publics s'établisse un échange dynamique et permanent, avec définition claire des objectifs et des rôles de chacun.

Il faudrait que les échanges de chercheurs, à titres permanent ou temporaire, deviennent beaucoup plus fréquents qu'il ne le sont actuellement, malgré l'adaptation du statut des chercheurs publics.

L'enseignement

La catalyse est l'un des points faibles de l'enseignement de la chimie en France. Elle n'est pas enseignée avec l'approche globale, réunissant tous les aspects - mécanismes, réactivité, modélisation, génie chimique, applications - seul moyen de donner aux étudiants, une connaissance complète, claire et stratégique de la question. On retrouve dans la formation, la dichotomie observée en recherche entre génie chimique et chimie. Ceux qui ont été formés par la recherche en catalyse sont très spécialisés, souvent essentiellement théoriciens, alors que l'industrie recherche des candidats plus expérimentaux, un peu plus généralistes, aptes à interpréter, à concevoir et à réaliser dans un large domaine.

L'expérimentation devrait avoir une meilleure place dans la formation. Dans

Catalyse : idées forces

- Il paraît souhaitable que l'industrie chimique s'implique dans le développement de la production de catalyseurs.
- La part de la recherche exploratoire doit être accrue : exploration de voies nouvelles et prise de risque sont payants.
- Catalyse, chimie du solide et génie chimique doivent être liés.
- Les progrès impliquent le lien entre chimie de coordination, synthèse organométallique, polymérisation et modélisation moléculaire.
- La catalyse de traitement des effluents (post-traitements) doit être affichée comme axe de recherche prioritaire par le CNRS
- La catalyse est l'un des points faibles de l'enseignement de la chimie en France..

ce domaine, les nouveaux supports didactiques seraient de puissants moyens de formation, en offrant la possibilité de visualiser des phénomènes complexes ou de simuler des expériences impossibles à reproduire en travaux pratiques.

5. Formulation

La formulation intervient pratiquement chaque fois que l'on utilise des produits chimiques. Elle concerne donc non seulement la branche de la chimie que l'on appelle la chimie de spécialités ou parachimie, mais également un grand nombre d'autres industries non chimiques.

Une activité proche du marché

Les produits doivent répondre à des demandes de plus en plus diversifiées, ce qui conduit à un développement important de la chimie de spécialités qui représente maintenant un chiffre d'affaires aussi important que celui de la chimie de base.

Les technologies d'élaboration sont, en chimie de spécialités, à la taille des entreprises modestes, autant d'opportunités pour les PMI pour assurer leur développement.

La pression du marché vers des produits de plus en plus diversifiés et performants et les progrès dans la connaissance des phénomènes qui la régissent, font que le contenu scientifique de la formulation s'accroît. L'appui de la recherche fondamentale est donc nécessaire pour soutenir l'évolution de cette activité.

Recherche publique et industrie

La formulation est un carrefour de sciences et de techniques. L'approche transversale des problèmes, favorable à la créativité dans toutes les disciplines, est la démarche normale de la recherche en formulation.

La recherche publique française est de très bon niveau dans tous les disciplines scientifiques qui sous-tendent les divers types de formulations. Mais la transposition des résultats de ces recherches par l'homme de l'art, dans son travail quotidien, n'est guère possible. Entre la démarche sectorielle qui est actuellement celle de la recherche publique et la recherche appliquée, il y a nécessité d'une recherche intermédiaire, assurée par des organisations pluridisciplinaires, opérant sur des modèles plus globaux et tenant compte de l'interactivité des phénomènes unitaires.

Formulation : idées forces

- L'industrie chimique évolue d'une chimie de produits vers une chimie de fonctions d'usage :
 - Le poids économique des activités de formulation est, maintenant, proche de la moitié de celui de l'ensemble des activités de l'industrie chimique.
 - La formulation est une activité :
 - . proche du marché,
 - . à l'échelle des PMI,
 - . répartie dans toutes les industries.
- La formulation est un carrefour de sciences et de techniques, il convient de l'aborder avec une démarche de plus en plus scientifique.
- L'approche transversale des problèmes, favorable à la créativité dans toutes les disciplines, est la démarche normale en formulation.
- La formulation doit être enseignée en tant que telle, son enseignement doit s'appuyer sur des bases scientifiques larges.

Mais cette activité de recherche est proche de l'application, ce qui est un frein à la publication des résultats qui, souvent, ne peuvent pas contribuer à la carrière des chercheurs publics. Il y a là un problème de fond qui rejoint le problème général de la non-prise en compte, pour les carrières, des efforts consacrés au transfert de technologie.

Le potentiel de créativité de ce domaine est sous-estimé et même inconnu de beaucoup de chercheurs qui pourraient l'exploiter. La seule façon d'en assurer la promotion est de reconnaître la formulation en tant que telle, au même titre que les sciences de base.

L'industrie doit jouer son rôle dans cette promotion, en aidant à fédérer les actions d'équipes de disciplines différentes, grâce à la proposition de projets ciblés, de recherche précompétitive, conduits au sein de groupements de recherche.

L'enseignement

L'importance accrue des approches scientifiques pour la préparation de produits formulés répondant toujours mieux aux besoins, impose aux ingénieurs qui se destinent à ce type d'activité, une connaissance élargie des divers domaines chimiques et physico-chimiques qui régissent la formulation et les applications. L'enseignement dispensé dans les écoles de chimie peut

constituer cette base scientifique, le complément étant assuré sous la forme d'une spécialité de 3^e année ou d'un enseignement de troisième cycle.

6. Génie des procédés

Les conditions de l'activité de l'industrie chimique ont évolué et ont induit des orientations de fond, privilégiant :

- l'adaptation des produits par le jeu de la formulation, plutôt qu'une innovation portant sur la création de molécules nouvelles, et
- l'innovation de procédés pour diminuer les coûts, la consommation de matières premières et d'énergie, les effets sur l'environnement, tout en améliorant la sûreté.

L'industrie chimique, qui se développe dans la production de produits à haute valeur ajoutée, a besoin de procédés de formulation lui permettant de mieux maîtriser les propriétés de valeur d'usage. Le génie des milieux complexes est, par exemple, un domaine trop peu exploré.

Aujourd'hui, le marché exige que les produits et les procédés soient conçus pour satisfaire, sans défaillance et au moindre coût, les besoins du consommateur ultime. La traduction de ces besoins en termes techniques et le développement des procédés associés, est un axe d'action pour la recherche publique.

Dans le domaine des technologies industrielles, l'amélioration de technologies existantes et la création de nouvelles technologies doivent être menées de front, afin de répondre aux évolutions de l'industrie, mais, également, de restaurer une industrie d'équipements sinistrée, ce qui implique une association tripartite entre la recherche publique, l'industrie chimique et les PME actives dans ce type de production.

Le développement des bioindustries est, en partie, conditionné par les progrès de technologies spécifiques ; l'extrapolation des réactions, l'isolement et la purification des produits posent, en effet, des problèmes particuliers. La formation des ingénieurs qui se destinent à ce domaine, doit être plus spécifique.

Les systèmes de conduite avancée, mettant en jeu des capteurs originaux, de nouvelles architectures et systèmes informatiques, sont l'une des réponses

clés aux contraintes que les procédés doivent respecter.

Il n'est guère pensable que nous puissions combler notre retard dans le domaine des grands logiciels de calculs et de simulation, mais nous avons des atouts du meilleur niveau pour développer des niches, à la condition d'assurer la coordination nécessaire entre les spécialités.

L'information par l'intermédiaire de banques de données doit être développée, en particulier en matière de données de base et constantes physiques, nécessairement couplée avec un développement de la métrologie, trop négligée dans notre pays.

Les défis posés par la protection de l'environnement sont des opportunités de progrès technique et de promotion de nos produits qui vont bien au-delà du simple respect des réglementations.

Bien entendu cela passe, en amont, par la conception de procédés très sélectifs et peu consommateurs d'énergie. Mais en aval, il faut agir sur le contrôle et le traitement des émissions atmosphériques, le traitement des eaux et des effluents liquides, la rémediation des sols pollués, le recyclage et la valorisation des déchets.

Génie des procédés : idées forces

- Développer un génie catalytique, incluant tous les aspects, y compris la conception du réacteur.
- Étendre le génie chimique :
 - à la formulation,
 - à la finition des produits sous les différentes formes physiques,
 - aux biotechnologies.
- Développer des méthodes de mesure de grandeurs physiques et établir des banques de données de références.
- Assurer une information sur les conséquences potentielles des percées scientifiques.

7. Interface chimie-biotechnologie

Les premiers résultats de recherche fondamentale, apparus au début des années 70, ont suscité de grandes espérances de développement qui n'ont pas été suivies de réalisations industrielles du même niveau et une certaine désillusion s'en est suivie. A l'époque, les progrès scientifiques à accomplir étaient trop importants.

Depuis le début des années 80, les connaissances ont beaucoup progressé et l'on sait maintenant où porter les efforts de recherche pour atteindre les objectifs qui permettront aux chimistes de trouver, dans les biotechnologies, les outils efficaces, souples et souvent irremplaçables qui leur sont nécessaires.

Dans le domaine des bioconversions, la biologie moléculaire va, par exemple, permettre la découverte plus rapide d'enzymes adaptées et d'en améliorer la sélectivité ou la résistance aux facteurs de dénaturation. Encore faudrait-il que les spécialistes collaborent avec leurs collègues opérant dans des spécialités plus proches de l'application.

Le développement de la biologie moléculaire ne doit pas exclure la microbiologie qui est incontournable et qui, il est toujours bon de le rappeler, assure le développement des industries biotechnologiques au Japon ou en Corée, par exemple.

La recherche publique est notoirement insuffisante dans ce domaine et il est temps de réhabiliter une microbiologie française, tombée en désuétude au profit de disciplines plus avant-gardistes. Ce n'est pas aux laboratoires publics que revient de faire du criblage, les laboratoires industriels sont mieux outillés pour ça. Par contre, il revient à la recherche publique d'assurer le maintien de la biodiversité, de faire progresser la connaissance en physiologie microbienne, en maîtrise de la dynamique des populations et de perfectionner les méthodes de criblage.

Le biomimétisme est un axe de recherche fondamentale en catalyse, dont les retombées commencent à apparaître et peuvent être très importantes. C'est, pour l'industriel, l'espoir d'associer l'efficacité de la biocatalyse avec la largeur du spectre d'activités de la catalyse chimique.

Il est difficile, pour l'instant, de prévoir l'émergence de biopolymères susceptibles de concurrencer les polymères traditionnels. Par contre, des applications spécifiques pourraient être trouvées, à la condition que l'on développe une recherche, actuellement inexistante, sur la fonctionnalité des biopolymères.

Les matières premières agricoles sont déjà des bases de production très diversifiées, l'amidonnerie en est un exemple. La surochimie et la lipochimie peuvent offrir d'autres opportunités. Mais l'adap-

Interface chimie - biotechnologie : idées forces

Actions de recherche

Bioconversion

- Élargissement du champ d'activité des enzymes.

- Identification et sélection des microorganismes.

- Mise en place du procédé.

Microbiologie

- Physiologie microbienne.

- Dynamique des populations.

- Accessibilité des produits par les microorganismes.

Catalyse biomimétique

- Étude des sites actifs.

- Création de modèles simplifiés.

- Études d'application des modèles déjà existants.

Agroressources

- Les plantes : nouvelles sources de production.

Propositions d'organisation des structures de recherche

- Focalisation des actions pluridisciplinaires sur des projets précis.

- Nécessité d'élargir les actions de recherche au niveau européen.

- Maintien de la biodiversité par le renforcement et la coordination des souchothèques existantes (point fort du Japon et première démarche des pays émergents).

tation des plantes par mutagénèse dirigée devrait multiplier les applications des agroressources.

La production industrielle est concernée par les biotechnologies, mais également tous les aspects environnementaux des procédés et des produits : le traitement des effluents aussi bien en chimie minérale qu'organique, la réhabilitation des sols, l'analyse des polluants ou l'écotoxicologie.

8. Écotoxicologie

Le fait de minimiser l'impact environnemental des procédés et des produits, traiter les eaux, réhabiliter les sols, recycler les déchets conduit à se

poser deux questions de base :

- Sur quoi porter l'effort en priorité, étant donné que l'on ne pourra jamais tout faire, simultanément ?

- Jusqu'à quel niveau porter cet effort, étant donné qu'il y a toujours un seuil au-dessous duquel parler de pollution n'a plus de signification ?

L'industrie chimique doit donc disposer de systèmes qui lui permettent de mesurer les effets environnementaux. Elle a entrepris un travail considérable d'évaluation des consommations d'énergie, des consommations de matières premières, des rejets divers. Ce travail aboutit à l'élaboration des écobilans, mais ces écobilans ne peuvent être des outils de décision que s'il sont complétés par les données écotoxicologiques.

L'absence de ces données scientifiques ne permet pas à l'industrie de savoir où et jusqu'où porter son effort. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, cette absence laisse, également, la porte ouverte à toutes les dérives réglementaires, particulièrement dangereuses pour l'avenir de notre industrie.

L'objectif est d'évaluer la toxicologie dans les conditions des milieux naturels. Mais il faut, au préalable, disposer de l'outil analytique permettant la mesure des traces et l'identification de la nature chimique sous laquelle se trouvent ces traces, pour en apprécier la biodisponibilité.

Le champ est immense, l'acquisition des résultats forcément lente, les conséquences dépassent le cadre national. Un tel domaine de recherche relève de la coopération européenne.

Mais notre industrie ne peut pas attendre et doit avoir accès aux résultats déjà acquis et aux conclusions qui peuvent en être dégagées. Il est nécessaire qu'en ce qui concerne les produits les plus sensibles, le point des connaissances soit fait et qu'il en soit tiré les conséquences par des instances scientifiques indépendantes.

On recommande un développement de l'écotoxicologie et de son enseignement.

9. Information

Nous ne pouvons pas terminer ce chapitre sans aborder la question de l'information qui touche à tous les domaines scientifiques et techniques et pour laquelle notre pays accuse un retard certain.

L'industrie chimique n'a pas toujours une vision claire et à long terme de certaines évolutions technologiques capitales, par exemple la supraconductivité ou, plus près de nous, les progrès fabuleux des technologies informatiques et leurs retombées dans le domaine du contrôle des procédés, la chimie supramoléculaire et ses applications en catalyse ou autres domaines. Comment favoriser au mieux leur émergence et leur prise en compte avec, comme toujours, une meilleure association de l'industriel aux programmes de R & D lorsqu'ils ont dépassé, à tout le moins, le stade du laboratoire ?

Dans ces domaines de pointe, mais aussi dans les domaines traditionnels, l'informatisation généralisée de l'information interne et externe, avec la participation des laboratoires publics, est indispensable pour assurer la diffusion des connaissances et le croisement des compétences, ainsi qu'une veille technologique répondant aux besoins actuels, c'est-à-dire rapide, large et interdisciplinaire.

V - Relations avec la recherche publique

En chimie, l'activité industrielle met en jeu des processus qui associent des connaissances techniques et des connaissances scientifiques proches du niveau fondamental et, plus que beaucoup d'autres industries, le développement de l'industrie chimique est conditionné par l'appui que peut lui apporter la recherche publique.

La France a su développer une recherche fondamentale dont la qualité est reconnue dans la plupart des disciplines, mais l'aide que cette recherche peut apporter à l'industrie dépend de son organisation et de la qualité des échanges entre les mondes académique et industriel.

Les laboratoires des grandes entreprises et les laboratoires publics ont une longue expérience du travail en commun, cette collaboration étant facilitée par une similitude d'activité et de culture. On peut cependant s'interroger sur l'adaptation des moyens dont ils disposent pour cette coopération. Les thèses sont difficilement à la portée des PME et ne correspondent pas toujours aux sujets à traiter par les grandes entreprises, la consultance est freinée par les lourdeurs administratives ; quant aux

échanges avec les PME, ils sont freinés par le manque de moyens humains de ces entreprises pour intégrer les connaissances scientifiques et technologiques.

Si les relations ponctuelles sont malgré tout satisfaisantes, tout au moins pour les grandes entreprises, on ne peut pas dire que la concertation soit suffisante pour définir des objectifs plus larges.

Devant la complexité croissante des problèmes scientifiques ainsi que des besoins des entreprises, la dimension stratégique de certaines compétences devrait être mieux connue des acteurs publics et ceux-ci devraient mettre à profit cette connaissance pour infléchir effectivement leurs propres orientations de recherche.

Le comité de relations industrielles du CNRS (Crin) a été créé, en 1973, avec cet objectif, mais les clubs qui le composent ont rarement ce rôle d'orientation stratégique. Ce sont en réalité, le plus souvent, de simples lieux d'échange d'informations, utiles pour la connaissance de l'activité des partenaires sur les thèmes concernés, mais sans réelle influence sur les orientations des organismes publics.

Cette insuffisance de concertation n'est pas sans relation avec les faiblesses du système académique pour aborder l'aspect technologique de la recherche. Il s'agit là d'un problème culturel, spécifique à notre pays, alors qu'ailleurs, l'absence de frontière entre recherche fondamentale et technologique assure la transition naturelle entre la conceptualisation et l'application.

Ce manque d'articulation entre la recherche fondamentale et les activités industrielles rend difficiles les transferts de technologies, notamment vers les PME, et a conduit parfois au déclin de certains secteurs de l'industrie. C'est également l'une des causes de la valorisation insuffisante des compétences de nos scientifiques ; une autre étant, il est toujours bon de le rappeler, le coût des développements qui, partant de 1 au laboratoire, passe à 10 à l'échelle pilote et à 100 au niveau de l'unité de production !

L'industrie a besoin de s'appuyer sur un certain nombre de domaines qui relèvent d'une recherche finalisée et le plus souvent pluridisciplinaire, tels que la microbiologie, l'écotoxicologie, le génie des procédés et les nombreuses technologies se rapportant aux matériels de

production ou de transformation. Des activités industrielles comme la catalyse ou la formulation tireraient mieux parti des acquis scientifiques fondamentaux s'il existait une recherche de base, pluridisciplinaire, le contact entre diverses disciplines ouvrant de nouveaux champs d'investigation.

Les inconvénients de cette situation ne sont pas à sens unique et l'absence d'une culture technique, suffisante et reconnue comme acquis scientifique, ne permet pas aux chercheurs publics de faire remonter de l'activité industrielle toutes les idées nouvelles qui s'y trouvent en germe. Il est certain qu'une recherche publique trop orientée vers l'application finirait par se dessécher, mais une relation équilibrée entre recherche académique et appliquée serait, au contraire, une assurance de renouvellement des thèmes.

La situation actuelle peut évoluer par les échanges de chercheurs entre entreprises et laboratoires publics ainsi que par une concertation sur des questions stratégiques.

La cohabitation de chercheurs universitaires et industriels au sein de mêmes équipes serait le meilleur moyen de faire évoluer les idées dans les deux mondes. Malgré l'accord mutuel sur le principe, les expériences restent marginales et leur nombre, depuis quelques années, est même en décroissance. Des analyses pertinentes ont été faites sur ce sujet et nous rappellerons seulement qu'il s'agit, pour beaucoup, d'un problème de volonté des intéressés et de leur hiérarchie, dû à une prise en compte insuffisante de cette mobilité dans la gestion des carrières.

La situation peut également évoluer par le développement d'un dialogue à caractère et à niveau stratégiques, impliquant d'un côté des responsables de recherche industrielle assistés de collaborateurs spécialistes, de l'autre des directeurs d'unités de recherche et des directeurs scientifiques d'axes de recherche ou de départements.

Mais avant d'être en mesure de proposer un tel dialogue, l'industrie chimique se doit de dresser un inventaire de ses besoins en appuis scientifiques et technologiques. C'est l'objectif poursuivi par la commission "Innovation - Recherche" de l'UIC et qui est, en partie, concrétisé par les documents par thèmes, résumés dans le chapitre précédent.

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⁻, SO₃⁻², NH₃⁺...

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 - NH₂ et - COOH s'ionisent en solution aqueuse pour former :
- un cation en milieu acide : - NH₃⁺,

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.

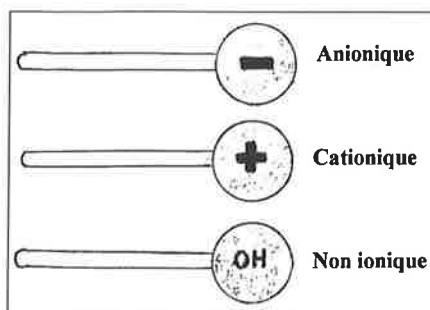


Figure 1 - Agents de surface en solution dans l'eau.

– un anion en milieu alcalin : - COO⁻.

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 cm² et pour un déplacement d'une longueur L, le travail à fournir est :

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

γ 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 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 :

- γ_e : tension superficielle eau/air,
- γ_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 γ_e décroît et devient proche de la tension superficielle de l'huile γ_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 micro-sphères dispersées

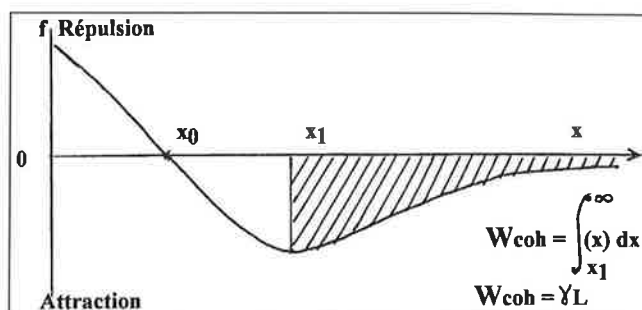


Figure 2 - Force de cohésion ou tension superficielle.

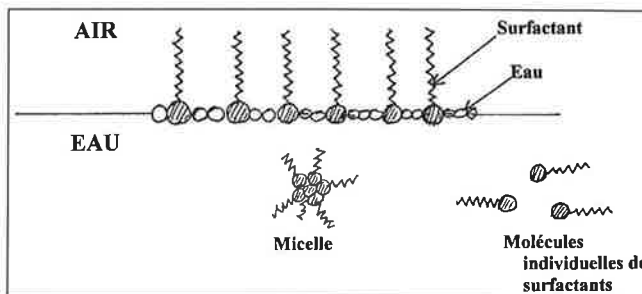


Figure 3 - La couche monomoléculaire de tensio-actifs à la surface de l'eau est en équilibre avec les molécules en solution.

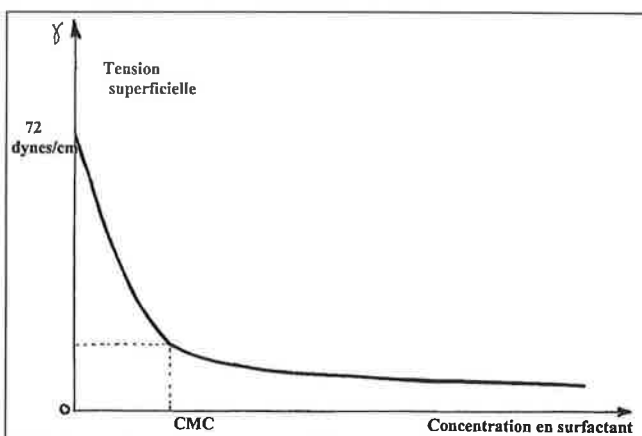


Figure 4 - Concentration critique micellaire (CMC).

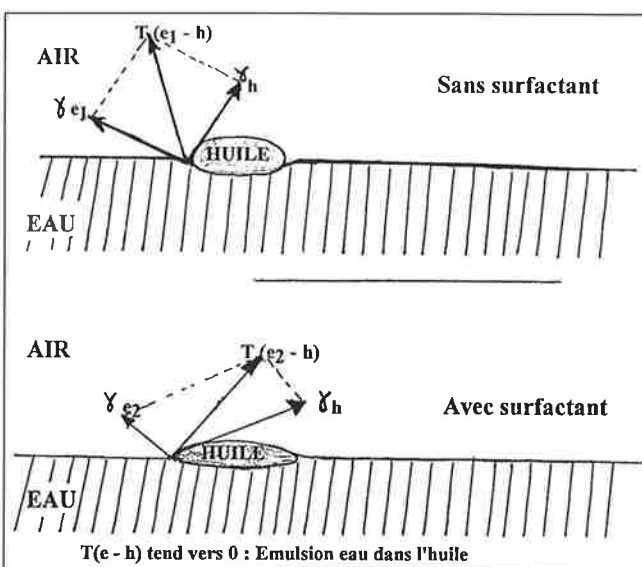


Figure 5 - Interface eau-huile.

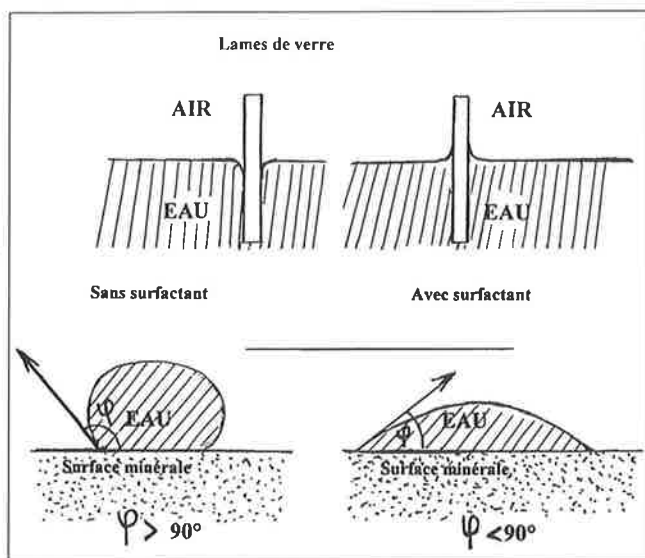


Figure 6 - Interface eau-solide : effet mouillant.

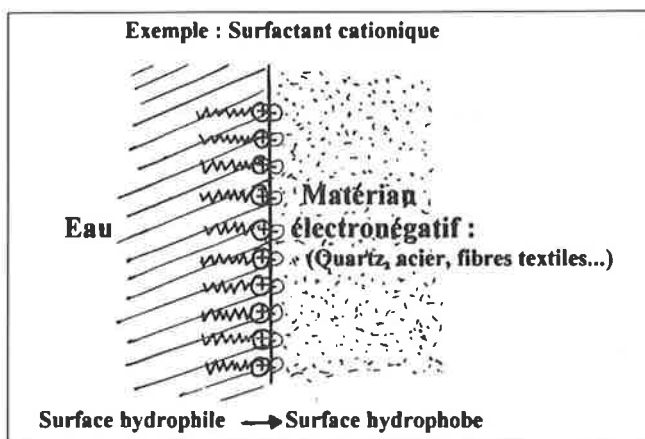


Figure 7 - Adsorption sur les surfaces. Exemple d'un surfactant cationique.

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 sa-lissures (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.

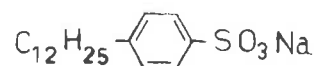
Les principaux types d'agents de surface

Anioniques

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

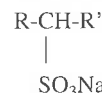
Sulfonates

- Alkylarène sulfonates obtenus par sulfonation des alkylarènes par SO₃ :



dodécylbenzène sulfonate

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

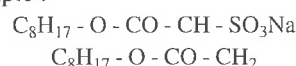


- Alphaoléfine sulfonates obtenus par sulfonation en continu par SO₃ des alphaoléfines



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

Exemple :

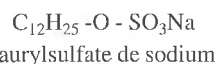


sulfosuccinate de di(éthyle hexyle)

Sulfates :

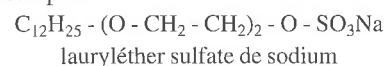
- Sulfates d'alcools gras : sulfatation des alcools gras par SO₃.

Exemple :



- Sulfates d'alcools gras éthoxylés ou éthersulfates obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur un alcool gras, puis sulfatation par SO₃.

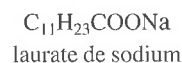
Exemple :



Carboxylates

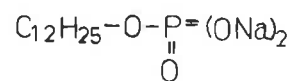
Carboxylates (savons) obtenus par saponification d'huiles et graisses natu-relles par un alcalin.

Exemple :



Phosphates et phosphonates.

Exemple :



laurylphosphate de sodium

Non ioniques

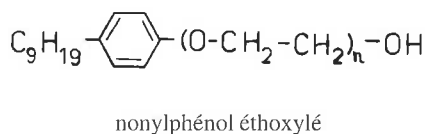
(Cf. l'article de BASF)

Dérivés éthoxylés

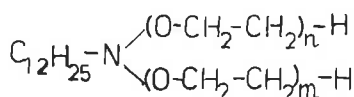
Ils sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydro-phobes comprenant 1 ou plusieurs hydrogène actif.

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 :

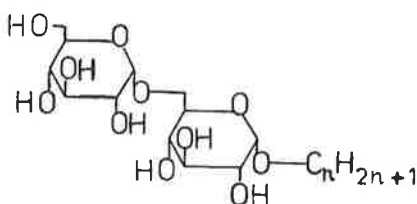


Esters de polyols

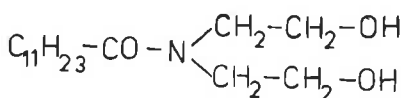
- esters de glycérol : monostéarate, distéarate,
- esters de sucre, de sorbitanne, de pentaérythrytol, etc.

Éther de polyols

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

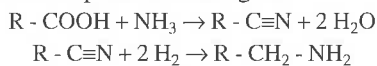


- Alcanolamides : exemple lauryldi-éthanolamide



Cationiques

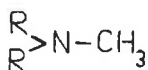
(Cf. l'article de F. Garcia et C. Parlant)
 Formule générale : $R - NH_3^+ X^-$
 obtenus à partir d'acides gras :



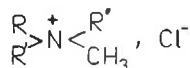
- Amines secondaires :



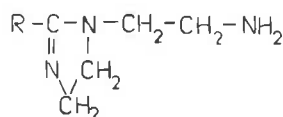
- Amines tertiaires :



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



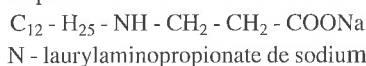
- Amidoamines :
 $R - CONH - CH_2 - CH_2 - NH_2$
- Imidazolines :



Amphotères

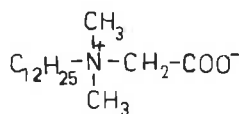
- Alkylaminoacides obtenus par condensation d'acide acrylique sur une amine primaire :

Exemple :



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

Exemple :



N - lauryldiméthylbétaine.
 - 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- α -peptides,
- alkylthiocarboxylates,
- alkylloxazolines,
- alkylisothionates,
- surfactants fluorés,
- diphényloxyde sulfonate,
- sels quaternaires de pyridinium,
- sels quaternaires d'imidazolium,
- naphthalène sulfonate,

Statistiques de production (monde 1994)¹

- 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 %
- ¹ 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 palmiste
- 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.

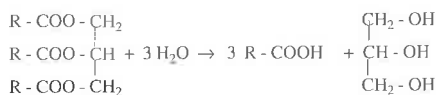
Huiles et graisses d'animaux marins :

- 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.

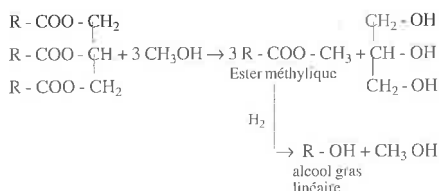
La fabrication des agents de surface à partir de ces corps gras passe dans la plupart des cas par des dérivés intermédiaires :

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 → SO₃, pour sulfonates et sulfates anioniques,

– NH₃, 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)¹

- 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.

¹ 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 C₁₂-C₁₅ éthoxylé) qui est la composition type en agent de surface.

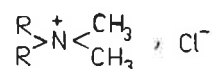
Les alkylbenzènes sulfonates ont détrôné le savon trop sensible aux sels de dureté de l'eau, les alcools gras éthoxylés renforcent l'action détergente vis-à-vis des fibres synthétiques (polyester en particulier) et permettent un nettoyage à

plus basse température.

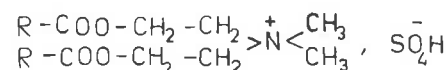
Les formulations liquides dites non structurées contiennent un pourcentage plus élevé en agent de surface que les formules structurées (contenant des builders). Le couple anionique-non ionique se retrouve aussi dans ces formules avec des variantes en ce qui concerne la nature de l'alcool gras et de son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

- *anioniques* : esterphosphates, alkylbenzène sulfonate,

- *amphotères* : alkylaminocarboxylates, alkyldiméthylbétaine.

– **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 C₁₀ C₁₂ 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 disperstants 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 sucroglycérines.

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 : shampooings, 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 shampooings, 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.

Dispersion 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 H₂S et CO₂.

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.

Phytosanitaires

(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 (CO₂ + H₂O) 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.

Émulsions : concepts de base et applications

Jérôme Bibette* professeur, Institut Universitaire de France

Emulsions : basic concepts and applications

Emulsions are widely used in various industrial domains such as cosmetics, paints, coating, food, road surfacing, lubricants, etc. We present the basic concepts that govern the phenomenology of these materials. We first introduce the possibility of producing controlled monodisperse emulsions that are suitable for further quantitative studies. We then introduce the basic criteria that control coalescence and the destruction of concentrated emulsions. The viscoelasticity of these materials is discussed and we particularly express how the elasticity is related to the droplet volume fraction. We finally present the possibility of making gels with adhesive droplets or the possibility of adhering droplets on substrate.

Émulsion, coalescence, tension superficielle, élasticité, adhésion.

Emulsion, coalescence, surface force, elasticity, adhesion.

Deux liquides non miscibles tels que l'huile et l'eau peuvent être néanmoins dispersés l'un dans l'autre en ajoutant un agent de surface (savon) et en cisailant le mélange. On obtient ainsi une émulsion qui est un système colloïdal métastable. Sous l'effet du cisaillement, l'un des deux fluides se disperse sous forme de gouttelettes, dont la taille varie selon les conditions entre 0,1 micron et quelques microns. Le système est qualifié de système colloïdal, en raison de l'existence d'une longueur caractéristique voisine du micron. Par ailleurs, le système ainsi créé est dit métastable, voire instable, car il ne correspond pas à un état thermodynamiquement stable. L'état le plus stable consisterait en la séparation macroscopique des deux fluides non miscibles. L'existence du milieu dispersé résulte du cisaillement et donc de l'apport d'une énergie extérieure. La durée de vie d'un tel système

hors équilibre est très variable (de quelques secondes à plusieurs années).

Une émulsion est souvent caractérisée par un aspect laiteux ou crémeux en référence à son aspect turbide et à ses propriétés viscoélastiques très caractéristiques. En augmentant la fraction volumique de gouttelettes dispersées au dessus de 60 %, une émulsion ressemble plus à une crème ou un gel, voire à une gomme, bien que conçue à partir de deux fluides tels que de l'eau et de l'huile. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux dont le toucher, les propriétés d'étalement et la composition peuvent être extrêmement variables et appréciés dans de nombreuses applications industrielles.

Les émulsions sont largement produites et utilisées dans l'industrie soit comme matériau à consommer, soit à appliquer sur des surfaces en tant que vecteurs d'agents non miscibles à l'eau. En effet, lorsque l'émulsion se retrouve en atmosphère libre, l'évaporation concentre les gouttelettes et permet de produire un dépôt sans utilisation de solvants organiques. On retrouve les émulsions en cosmétique (laits, crèmes), en cuisine (sauces, crèmes glacées), en galénique (pommades, crèmes), en peinture (peinture sans odeur). On retrouve aussi les émulsions dans l'industrie

routière (bitume en émulsion), dans le traitement phytosanitaire (pesticides), dans la détergence (adoucisseurs textiles), dans la sidérurgie et le laminage (lubrification), dans le bâtiment (mastics silicones) et dans la formation de dépôts divers (imprimerie, adhésifs et glaçage du papier).

Les émulsions posent sur le plan fondamental des questions relatives à leur préparation, leur destruction, leur durée de vie, leur propriétés d'écoulement et leur propriétés viscoélastiques. Les émulsions constituent un des systèmes métastables liquides les plus simples. De fait, ces systèmes offrent la possibilité de répondre à des questions fondamentales concernant l'origine de la métastabilité dans la matière molle. La possibilité pour la matière de s'arranger en édifices supramoléculaires métastables est à l'origine d'une diversité immense de matériaux et de textures, qui sont aussi à la base des édifices biologiques. Nous présentons dans ce qui suit une description simplifiée des concepts de base établis à ce jour et qui gouvernent les propriétés des émulsions. Nous décrirons la possibilité d'obtenir des systèmes modèles (émulsions monodisperses). Nous présenterons la notion de force de surface et son implication dans l'origine de la métastabilité. Puis, nous évoquerons quelques aspects de la coalescence qui entraîne la destruction

* Centre de Recherche Paul Pascal, Université Bordeaux I, av. A. Schweitzer, 33600 Pessac.
Tél. : 56.84.56.82. Fax : 56.84.56.00.
E.mail: bibette@hpresse.crrp.bordeaux.fr

de ces systèmes, généralement à l'état concentré. Ensuite, nous décrivons les propriétés viscoélastiques des systèmes concentrés et nous aborderons la possibilité, pour des gouttelettes, de coller soit sur elles mêmes soit sur un support macroscopique liquide ou solide.

Émulsions monodisperses

La physique des colloïdes a pu progresser grâce à la possibilité de préparer des systèmes colloïdaux modèles dit monodisperses, c'est-à-dire dont les particules dispersées ont une taille unique. Les plus connus sont certainement les dispersions de latex [1] qui sont constituées de particules sphériques de polymère (latex) dispersées dans l'eau ou encore les dispersions d'oxyde minéral telles que la silice [2]. Ces systèmes colloïdaux sont obtenus en général par un processus initial de nucléation (condensation chimique ou précipitation d'un sel saturé en solution) suivi d'une étape de croissance des nuclei limitée par la diffusion. Ainsi s'établit une longueur caractéristique unique qui génère un système colloïdal monodisperse.

La préparation des émulsions est conceptuellement très différente car elle requiert simplement la fragmentation ou la dispersion d'un fluide dans un autre. Cette fragmentation est produite par le cisaillement qui est imposé au mélange et conduit le plus souvent à des dispersions polydisperses. Typiquement, la taille des gouttelette d'huile dans l'eau (émulsion directe) ou d'eau dans l'huile (émulsion inverse) s'étend de quelques dixièmes de microns à quelques micron. Il est cependant possible de préparer des échantillons monodisperses à partir d'une émulsion mère polydispense.

Cette méthode ressemble dans son principe à la cristallisation fractionnée [3]. En effet, en répétant les étapes de cristallisation, on peut séparer les différents constituants formant un mélange susceptible de cristalliser. Il s'avère que des gouttelettes d'huile peuvent subir le même sort sachant que, cette fois, c'est la taille des gouttes qui est en cause, et non pas la nature chimique comme dans un mélange moléculaire classique. Le tensioactif en excès dans la phase continue se structure en micelles et induit une interaction attractive entre gouttelettes [4, 5]. Le mécanisme de cette interaction est

relativement intuitif [6]. Les micelles ont un diamètre environ 100 fois plus petit que les gouttelettes et sont aussi, par conséquent, beaucoup plus nombreuses que celles-ci. De fait, lorsque deux gouttelettes s'approchent, les micelles sont expulsées de la zone confinée qui se trouve déprimée en terme de pression osmotique micellaire. Ainsi, les deux gouttelettes tendent à être poussées l'une contre l'autre, et ceci d'autant plus que celles-ci sont grosses ou que les micelles sont nombreuses.

Lorsque l'interaction attractive devient approximativement plus grande que l'énergie thermique, le système donne l'équivalent d'une transition liquide solide, à savoir une coexistence entre des gouttelettes libres browniennes et des agrégats comparables à un solide amorphe. Dans le cas d'une émulsion directe, l'huile étant en général moins dense que l'eau, les agrégats auront tendance à crêmer et seront aisément collectés. Cette interaction étant sensible à la taille des gouttes, on comprend alors comment une méthode de cristallisation fractionnée peut conduire à des crèmes de plus en plus monodisperses. Un cliché d'une émulsion brute polydispense diluée à environ 10 % en gouttelettes, obtenu en microscopie optique, est présenté sur la figure 1a ; sur la figure 1b est présenté un cliché d'une émulsion monodisperse concentrée à environ 70 % où le diamètre des gouttelettes est égal à 0,6 μm . On reconnaît, sur la photo, des amas cristallisés donnant l'impression d'une poudre cristalline, mais la structure reste essentiellement vitreuse. La méthode dite de cristallisation fractionnée s'applique aussi bien en milieu direct qu'inverse, quels que soient les constituants mis en jeu et permet d'obtenir des échantillons calibrés de taille variable.

Force de surface

Bien que la fusion ou la coalescence de deux gouttes conduise à abaisser l'énergie totale, ce processus est néanmoins très souvent frustré et le système demeure dans un état métastable ou parfois qualifié de cinétiquement stable. L'une des origines de la métastabilité est l'existence de forces de surface répulsives qui conduisent à la présence d'une barrière d'énergie dans le processus de recombinaison. Les agents de surface le plus souvent utilisés sont les

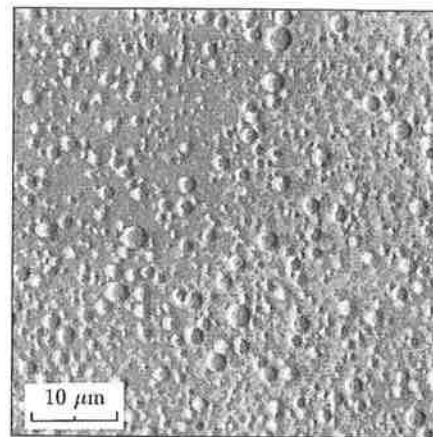


Figure 1a - Photo (microscopie optique) d'une émulsion brute polydispense diluée à 10 % en gouttelettes, on reconnaît des gouttelettes sphériques d'un diamètre compris entre 0,2 et quelques microns dispersées dans le milieu continu (émulsion huile dans l'eau stabilisée par du dodécyl sulfate de sodium).

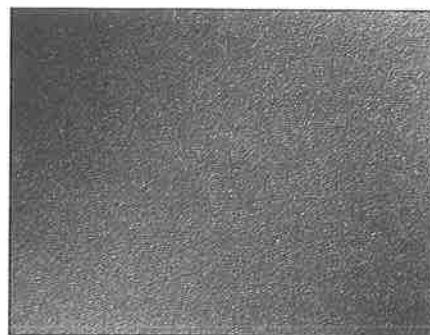


Figure 1b - Photo (microscopie optique) d'une émulsion monodisperse concentrée à 70 %. Les gouttelettes ont un diamètre égal à 1 μm et s'arrangent en petites cristallites dès que la crème est placée entre deux lames de microscope.

tensioactifs ioniques, non ioniques ou les polymères qui par nature s'adsorbent aux interfaces eau/huile ou air/eau. Au moins pour les petits tensioactifs, l'adsorption est réversible et conduit quasi instantanément à un équilibre avec le tensioactif dissous dans la phase continue. Les gouttelettes sont donc tapissées de molécules tensioactives qui exposent leur tête polaire soit vers l'extérieur dans le cas d'une émulsion directe, soit vers l'intérieur dans le cas d'une émulsion inverse. Ainsi adsorbés, les agents de surface sont à l'origine de forces de surface dont la portée peut être très variable.

Il existe des techniques pour mesurer le profil de force entre interfaces liquides. Une méthode développée en Bulgarie [7] consiste à utiliser un film aqueux de savon suspendu dans un capillaire et à mettre en communication le film d'eau avec un réservoir osmotique tout en mesurant l'épaisseur à partir de la figure d'interférences (anneaux de

Newton). Il est aussi possible de mesurer directement la relation force-distance entre deux gouttelettes en utilisant des ferrofluides [8]. Un ferrofluide est une dispersion de particules d'oxyde de fer ferromagnétique dont la taille est proche d'une centaine d'angströms. En remplaçant l'huile par une huile magnétique (ferrofluide), on obtient une émulsion monodisperse magnétique. En présence d'un champ magnétique extérieur, chaque gouttelette acquiert un moment magnétique. En résulte une interaction attractive entre gouttelettes qui est modulable selon l'intensité du champ extérieur appliqué. Les gouttelettes forment alors des chaînes dès les champs de basse intensité (50 G) et la diffraction de Bragg de la lumière visible de ces chaînes conduit à mesurer la distance entre les films. La force magnétique attractive s'oppose exactement à la force répulsive, qui elle est due à la présence des agents de surface. Ainsi il est possible, en variant le champ, de reconstruire le profil de la force répulsive en fonction de la séparation.

La figure 2 obtenue par cette méthode montre un profil force distance, entre deux gouttes de diamètre $0,2 \mu\text{m}$, en présence de tensioactif ionique (dodécyl sulfate de sodium) et non ionique (nonyl phénol étoxylé-6) ou de leur mélange [9]. Varier les proportions des deux types de tensioactifs permet d'explorer les formulations classiques des émulsions. En présence de tensioactif non ionique seulement, on observe un profil de type sphère dure, comme attendu. Dans ce cas, les interfaces s'ignorent jusqu'au contact moléculaire des têtes hydroxylées. L'ajout d'un peu de tensioactif ionique dans la solution permet l'adsorption de quelques molécules ionisées à l'interface et provoque l'apparition d'une répulsion exponentielle de type électrostatique dont la pente est exactement égale à l'inverse de la longueur de Debye (fixée par la quantité totale d'ions en solution). L'ajout supplémentaire de tensioactif ionique conduit rapidement à la fois à une saturation du potentiel de surface en raison de l'équilibre de condensation des contre-ions et à une réduction de la portée de l'interaction, car le milieu continu devient de plus en plus salé.

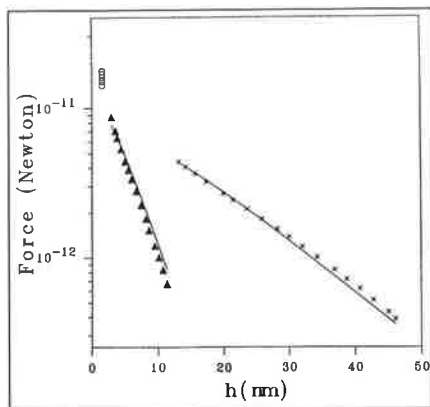


Figure 2 - Relation force-distance entre deux gouttelettes en présence de tensioactifs ioniques et non ioniques. La force répulsive est portée en ordonnée, la distance entre les interfaces est portée en abscisse. On observe un profil de type sphère dure si la surface n'est couverte que de tensioactifs non ioniques (concentration en NP10 de l'ordre de 10 fois sa CMC ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), (cercles). L'ajout de traces de tensioactifs ioniques (de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) provoque l'apparition de forces électrostatiques répulsives à longue portée (de l'ordre du rayon des gouttelettes), (croix). L'ajout supplémentaire de tensioactif ionique ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) diminue la portée de la répulsion sans changer de manière significative le potentiel de surface (la recondensation des contre-ions sur les têtes polaires conduit à une saturation du potentiel de surface. Dans chacun des cas les traits continus correspondent à la courbe théorique attendue, la pente est donnée par l'inverse de la longueur de Debye.

Systèmes concentrés et coalescence

Les forces de surface ne sont pas les seules propriétés qui limitent les phénomènes de coalescence. La monocouche de tensioactif est aussi un film liquide bidimensionnel. La coalescence impose d'ouvrir un trou dans ce film et donc met aussi en jeu les propriétés thermodynamiques de ce milieu bidimensionnel : compressibilité, élasticité de Gibbs et courbure spontanée. Lorsque les interfaces sont forcées à s'approcher très près, il se produit alors un couplage entre les répulsions des films et leur thermodynamique à l'interface. La formation d'un trou capable de se prolonger par une fusion complète des gouttes est régie par ce couplage. Ce problème n'est que très partiellement compris et nous nous contenterons seulement de résumer quelques aspects de la coalescence des émulsions concentrées.

Les émulsions concentrées sont parfois appelées mousses bilyquides. En effet, de part leur structure, elles ressem-

blent à des mousses [10] : à l'état concentré, c'est-à-dire pour une fraction volumique ϕ en gouttelettes supérieure à 70 %, elles se déforment jusqu'à devenir des polyèdres parfaits comme dans le cas des mousses, lorsque ϕ approche 100 %. La distance entre les interfaces est fixée par l'équilibre entre la pression interne et la répulsion entre les interfaces [11]. Ceci est illustré sur la figure 3 où une goutte isolée du milieu concentré est représentée. La pression interne est liée à la courbure $1/r$ des zones qui joignent les facettes (voir légende de la figure 3) par l'équation de Laplace : $\Pi = 2\gamma/r$, où γ est la tension interfaciale. Ainsi, dans ces zones facettées, la force répulsive entre interfaces par unité de surface, à la distance d'équilibre (voir paragraphe précédent), est égale à la pression de Laplace. Il semble bien admis désormais que la rupture des films est régie par un critère de pression maximale [12], au moins pour les interfaces répulsives. Lorsque la pression interne des gouttes ou, de manière équivalente, la répulsion entre les films excède un certain seuil, la rupture met en jeu une énergie d'activation de l'ordre de kT , l'énergie thermique, et donc la coalescence devient observable sur des échelles de temps accessibles à l'expérimentateur. La pression seuil est une propriété de l'interface qui dépend de la nature des agents de surface et de l'huile utilisés. Sur la figure 4, nous montrons une émulsion d'huile de silicone dans l'eau telle que $\sigma = 1 \mu\text{m}$ et $\phi = 85 \%$ portée à une pression osmotique de 0,6 atm. La pression osmotique est la pression équivalente qu'il faudrait appli-

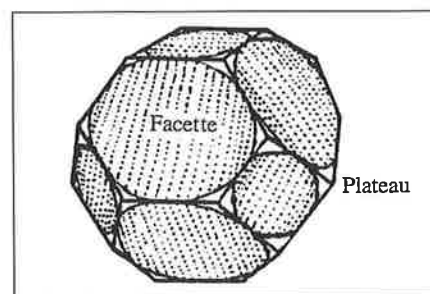


Figure 3 - Schéma d'une gouttelette déformée, isolée d'une émulsion concentrée. On reconnaît les facettes, les zones courbes (zones de plateau ou plateau borders en anglais). La courbure de ces zones ($1/r$) conditionne la pression interne des gouttelettes et donc la force de répulsion par unité de surface entre les facettes de deux gouttelettes voisines. Lorsque la déformation devient suffisante les facettes ne sont plus exactement circulaires mais s'inscrivent dans un polygone, de même que la gouttelette déformée peut s'inscrire toute entière dans un polyèdre.

quer à un piston perméable au solvant, pour maintenir les gouttelettes déformées et, donc, pousser les interfaces les unes contre les autres. On peut aisément obtenir le même résultat en mettant l'émulsion, contenue dans un sac à dialyse, au contact d'une solution de polymères qui fixe la pression osmotique. L'émulsion de la *figure 4* a été portée à une pression osmotique telle que la croissance de grosses gouttes soit notable après une dizaine de jours.

Un résultat essentiel fut obtenu en variant la taille initiale des gouttes et en repérant la pression osmotique à partir de laquelle le même type d'instabilité devenait observable [12]. Il s'avère que plus les gouttelettes sont grandes, plus la pression requise est élevée. De cette observation, on a pu conclure qu'un tel phénomène se déclenche pour une pression de film seuil, indépendante de la taille des gouttelettes. En effet, cette pression de film est, comme indiqué précédemment, égale à la pression interne, elle-même égale à $2\gamma/r$. Ainsi s'explique pourquoi des gouttes petites ne peuvent pas être concentrées autant que des gouttes plus grosses : les grosses gouttes peuvent se déformer largement avant d'atteindre cette pression critique ou courbure critique des zones courbes (bords de plateau), les plus petites atteindront cette même pression pour des fractions volumiques beaucoup plus faibles. Cette loi générale a de profondes conséquences et permet de comprendre une foule de phénomènes. On constate, par exemple, que, sur la photo de la *figure 4*, lorsque les gouttes croissent en taille en coalesçant avec les petites autour, elles parviennent finalement à se toucher et elle ne fusionnent pas. On peut comprendre ceci sur la base de ce que nous avons exprimé auparavant : leur taille ayant augmenté, la pression interne a relaxé ainsi que la répulsion entre films adjacents, donc la coalescence est fortement ralentie comme en témoigne la persistance des grosses gouttes au contact.

On peut donc caractériser les agents de surface par une pression de rupture de film seuil. Cette pression peut atteindre des valeurs très élevées, largement supérieures à une atmosphère. Un tensioactif associé à une huile qui a une pression élevée pourra donner lieu à des émulsions de petite taille et concentrées. Un tensioactif qui a une pression de rupture

faible conduira, lors de l'émulsification, à de grosses gouttes et d'autant plus grosses que l'on cherchera à concentrer plus le système. Finalement, nous pouvons illustrer une dernière fois, par un exemple emprunté à la vie courante, les conséquences de la loi exprimée précédemment. Dans la fabrication de la mayonnaise (émulsion concentrée d'huile dans le jaune d'œuf qui constitue la phase continue aqueuse où sont dissous de nombreux tensioactif non ioniques type lécithine), on a tous remarqué que d'abord la mayonnaise prend, puis si on persiste à rajouter de l'huile la mayonnaise semble devenir moins belle, plus flasque et, finalement, cette mayonnaise relargue de l'huile. Cette succession de phénomènes est une conséquence directe de la loi précédente. En ajoutant de l'huile et en cisailant, on augmente la fraction volumique de gouttelettes tout en réduisant leur taille. Ainsi on augmente la pression locale entre les films jusqu'à ce qu'elle soit supérieure à la pression de rupture. La coalescence augmente alors la taille des gouttelettes et la mayonnaise perd de sa tenue jusqu'à ce que l'huile soit macroscopiquement observable.

Propriétés viscoélastiques des émulsions concentrées

Les crèmes, les pommades, les gels, les laits sont des appellations courantes et différentes pour désigner souvent, dans le fond, des émulsions. C'est aussi parce que les émulsions peuvent avoir des propriétés viscoélastiques très diverses que les émulsions sont commercialement intéressantes. On peut comprendre simplement



Figure 4 - Photo (microscopie optique) d'une émulsion monodisperse concentrée à environ 80 % (diamètre 1,6 μm) portée à une pression osmotique de 0,6 atm. Dans ces conditions, on observe la croissance de grosses gouttes qui consomment les petites autour et qui cessent de coalescer lorsqu'elles se rencontrent (voir texte).

comment une émulsion, d'un point de vue mécanique, peut ressembler soit à un fluide, soit à une gomme très élastique. Nous considérons pour simplifier une émulsion monodisperse dont le diamètre est ϕ . Lorsque la fraction volumique en gouttelettes ϕ est inférieure à environ 63 %, le système a un caractère essentiellement fluide car les gouttes peuvent encore diffuser, il s'agit d'un liquide concentré de gouttes. Le système peut alors couler et a une viscosité qui augmente avec ϕ . A $\phi = 63\%$, les gouttelettes, encore sphériques, car non déformées, ne peuvent plus diffuser et forment l'équivalent d'un verre. Ce seuil est connu sous le nom de fraction volumique d'empilement compact aléatoire (random close packing volume fraction). Au-delà de cette valeur seuil, les gouttelettes se déforment et développent des facettes circulaires au niveau de leurs contacts [13]. Ainsi, le système devient soudainement élastique car, si l'on applique un cisaillement, les facettes s'étirent pour suivre la déformation et l'excès de surface à créer donne lieu à une force de rappel. Il convient de comprendre que le système est essentiellement élastique tant que les gouttelettes ne réarrangent pas leur position car, alors, la seule façon pour le système de suivre la déformation est d'étirer les films, ce qui est une transformation principalement élastique comme l'étirement d'un ressort dont la raideur serait égale à la tension de surface γ .

Il s'agit maintenant d'établir comment l'élasticité varie en fonction des paramètres : σ , ϕ , γ et les forces de surfaces. Intuitivement, on attend que l'élasticité ou le module élastique G augmente si la pression de Laplace γ/σ augmente. En effet, il sera d'autant plus difficile de déformer une gouttelette par le champ de cisaillement que sa pression interne (pression de Laplace) sera élevée. Ainsi, on s'attend à ce que des gouttelettes plus petites aient une élasticité plus grande (à ϕ constant). Diminuer la taille des gouttes revient à augmenter la raideur d'un ressort équivalent. Les forces de surfaces répulsives auront pour effet d'éloigner les interfaces d'une certaine distance, les facettes se feront face avec, au milieu, une certaine épaisseur d'eau, fixée par l'équilibre entre la pression interne et l'intensité de la force répulsive (à cette distance d'équilibre). L'effet de cette répulsion pourra alors être décrit en considérant une

fraction volumique effective ϕ_{eff} plus grande que la fraction volumique réelle ϕ . En effet, on intégrera, du point de vue de leur volume, une écorce supplémentaire autour de chaque goutte. La justification principale de cette simplification vient de ce que leur structure d'empilement ne serait pas affectée si les gouttelettes avaient une taille légèrement plus grande et perdaient le caractère répulsif de leurs interfaces. L'épaisseur à considérer sera déduite des mesures de forces entre surfaces telles qu'elles ont été décrites précédemment. Nous en venons maintenant au rôle de la fraction volumique qui est certainement le plus délicat à cerner. Nous présentons d'abord les résultats expérimentaux obtenus à partir de trois émulsions monodisperses de tailles différentes stabilisées par du SDS [14]. Nous portons en ordonnée le logarithme du module élastique mesuré à basse fréquence dans le régime linéaire, divisé par la pression de Laplace, en fonction de la fraction volumique effective. Il apparaît sur le graphe de la *figure 5* que tous les points expérimentaux se placent sur une même courbe quelle que soit la taille, et ceci, seulement si on a pris soin de considérer les deux variables $G\sigma/\gamma$ et ϕ_{eff} . L'évolution très continue de l'élasticité au-delà de son seuil d'apparition (évolution en $\phi - \phi_c$) est néanmoins très surprenante car on s'attendrait, comme ce fut initialement prévu [13], à une vive augmentation au voisinage de ϕ_c et à une saturation ensuite (du type $(\phi - \phi_c)^{1/3}$). La loi en $(\phi - \phi_c)^{1/3}$ découle d'un modèle de gouttes ordonnées en cristal où les propriétés élastiques sont déductibles à partir de la réponse d'une seule goutte. On peut voir les propriétés élastiques d'une goutte comme celle d'un ressort ; de manière analogue, un ressort garde la même raideur quel que soit son degré de déformation (loi de Hooke) dans son régime linéaire. La loi en racine cubique traduit simplement comment la densité de films (ou le nombre de ressorts) évolue avec ϕ . Un réseau de ressort tel que chaque point du réseau, par exemple hexagonal, est relié par un ressort de raideur constante, constitue la première vision théorique de l'origine élastique des émulsions concentrées. Cette vision s'avère en fait fautive car l'état désordonné des gouttes (système amorphe et non pas cristallin) offre au

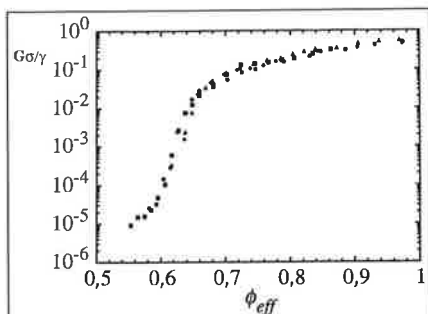


Figure 5 - Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la fraction volumique pour 4 diamètres σ de gouttelettes différentes (en microns) : 0,5 (cercles) ; 0,74 (triangles) ; 1,1 (carrés) ; 1,48 (losanges). On a reporté $G\sigma/\gamma$ en fonction de ϕ_{eff} où G est le module élastique de cisaillement (voir texte). Ainsi représentées, toutes les valeurs expérimentales se placent sur une même et unique courbe. L'évolution en fonction de ϕ n'est donc qu'une conséquence de l'empilement des gouttelettes, indépendamment de leur taille, de leur tension de surface et des forces entre surfaces.

système une possibilité pour relaxer sa raideur. En effet, une déformation même très faible conduira à des situations locales telles que certaines gouttelettes ne seront plus en équilibre mécanique car certaines facettes auront disparu et d'autres se seront développées. Ainsi, à certains endroits, se produiront des réarrangements ou des glissements pour rétablir l'équilibre mécanique local, ce qui conduira aussi à relaxer la contrainte, de fait le matériau apparaîtra comme plus souple ou moins élastique. Le nombre de réarrangements possibles sous l'action d'une contrainte diminue lorsque ϕ augmente. La loi linéaire ($\phi - \phi_c$) s'avère être très générale pour tout système déformable et désorganisé, quelles que soient la nature et la taille, même macroscopique, des particules.

Collage de gouttelettes et gels d'émulsions

Nous avons décrit des situations telles que les gouttelettes sont soit répulsives, soit faiblement attractives, comme en présence d'un excès de tensioactif ; nous allons maintenant aborder des situations telles que les gouttelettes se collent fortement. La possibilité pour les gouttelettes de se coller fortement les amène aussi à se déformer, ce qui indique que l'énergie d'adhésion ϵ est comparable à γ . Sachant que γ est de l'ordre de kT par molécule adsorbée en général (énergie thermique), on peut déduire l'ordre de grandeur de ϵ . Cependant, sachant qu'il y a environ 10^6 molécules par μm^2 , on attend alors des

énergies d'adhésion entre deux gouttelettes de $1 \mu\text{m}$ de diamètre, de l'ordre de $10^6 kT$. Ce type d'interaction peut alors permettre à des gouttelettes soit de s'agréger en formant un gel, soit de tapisser des surfaces. Une série de gels obtenus à partir de fractions volumiques en gouttelettes croissantes est présentée sur la *figure 6*. Il s'agit, dans ce cas, d'une émulsion directe stabilisée par du SDS. On constate que, sous l'effet de l'adhésion, dont nous exprimerons les origines ultérieurement, les gouttelettes, initialement browniennes, s'agrégent et forment des agrégats de tailles moyennes semblables, qui se connectent ensuite pour former un gel colloïdal [15]. La taille de ces agrégats décroît lorsque ϕ augmente, comme on le voit clairement sur la figure précédente. On notera que du lait dit « caillé » résulte de phénomènes d'adhésion, puis d'aggrégation qui induisent un gel plus ou moins compact sous l'effet des forces de gravité. Ce gel surnage finalement au dessus de la phase continue et donne une crème viscoélastique qui peut ensuite être transformée en beurre en inversant l'émulsion (eau dans huile) sous l'action d'un cisaillement. Ces phénomènes d'adhésion entre interfaces liquides sont très généraux et peuvent aussi se produire entre une interface huile/eau et verre/eau [16], ou tout autre substrat. Ainsi, il est possible de coller des gouttelettes sur une surface de verre par exemple. Sur la *figure 7*, nous montrons une grosse goutte de dodécane ($50 \mu\text{m}$) collée sur une telle interface. Le disque plus clair qui est visible au milieu de la goutte consiste en une bicouche de tensioactifs qui résulte de l'adhésion des deux monocouches, l'une adsorbée sur la goutte, l'autre adsorbée sur le verre, préalablement traité pour être hydrophobe.

Il est aisé de trouver les conditions expérimentales qui conduisent à l'adhésion des monocouches et donc à l'aggrégation ou le collage des gouttelettes. Il suffit pour cela de s'approcher de conditions telles que le tensioactif a tendance à ne plus être soluble dans la phase continue [16]. On sait, par exemple, que les tensioactifs ioniques précipitent sous forme de cristaux lorsqu'on ajoute certains sels ou que l'on baisse la température. On observera, de même, l'adhésion d'interfaces couvertes par ces mêmes tensioactifs ioniques, en approchant le point de précipitation. En milieu inverse, l'ajout d'une huile dans laquelle l'agent de surface n'est pas

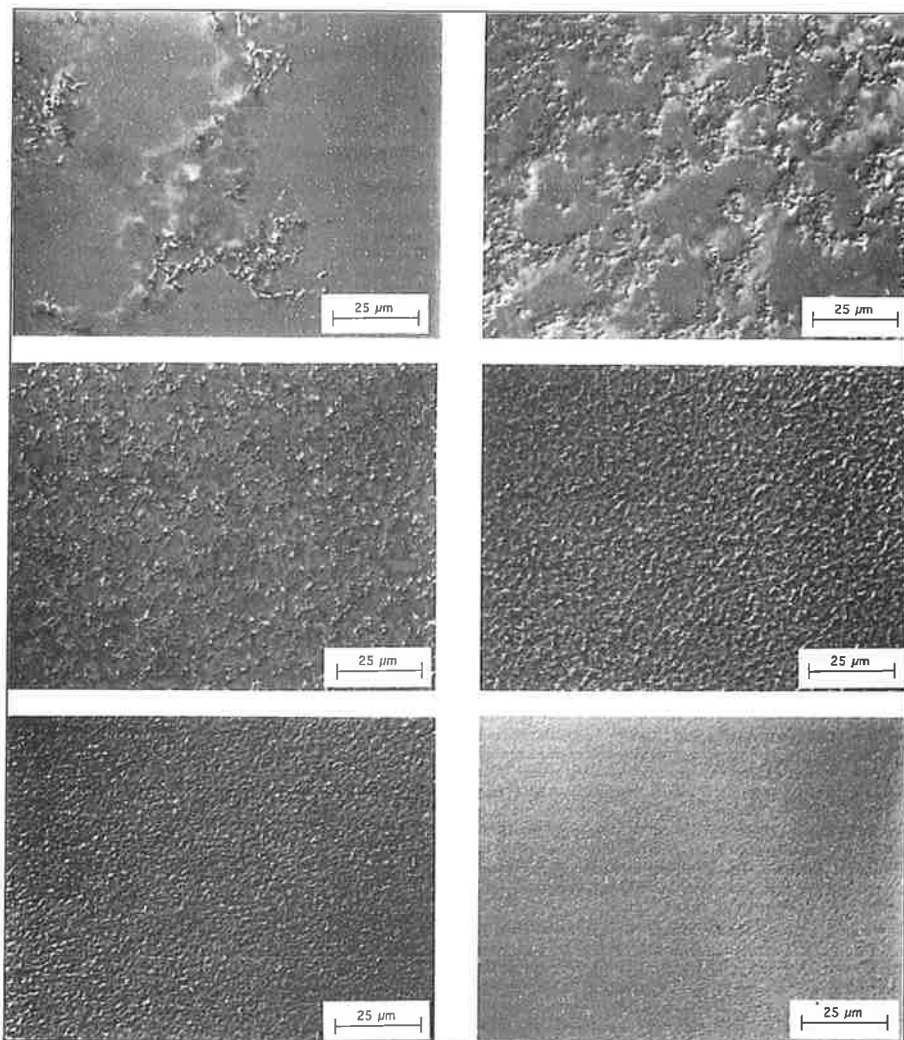


Figure 6 - Photos (microscopie optique) d'une série de gels d'émulsions obtenus à partir de fractions volumiques égales à 0,5 % (haut gauche) ; 1 % (haut droite) ; 5 % (milieu gauche) ; 30 % (milieu droit) ; 40 % (bas gauche) et pour comparaison, une émulsion liquide brownienne à 40 % (bas droite). L'agrégation rapide des gouttelettes conduit à la formation d'agrégats fractals de tailles voisines qui se connectent pour former un gel.

soluble induira, de même, l'adhésion des monocouches et la formation d'une bicouche inverse entre les gouttelettes. Une émulsion inverse très fine, ($\sigma < 1 \mu\text{m}$), fortement adhésive, qui est de plus concentrée, constitue un matériau étrangement dur, élastique comme une gomme, bien que composé d'huile et d'eau à 90 % ou plus. Certains beurres dit allégés sont conçus selon cette formule car ils offrent la plasticité du beurre mais ne contiennent que de l'eau, tout en ayant un toucher huileux, puisque la phase continue d'une émulsion inverse est huileuse.

Conclusion

Nous avons décrit certains concepts relatifs aux propriétés des émulsions. D'autres aspects ou propriétés sont tout aussi intrigants et riches d'applications :

la stabilité et la formulation des émulsions multiples, les principes de l'émulsification, les propriétés d'écoulement des émulsions concentrées, au-delà de leur simple viscoélasticité, etc.

Les émulsions peuvent, de plus en plus, être formulées en suivant des lois et principes qui dépassent le cadre empirique. Leur utilisation et leur devenir peuvent aussi être de plus en plus rationalisés, et donc optimisés. En raison du caractère « propre » des émulsions (remplacement des solvants organiques par l'eau), leur utilisation gagne de nombreux domaines de l'industrie. C'est le cas des peintures sans odeur, des pesticides en émulsion, des bitumes routiers (qui sont conditionnés en émulsion pour conserver leur plasticité sans avoir besoin d'être chauffés), de produits alimentaires et cosmétiques sans cesse renouvelés. Finalement la possibilité

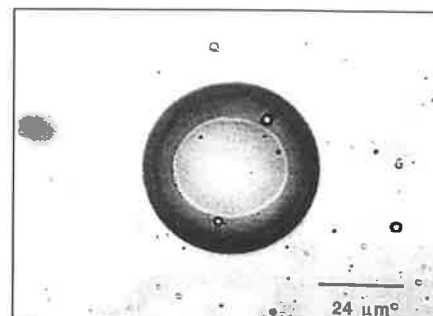


Figure 7 - Goutte d'huile en suspension dans l'eau, collée sur une lamelle de verre hydrophobée. L'adhésion se traduit par la formation d'une bicouche de tensioactifs entre le verre et l'huile (disque plus clair visible au milieu de la gouttelette). C'est la formation de cette bicouche, lorsque le tensioactif approche des conditions d'insolubilité dans le milieu continu, qui entraîne le collage des gouttes à l'interface.

qu'elle offre la nature de créer des dispersions métastables dans l'eau permet de repenser le conditionnement et l'utilisation des matériaux hydrophobes, généralement destinés à être consommés ou à traiter des surfaces. La mise en émulsion permet, d'une part, de véhiculer ces matériaux dans l'eau et, d'autre part, de programmer la rhéologie des formulations en fonction du traitement qu'elle va subir (évaporation, cisaillement, contact avec d'autres agents).

Références

- [1] Storber W., Fink A., Bohm E., *J. Coll. Int. Sci.*, **1968**, 29, p. 62.
- [2] Van Helden A. K., Janssen J. W., Vrij A., *J. Coll. Int. Sci.*, **1981**, 81, p. 354.
- [3] Bibette J., *J. Coll. Int. Sci.*, **1991**, 147, p. 477.
- [4] Aronson M. P., *Langmuir*, **1989**, 5, p. 494.
- [5] Bibette J., Roux D., Nallet F., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, p. 2470.
- [6] Asakura S., Oosawa F., *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, p. 1255.
- [7] Kruglyakov P. M., Exerowa D., Khris-tov, *Adv. colloid interface Sci.*, **1992**, 40, p. 257.
- [8] Leal Calderon F., Stora T., Mondain monval O., Poulin P., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, 72, p. 2959.
- [9] Mondain Monval O., Leal Calderon F., Philip J., Bibette J., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 75, p. 3364.
- [10] Princen H. M., *J. Coll. Int. Sci.*, **1979**, 75, p. 55.
- [11] Princen J., *J. Coll. Int. Sci.*, **1983**, 91, p. 160.
- [12] Bibette J., Morse D. C., Witten T. A., Weitz D., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, p. 2439.
- [13] Princen H. M., Kiss A. D., *J. Coll. Int. Sci.*, **1986**, 112, p. 427.
- [14] Mason T. G., Bibette J., Weitz D., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 75, p. 2051.
- [15] Bibette J., Mason T. G., Gang H., Weitz D., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, p. 981.
- [16] Poulin P., Bibette J., soumis à *Science*, 1996.

Les émulsions multiples E/H/E

Systèmes modèles pour la prédiction de la formation de glace intracellulaire dans des tissus biologiques ?

Danièle Clause* professeur, Isabelle Pezron* maître de conférences, Jean-Louis Grossiord** professeur, Monique Seiller*** professeur, Francis Puisieux*** professeur

W/O/W multiple emulsions : models for predicting the intracellular ice formation in biological tissues ?

Multiple emulsions W/O/W submitted to steady cooling or maintained at a fixed subambient temperature have been studied by differential scanning calorimetry. The ways the external and internal aqueous phases freeze are thoroughly described. The external phase has been found to freeze around -15°C and the internal one around -40°C . As a consequence of the gap between the two freezing temperatures, the still undercooled water of the internal phase is partially pumped by the already frozen external phase during a steady cooling and totally pumped when the emulsion is maintained at a temperature between -15°C and -40°C .

This behaviour is compared to the one observed on similar structure systems that are biological tissues when submitted to subambient temperatures. The ice forms first in the external medium above -15°C and water flows out of the cell and freezes externally. This has to be compared to the water pumping observed on emulsions. The intracellular ice formation is observed at a lowest temperature depending on the freezing procedure as it is for emulsions.

Émulsions, émulsions multiples, membranes liquides, congélation, déshydratation, cryoprotection.

Emulsions, multiple emulsions, liquid membranes, freezing, deshydration, cryoprotection.

Les émulsions multiples sont des systèmes dans lesquels les agents de surface jouent un rôle déterminant. Ainsi que leur nom l'indique, ce ne sont pas des émulsions simples mais des systèmes plus compliqués dans lesquels on retrouve la structure « émulsion » à différents niveaux. Il importe donc tout d'abord de définir ce que l'on désigne par le

terme émulsion. Si l'on se réfère à l'ouvrage traitant du vocabulaire des agents de surface [1], une émulsion est définie comme étant « un système hétérogène constitué par la dispersion de fins globules d'un liquide dans un autre liquide formant une phase continue ». Schématiquement, on peut représenter une émulsion comme il est indiqué figure 1a. A partir de ce schéma on peut introduire les émulsions multiples en considérant que les « fins globules » sont eux-mêmes des émulsions, autrement dit qu'ils contiennent un liquide dispersé (figure 1b), d'où l'appellation « émulsions multiples ».

Les émulsions réalisées sans agent de surface sont des systèmes à forte énergie interfaciale en raison de l'état de division des phases en présence et, de ce fait, ce sont des systèmes instables qui évoluent

dans le temps vers un état stable caractérisé par une énergie interfaciale minimale (figure 1c). Dans l'expression de cette énergie on trouve deux termes, l'un étant la tension interfaciale entre les phases liquides en présence, et l'autre l'aire de l'interface. Un moyen de réduire cette énergie et donc l'instabilité de l'émulsion est d'utiliser des agents de surface tels qu'ils vont diminuer de façon sensible l'énergie interfaciale. Deux types d'agent de surface sont utilisés pour réaliser des émulsions multiples : l'un est hydrophile et l'autre lipophile. Si l'on considère une émulsion multiple du type E/H/E, c'est-à-dire des globules constitués d'une émulsion du type E/H (gouttes d'eau dispersées dans une phase huileuse), les globules étant eux-mêmes dispersés dans une phase aqueuse, on trouvera un agent émulsifiant lipophile dans l'émulsion primaire E/H et un agent hydrophile dans la phase aqueuse externe de l'émulsion multiple. La présence de ces agents de surface est représentée schématiquement sur la figure 1d. Nous reviendrons sur ce point

* Division de thermodynamique et physico-chimie de procédés industriels, URA CNRS 1888, Département génie chimique, Université de Technologie de Compiègne, BP 529, 60205 Compiègne Cedex. Tél. : 44.23.44.39. Fax : 44.23.19.80.

** Laboratoire de physique pharmaceutique, Université de Paris Sud, Centre d'Études Pharmaceutiques, 5, rue J.B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry. Tél. : (1) 44.83.56.14. Fax : (1) 44.86.53.12.

*** Physicochimie, pharmacotechnie, biopharmacie, URA CNRS 1218, Université de Paris Sud, 5, rue J.B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry. Tél. : (1) 44.83.57.89.

dans la description de la procédure expérimentale conduisant à la réalisation d'émulsions multiples.

Ces milieux sont aussi classés dans la catégorie des systèmes à membranes liquides du fait qu'il a été observé que, dans certaines conditions, un transfert d'un ou plusieurs constituants pouvait se faire à travers la phase intermédiaire entre la phase interne dispersée et la phase externe continue [2-4].

Si l'on compare cette structure à celle très schématisée d'une cellule biologique (figure 2), on note l'existence de nombreux points communs. On retrouve une phase externe et une phase interne aqueuses qui constituent les milieux extracellulaire et intracellulaire aqueux des cellules, ces milieux étant séparés par une membrane lipidique délimitée par deux couches de surfactants comme c'est le cas dans les émulsions multiples.

Dans cet article nous allons tout d'abord décrire les études que nous avons effectuées sur des émulsions multiples E/H/E portées à des températures inférieures à 0 °C permettant la solidification des phases aqueuses liquides. Ensuite, nous effectuerons une comparaison avec le comportement des cellules biologiques qui, comme les émulsions multiples, peuvent subir des modifications « bénéfiques » ou non lorsque, placées à ces températures, les phases aqueuses qu'elles contiennent se solidifient. Nous concluons en décrivant les études que nous envisageons de réaliser sur des émulsions multiples afin de mieux contrôler le rôle d'additifs sur les phénomènes observés.

Réalisation des émulsions multiples E/H/E

Le moyen de réaliser une émulsion multiple qui apparaît le plus simple et le plus évident est tout d'abord de faire une émulsion simple E/H. Les émulsions que nous avons étudiées ont été obtenues en dispersant 72 % (en poids) d'une solution aqueuse contenant un électrolyte tel que le sulfate de magnésium en faible quantité (0,5 %) dans une phase huileuse telle que l'huile de paraffine contenant un surfactant lipophile commercialisé par ICI sous le nom d'hypermer A60. Le détail du mode opératoire est le suivant : la solution aqueuse et le mélange huileux

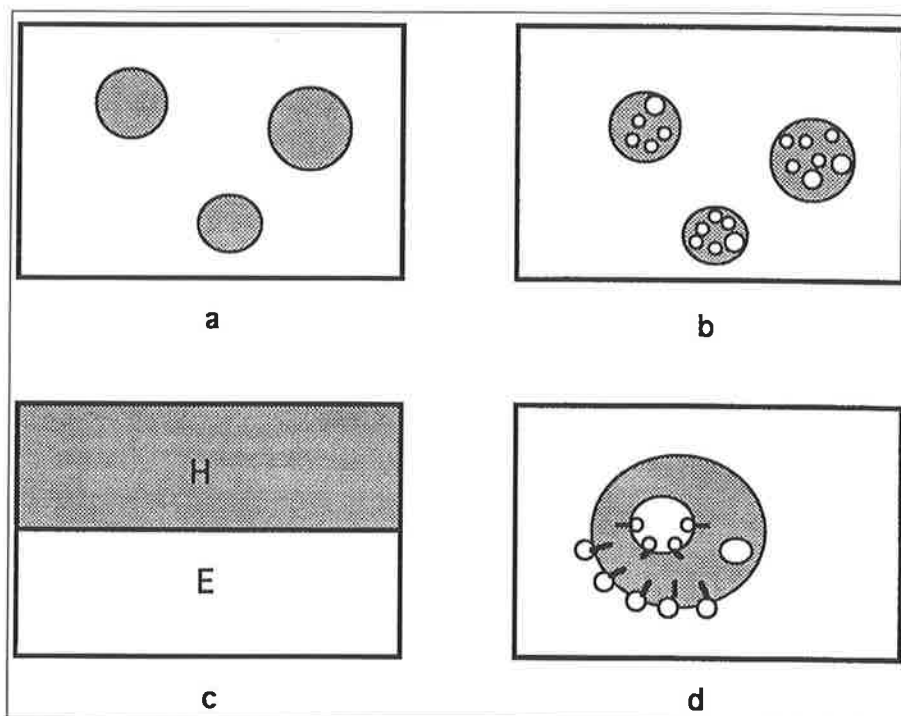


Figure 1 - Représentations schématiques : a : d'une émulsion H/E, b : d'une émulsion multiple, c : d'un système stable H/E, d : de la répartition des agents de surface lipophile et hydrophile dans l'émulsion multiple.

sont préparés et chauffés séparément jusqu'à la température de 85 °C. La solution aqueuse est incorporée très rapidement dans le mélange huileux à l'aide d'un homogénéisateur dont la vitesse de rotation est de 200 tours/minute et le temps d'agitation de 30 minutes.

Ensuite, 80 grammes de cette émulsion primaire sont dispersés dans 20 grammes d'une solution aqueuse contenant un surfactant hydrophile commercialisé sous le nom de Synpéronic PE /F127 par ICI. Cette dispersion se fait en mélangeant l'émulsion primaire et la solution aqueuse de Synpéronic à l'aide d'une agitation modérée de 600 tours/minute et pendant une durée de l'ordre d'une heure. La figure 3 est une reproduction d'une émulsion multiple photographiée après dilution isotonique de l'émulsion. On reconnaît les globules multiples huileux d'une dizaine de microns de diamètre contenant de petites gouttelettes d'eau d'environ un micron de diamètre.

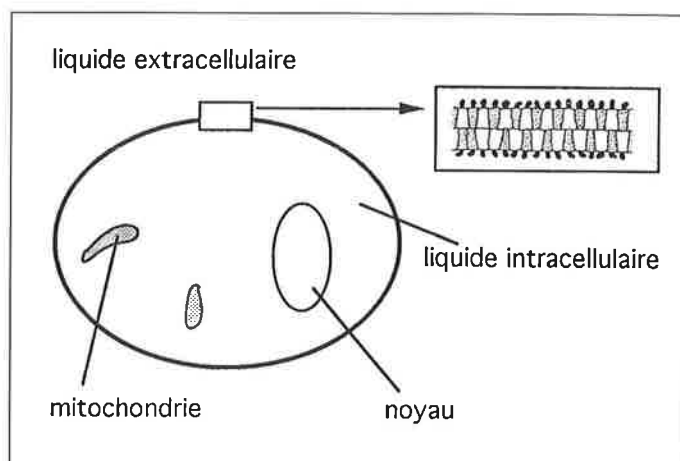


Figure 2 - Représentation schématique d'une cellule biologique.

Étude du comportement à froid des émulsions multiples E/H/E

On peut envisager que les émulsions multiples soient régulièrement refroidies ou maintenues à une température inférieure à 0 °C. Dans ces conditions, la calorimétrie à balayage est apparue comme une technique très fructueuse si l'on vise à étudier les changements d'état pouvant se produire au sein des émulsions et leurs conséquences [5]. Les changements d'état auxquels on s'attend résultent de la structure même des émulsions. Il est apparu que, pour les systèmes étudiés, la phase huileuse ne

subissait pas de transition thermique bien que, par ailleurs, la présence de surfactants puisse induire des modifications internes (telles que micellisation, gélification). Néanmoins, ce sont les phases aqueuses interne et externe qui ont jusqu'à présent attiré notre attention.

Lors d'un refroidissement continu de l'ordre de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, nous avons, de façon générale, observé la solidification des deux phases dans deux domaines de température distincts. Ces solidifications se manifestent par une libération d'énergie-chaleur proportionnelle à la masse congelée et qui est enregistrée sous forme de "pics" par le calorimètre (figure 4). Ainsi que nous allons le voir ci-après, les signaux sont caractéristiques de la congélation d'eau en volume et de la congélation d'eau dispersée, états de l'eau que l'on retrouve dans l'émulsion multiple au niveau de la phase externe (eau volumique) et de la phase interne (eau dispersée). Les températures correspondantes sont respectivement au voisinage de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et présentent donc un fort décalage par rapport à la température d'équilibre glace-eau sous la pression atmosphérique, soit $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il faut faire appel aux phénomènes de surfusion si l'on veut trouver une explication à ces observations. Tout d'abord, il est à noter que les températures de congélation observées ne présentent pas les mêmes caractéristiques. Celle de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ concerne la congélation d'une phase aqueuse continue dont le volume est au plus égal à celui de la cellule dans laquelle est enfermée l'émulsion multiple pour l'étude calorimétrique, soit quelques millimètres cubes. Pour comparaison, si l'on étudie des échantillons d'eau pure dont le volume est du même ordre de grandeur, on trouve que leurs températures de congélation présentent un certain étalement avec toutefois un maximum dont la détermination nécessite l'étude d'un nombre relativement élevé d'échantillons. Si ce nombre est suffisant, on observe une distribution quasi gaussienne des températures avec un maximum bien marqué. C'est ainsi que l'étude de 1127 gouttes d'eau de 1 mm de diamètre a mis en évidence une température plus probable de congélation vers $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un étalement des températures de $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ [6]. On peut déduire de cette étude que, a priori, si l'on prend un échantillon de même volume et qu'on

l'étudie dans les mêmes conditions, la probabilité qu'il congèle à $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ est de 50 % et, à $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$, de 100 % pratiquement, mais il faut aussi noter qu'il peut congeler dès que la température est en dessous de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une probabilité très faible. Aussi, lorsqu'on considère une émulsion multiple soumise à un refroidissement continu, la phase externe pourra congeler à une température que l'on ne retrouvera pas nécessairement avec un autre échantillon d'émulsion multiple sans pour autant que le protocole expérimental soit mis en cause.

L'autre température de congélation que l'on note se situe autour de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elle caractérise la congélation des milliers de petites gouttelettes d'eau emprisonnées dans les globules d'huile. En une seule expérience on a donc, déjà, une réponse statistique portant sur un grand nombre d'échantillons. La température de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ apparaît alors comme correspondant à la température la plus probable de congélation. Autrement dit, si l'on considère une des gouttelettes emprisonnées, on peut dire qu'elle a 50 % de chance de se solidifier à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ lors d'un refroidissement continu. Dans ces conditions, il faut aussi envisager que des gouttelettes pourront congeler dès que la

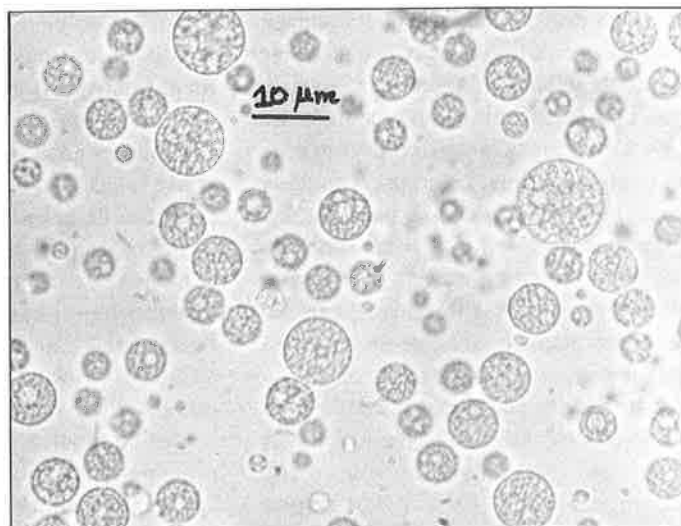


Figure 3 - Photographie d'une émulsion multiple diluée.

température est inférieure à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais avec une probabilité très faible. Une différence essentielle apparaît au niveau de la reproductibilité de cette température par rapport à celle caractérisant la température de congélation de la phase externe. Une expérience reproduite sur un autre échantillon, provenant de la même émulsion multiple, ayant conservé ses propriétés, donnera pratiquement la même température de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ du fait qu'elle caractérise une population de gouttelettes et non pas un seul échantillon.

En examinant de façon plus attentive les signaux calorimétriques, notre attention a été attirée par la forme inhabituelle du signal correspondant à la congélation de la phase externe à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le cas cité. En effet le signal I (figure 4) présente un épaulement qu'on ne peut interpréter en considérant la congélation seule de la phase externe. De plus, si l'on compare les masses congelées, déduites

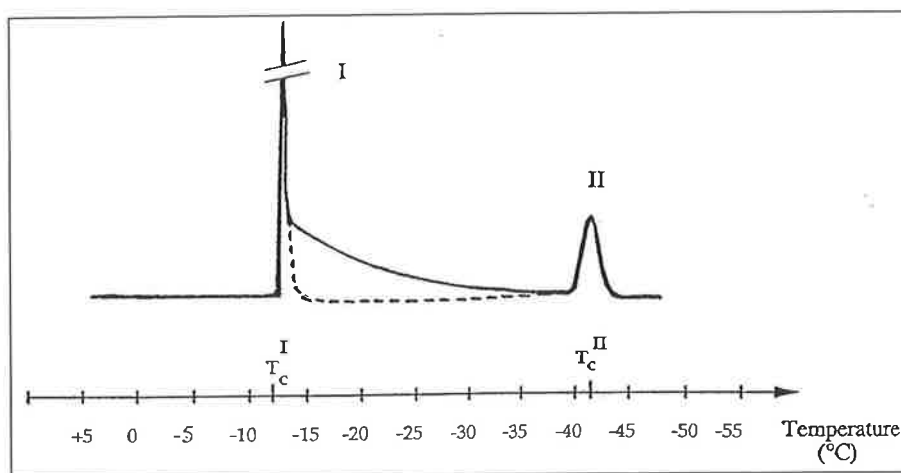


Figure 4 - Thermogramme de refroidissement d'une émulsion multiple E/H/E. Signal I : congélation de la phase externe et de l'eau extraite de la phase interne - Signal II : congélation de la phase interne.

des aires des signaux et d'un étalonnage préalable, avec les masses d'eau réparties en phases externe et interne, on constate que la masse qui congèle autour de -40°C est plus faible que celle à laquelle on pourrait s'attendre compte tenu de la formulation de l'émulsion multiple. En contrepartie, la masse d'eau dont la congélation se manifeste par le signal observé à -15°C est plus importante. De ces observations nous avons déduit qu'un transfert d'eau s'effectuait de la phase interne vers la phase externe dès que la phase externe était solidifiée (-15°C), phase qui joue alors le rôle d'une « pompe à eau ». Ce transfert résulte d'une différence des potentiels chimiques ou des pressions de vapeur de l'eau entre la phase externe qui est alors sous forme de glace et la phase interne encore à l'état d'eau surfondue. On peut même faire une estimation du flux d'eau en considérant une membrane semi-perméable idéale et en considérant le modèle de solution-diffusion pour le transfert et la thermodynamique des processus irréversibles pour définir correctement les flux et forces thermodynamiques à considérer [7].

Tout ce que nous venons de décrire concerne les émulsions multiples E/H/E soumises à un refroidissement continu. Nous avons vu que la solidification de l'eau présente n'obéit pas à des lois simples. Notamment, elle se fait à des températures différentes et elle possède un caractère probabiliste. Dans ces conditions, l'aspect cinétique de la solidification est à considérer et nous avons cherché à définir le comportement dans le temps de ces émulsions lorsqu'elles sont maintenues à des températures négatives. On peut prévoir a priori que le comportement sera différent suivant l'appartenance de la température choisie aux trois domaines suivants :

- domaine I : entre 0°C et la température de congélation de la phase externe,
- domaine II : entre les températures de congélation des phases externe et interne,
- domaine III : en dessous de la température de congélation de la phase interne (-40°C)

Dans le domaine I, les deux phases aqueuses sont en surfusion. Des travaux antérieurs ont montré qu'une rupture de surfusion et donc une congélation pouvait se produire dans le temps même si l'on se trouve à des températures très

éloignées de celles correspondant à la solidification au cours d'un refroidissement continu. Il est très probable que c'est la phase externe qui va d'abord congeler et ensuite, éventuellement, la phase interne au bout d'un temps beaucoup plus long. Des études effectuées sur des émulsions simples E/H ont mis en évidence des temps de l'ordre de quelques mois lors d'une conservation de l'émulsion à -20°C [8]. Ces temps relativement longs impliquent que le pompage de l'eau par la phase externe solidifiée pourra s'effectuer avant la possible congélation de la phase interne. Le système va alors évoluer vers une émulsion simple huile dans eau (H/E) avec une phase externe solidifiée ce qui laisse supposer une quasi parfaite stabilité de l'émulsion.

Lorsque la température de maintien appartient au domaine II, le cas est plus simple dans la mesure où, dès le début de la stabilisation, la phase externe est congelée et le pompage de l'eau interne démarre aussitôt. Nous avons effectivement vérifié que, dans ces conditions, toute l'eau interne disparaît, un refroidissement réalisé à partir de la température de maintien n'entraînant pas de congélation supplémentaire autour de -40°C . Pour une stabilisation à -15°C environ, le temps nécessaire pour le pompage quasi complet est de l'ordre de 30 minutes [7].

Si la température de stabilisation est inférieure à -40°C environ, le système est figé. La phase aqueuse externe et la phase aqueuse interne restante après le pompage sont solidifiées et l'on peut penser que le système va peu évoluer dans le temps.

Dans le paragraphe qui suit nous allons examiner quelques points communs entre la formation de glace dans les émulsions multiples et dans les cellules biologiques.

Comparaison entre la congélation de l'eau dans les tissus biologiques et dans les émulsions multiples E/H/E

Vu l'importance pratique de la connaissance du comportement à froid de tissus biologiques : préservation par le froid d'organes ou, au contraire,

destruction par le froid de cellules nuisibles [9], résistance au froid d'animaux et de végétaux [10], problèmes liés à la congélation et surgélation de produits alimentaires [11], on trouve dans la littérature de nombreux articles sur le sujet. Dans tous les milieux évoqués, l'eau est présente soit sous forme volumique (eau extracellulaire), soit en très petit volume (eau intracellulaire) et les observations faites sur la congélation de l'eau dans ces milieux présentent de nombreux points communs avec celles que nous venons de décrire concernant les émulsions multiples.

De façon générale l'eau congèle en dessous de 0°C , à des températures différentes suivant que l'on considère l'eau extracellulaire ou l'eau intracellulaire, l'eau extracellulaire congelant en premier [12]. Cependant, les phénomènes apparaissent beaucoup plus compliqués du fait de la composition des phases aqueuses qui peuvent aussi contenir des électrolytes et d'autres constituants et du fait que la membrane peut jouer un rôle dans la formation de la glace intracellulaire [13]. De plus, des agents nucléants présents dans la cellule semblent aussi pouvoir amorcer la congélation à des températures supérieures [14]. Il apparaît que les rôles respectifs de la membrane et d'agents nucléants dans la partie interne de la cellule ne soient pas encore bien définis [13]. Cependant, une observation commune bien établie est celle qui concerne le pompage de l'eau vers l'extérieur de la cellule, lorsque le liquide extracellulaire est congelé [12]. La compétition entre le pompage entraînant la déshydratation de la cellule et le maintien en surfusion de la partie interne de la cellule a été étudié en tenant compte de la vitesse de refroidissement [10-12]. Dès 1977, ce mécanisme a été décrit. Nous l'avons représenté schématiquement sur la figure 5 [d'après 12]. Entre -5°C et -15°C , la glace se forme dans le milieu extérieur soit spontanément, soit par ensemencement avec un cristal de glace. Il est indiqué que le contenu de la cellule reste non congelé et est en surfusion du fait que la membrane bloque la croissance des cristaux dans le cytoplasme. Comme pour les émulsions multiples placées dans les mêmes conditions, le gradient de potentiel chimique

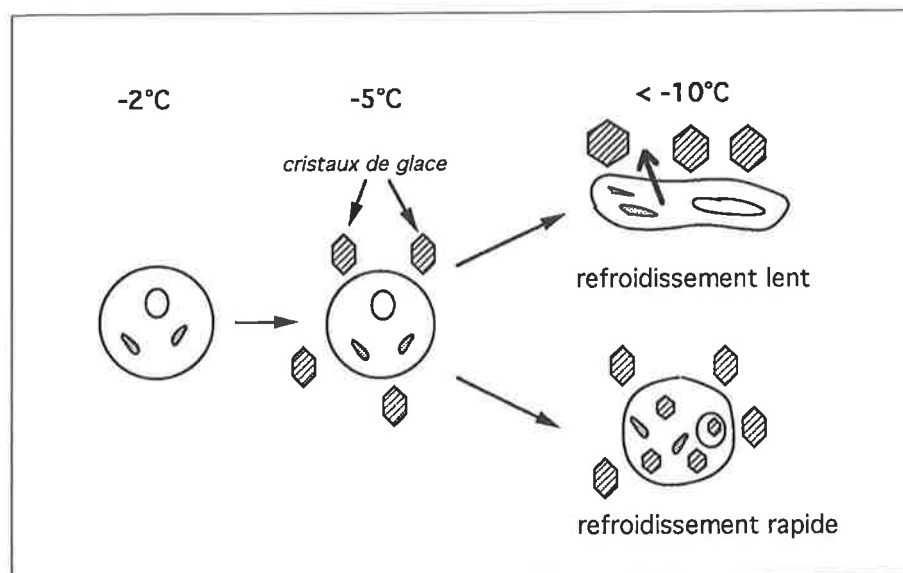


Figure 5 - Représentation schématique de la congélation d'une cellule biologique [12].

créé, entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule, entraîne un pompage de l'eau vers l'extérieur, pompage qui est plus ou moins important suivant la vitesse de refroidissement. Pour un refroidissement lent, le pompage s'accompagne d'une déformation de la cellule. Si le volume de la cellule se réduit trop, des dégâts irréversibles se produisent au niveau de la membrane cellulaire. Ainsi, dans l'article où il est examiné comment les animaux survivent au gel [10], il est indiqué que lors de ce pompage entraînant la déshydratation de la cellule, la recristallisation de petits cristaux en cristaux de plus grande taille provoque la destruction des connexions entre les cellules. La glace finit par pénétrer dans les cellules qui en meurent. Pour un refroidissement plus rapide, seule une déshydratation partielle ou nulle si le refroidissement est très rapide peut se produire et des cristaux de glace peuvent se former à l'intérieur de la cellule (figure 5). On relève là encore une similitude de comportement avec les émulsions multiples pour lesquelles on observe un pompage partiel de l'eau contenue dans les globules lors d'un refroidissement continu et un pompage pratiquement total lorsque l'émulsion est maintenue (vitesse de refroidissement nulle) à -15°C .

Si l'on examine la façon dont les animaux survivent au gel et dont les végétaux résistent au gel, on voit toute l'importance d'effets additifs sur ces phénomènes de congélation de l'eau dans tous ces milieux, additifs qui vont avoir pour effet d'empêcher au moins la congé-

lation intracellulaire [10, 15]. Ainsi, certaines espèces synthétisent des protéines spécifiques dites "antigels" qui sont adsorbées à la surface des microcristaux de glace dont ils gênent la croissance et la propagation. On connaît aussi la propriété de certains additifs, tels que les électrolytes, NaCl par exemple ou de corps plus connus comme le glycérol, d'abaisser le point de rupture de surfusion de façon très sensible. Ainsi une solution aqueuse de NaCl comportant 1 mole de sel pour 10 moles d'eau, dispersée dans un support huileux est toujours liquide à -80°C [16]. On voit donc qu'il importe de pouvoir connaître l'influence de ces substances. Nous envisageons une étude systématique de leurs effets en les incorporant dans la formulation d'émulsions multiples. Leurs effets sur la surfusion et sursaturation de solutions aqueuses d'électrolytes ou contenant des bactéries favorisant le gel au lieu de l'éviter, solutions dispersées dans un support huileux, ont fait l'objet de nombreux travaux [16, 17]. Ainsi on peut déjà prévoir que la congélation de la phase externe d'une émulsion multiple, dont les globules huileux sont des émulsions de ces solutions, va entraîner par pompage une augmentation de la concentration de la solution tel que le système peut ne plus être en surfusion. Dans ces conditions, il n'y aura pas de congélation dans le temps de la phase interne. C'est un moyen qu'utilisent les animaux pour se protéger du gel intracellulaire. Le problème de la présence de ces substances dans les émulsions multiples est lié à l'instabilité

de ces systèmes. Il nous faudra donc tout d'abord mettre au point une formulation qui tienne compte de toutes ces contraintes.

Conclusions

La comparaison des comportements à froid d'émulsions multiples E/H/E et de tissus biologiques nous a permis de mettre en évidence de nombreux points communs. Tout d'abord, la congélation de l'eau présente se fait à des températures qui peuvent être bien en dessous de 0°C . La phase externe de l'émulsion multiple comparable à la phase représentant l'eau extracellulaire du tissu se solidifie vers -15°C alors que la phase interne à rapprocher de l'eau intracellulaire se solidifie autour de -40°C . Nous avons bien insisté sur la signification qu'il faut attribuer à ces températures auxquelles un caractère probabiliste est attaché. Dans les émulsions multiples nous avons aussi mis en évidence ce qui est à rapprocher de la déshydratation intracellulaire des tissus, à savoir un pompage de l'eau de la phase interne vers la phase externe déjà congelée. Au cours de ces études nous avons également noté que ce pompage est d'autant plus important que la vitesse est lente. Reste le problème de l'influence de composés autres que l'eau qui jouent un rôle déterminant dans la congélation de tissus biologiques. Nous envisageons une étude systématique de ces composés sur la congélation de l'eau dans les émulsions multiples pensant que l'on pourra contrôler leurs effets. Nous envisageons aussi d'approfondir nos études sur l'influence de la vitesse de refroidissement sur la congélation et sur la structure des émulsions multiples. C'est un problème crucial qui se pose lorsque l'on veut utiliser les tissus biologiques après leur stockage à basse température et décongélation comme c'est le cas pour des produits alimentaires [11] ou des embryons animaux et humains [18].

En conclusion générale, on voit que nos connaissances actuelles sur la formulation et les propriétés physico-chimiques d'émulsions simples et multiples nous permettent d'être optimistes quant à l'utilisation de ces systèmes pour approfondir nos connaissances sur les problèmes liés à la congé-

lation de tissus biologiques. On voit là tout l'intérêt d'étendre une collaboration déjà existante entre formulateurs et physico-chimistes au monde des chercheurs travaillant dans le domaine de la cryobiologie.

Références

- [1] Vocabulaire des Agents de Surface, édité par le Comité International des dérivés de tensio-actifs, Commission de terminologie, 2 édition Paris, 1972.
- [2] Matsumoto S., Kohda M., The viscosity of W/O/W emulsions - an attempt to estimate the water permeation coefficient of oil layer from the viscosity changes in diluted systems on aging under osmotic gradients, *J. Coll. Int.Sci.*, **1980**, 73/1, p. 13-20.
- [3] Grossiord J.L., Seiller M., Puisieux F., Apport des analyses rhéologiques dans l'étude des émulsions multiples H/L/H, *Rheol. Acta.*, **1993**, 32, p. 168-180.
- [4] Raynal S., Pezron I., Potier L., Clause D., Grossiord J.L., Seiller M., Study by differential scanning calorimetry, rheometry and electroconductimetry of mass transfers at subambient and ambient temperatures in multiple water/oil/water emulsions entrapping MgSO₄, *Colloids and Surfaces*, **1994**, 91, p. 191-205.
- [5] Potier L., Raynal S., Seiller M., Grossiord J.L., Clause D., Study of state transitions within multiple W/O/W emulsions using calorimetry (DSC), *Thermochimica Acta*, **1992**, 204, p.145-155.
- [6] Bigg E.K., The supercooling of water, *Proc. Phys. Soc. London*, **1953**, 66B, p. 688-694.
- [7] Clause D., Pezron I., Raynal S., Water transfer within multiple W/O/W emulsions at a fixed subambient temperature, *Cryo-letters*, **1995**, 16, p. 219-230.
- [8] Clause D., Babin L., Broto F., Aguerd M., Clause M., Kinetics of ice nucleation in aqueous emulsions, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, p. 4030-4034.
- [9] Rubinsky B., Lee C.Y., Bastacky J., Hayes T.L., The mechanism of freezing in biological tissue : The liver, *Cryo-letters*, **1987**, 8, p. 370-381.
- [10] Storey K.B., Storey J.M., Comment les animaux survivent au gel, *La Recherche*, **1989**, 20, 208, p.332-341.
- [11] Gac A., Le comportement physique des produits soumis à la congélation, Journées AFF Lyon, **1985**, p.167-170.
- [12] Mazur P., Freezing of living cells : mechanisms and implications, *Am. J. Physics*, **1984**, 247C, p. 125-142.
- [13] Toner M., Gravalho E.G., Thermodynamics and kinetics of intracellular ice formation during freezing of biological cells, *J. Appl. Phys.*, **1990**, 67, 3, p. 1582-1593.
- [14] Franks F., Mathias S.F., Galfre P., Webster S., Brown D., Ice nucleation and freezing in undercooled cells, *Cryobiology*, **1993**, 20, p. 298-309.
- [15] Lee R.E., Lee M.R., Strong-Gunderson J.M., Insect cold-hardiness and ice nucleating active micro-organisms including their potential use for biological control, *J. Insect Physiol.*, **1993**, 39, 1, p. 1-12.
- [16] Clause D., Babin L., Sefrini I., Broto F., Dumas J.P., Ice and salt nucleations in droplets of aqueous solutions of NH₄Cl or NaCl, in *Water and Steam*, Ed. J. Straub and K. Scheffler, Pergamon Press, **1980**, p. 664-671.
- [17] Clause D., Bouabdillah D., Cochet N., Luquet M.P., Perlin S., Ice crystallization induced by silver iodide and bacteria in microsize droplets dispersed within emulsions, *Pure and App. Chem.*, **1991**, 63, 10, p. 1491-1494.
- [18] Dulioust E., Toyama K., Busnel M.C., Moutier R., Carher M., Marchalando C., Ducot B., Roubertoux P., Auroux M., Long-term effects of embryo freezing in mice, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1995**, 92, p. 589-593.

Université d'été de chimie

De la molécule aux matériaux du futur Strasbourg 3-6 septembre 1996

L'objectif de l'Université d'été est de répondre à la demande des professeurs des collèges, des lycées, des classes préparatoires aux grandes écoles, éventuellement aux enseignants exerçant à l'université ou dans les IUFM, en matière de formation continue dans des domaines comme la catalyse, la polymérisation des matériaux organiques et thermoplastiques, l'architecture moléculaire et les propriétés magnétiques des matériaux. L'Université d'été contribuera ainsi à l'ouverture de ces classes vers le monde de l'industrie et de la recherche.

Instaurée à l'instigation de l'Union des Physiciens, elle est organisée conjointement avec l'université Louis Pasteur et l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, en collaboration avec l'Union des Industries Chimiques, la Société de Chimie Industrielle et la Société Française de Chimie.

Au programme : 5/2 journées de conférences, 1 journée de visites d'entreprises, 1/2 journée consacrée à la pédagogie et à l'image de la chimie, des tables rondes (apprentissage de l'expérimentation en chimie, place des TIPE dans les nouveaux programmes).

Renseignements : Michelle Roynette, ECPM Strasbourg, BP 296, 67008 Strasbourg Cedex.

Tél. : 88.41.68.26. Fax : 88.61.78.52.

Adsorption des tensioactifs et coadsorption des espèces chimiques moléculaires aux interfaces solide/liquide

Claude Treiner* *directeur de recherche*

Surfactant aggregates at solid/liquid interfaces and the adsolubilization phenomenon of molecular species

Surfactants adsorb at all interfaces and particularly at solid/liquid interfaces, forming micellar-like aggregates which may incorporate hydrophobic molecules. This phenomenon has been coined adsolubilization or coadsorption. It occurs below the surfactant critical micelle concentration (CMC). The adsolubilized molecules are distributed between the adsorbed surfactant aggregates and free micelles of the bulk above the CMC. The adsolubilization phenomenon depends upon the adsorption properties of the surfactants at the solid/liquid interface. Thus, the main features of surfactant adsorption will be first briefly presented. Some new results are discussed of the adsolubilization behaviour of neutral solutes in cationic surfactants aggregates adsorbed on various mineral oxides particles in water. Some industrial applications of adsolubilization are outlined.

Adsolubilisation, coadsorption, adsorption de tensioactifs, silice, alumine, dioxyde de titane.

Adsolubilization, coadsorption, surfactant adsorption, silica, alumina, titanium dioxide.

Les composés tensioactifs (agents de surface) naturels ou synthétiques présentent deux caractéristiques essentielles indissociables : ils s'adsorbent aux interfaces: liquide/air, liquide/liquide ou liquide/solide et forment spontanément au-delà d'une concentration micellaire critique (CMC) en solution aqueuse des agrégats, les micelles. Ces structures qui comprennent entre 30 et 100 monomères par agrégat sont susceptibles d'incorporer des molécules peu solubles dans l'eau ; plus spécifiquement, il s'agit d'espèces chimiques dites hydrophobes pour signifier que l'interaction soluté/molécule d'eau est plus faible que l'interac-

tion entre molécules. Ce phénomène est la solubilisation micellaire. Il exclut d'autres systèmes organisés tels que mésophases, microémulsions ou émulsions. De très nombreux systèmes micellaires ont été étudiés, le plus souvent à des fins pratiques, c'est-à-dire dans des conditions voisines de la saturation. On obtient alors des constantes thermodynamiques apparentes puisque les coefficients d'activité des solutés ne sont généralement pas connus dans les espaces confinés que sont les micelles. Ces dernières années la nécessité est apparue de mettre au point des méthodes physico-chimiques permettant d'obtenir des constantes thermodynamiques vraies susceptibles d'être comparées rigoureusement à des modèles théoriques [1].

La solubilisation micellaire ne peut se développer dans l'eau qu'à partir de la CMC. Or, en présence de certains additifs, des structures agrégatives de type micellaire peuvent se former pour des concentrations inférieures à la CMC. Ainsi, en présence de polymères non ioniques hydrosolubles, par exemple, le poly(vinylpyrrolidone), des composés tensioactifs anioniques forment des agrégats de type micelle, que l'on peut considérer comme accrochés sur le polymère. On a de bonnes raisons de penser que ces micelles liées au polymère sont de taille plus faibles que celles formées dans le sein du solvant. On sait depuis longtemps que ces agrégats surfactif/polymère sont susceptibles de solubiliser des molécules hydrophobes.

La propriété des composés tensioactifs de s'adsorber à des interfaces solide/liquide est également à l'origine de la formation d'agrégats adsorbés sur le solide. Ces agrégats peuvent incorporer des molécules hydrophobes. Là aussi, les agrégats se forment pour des concentrations inférieures à la CMC. L'intérêt de ce

* Laboratoire d'électrochimie, URA CNRS 430, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, bât. 74, 75005 Paris. Tél. : (1) 44.27.31.09. Fax : (1) 44.27.38.34.

phénomène est apparu de manière relativement récente et son étude systématique en est encore à ses débuts [1]. Les termes d'adsolubilisation, de coadsorption, ou d'adsorption médiée (par le tensioactif) ont été également proposés avec des succès encore incertains. Le nom de solubilisation de surface n'a pas été, bizarrement, retenu. On utilisera ici indifféremment les termes d'adsolubilisation et de coadsorption. Évidemment, des molécules peuvent s'adsorber sur des solides en l'absence de tensioactif. Le phénomène d'adsolubilisation concerne les molécules qui ne s'adsorbent pas spontanément sur un solide et ne sont captées par les particules solides que par la présence du composé tensioactif à l'interface solide/eau.

On peut considérer aujourd'hui cinq domaines d'applications de l'adsolubilisation, sans doute d'importance inégales ; on y reviendra plus loin : environnement, vectorisation du médicament, chromatographie, catalyse, fabrication de films ultra-minces. Les applications concernant les tensioactifs appartiennent toujours à des domaines d'activité éloignés les uns des autres. Aussi, une lecture pluridisciplinaire de la littérature est ici particulièrement utile car des réponses aux questions que l'on se pose dans son champ d'activité existent parfois en dehors de son propre domaine de connaissance.

L'adsolubilisation dépend directement des quantités de tensioactifs adsorbés sur le solide ; on débutera donc par le rappel de quelques notions générales sur l'adsorption des tensioactifs ioniques aux interfaces solide/liquide. Le solvant sera invariablement l'eau. On ne prendra pour exemple que les dispersions solides qui ont été utilisées pour l'adsolubilisation, c'est-à-dire, pour l'essentiel, des oxydes minéraux hydrophiles pour lesquels les ions déterminants les propriétés électriques de l'interface sont H^+ et OH^- (silice, dioxyde de titane, alumine). La charge de surface est ici contrôlée par le nombre de groupements hydroxyles dissociés et la force ionique du milieu.

Présentation et discussion

Adsorption de composés tensioactifs à des interfaces solide minéral/eau

Malgré les innombrables études sur l'adsorption des tensioactifs (ioniques ou non ioniques) à des interfaces solide/

liquide, il n'y pas de consensus véritable sur la description de la structure des agrégats de surface. Ce constat est quelque peu décevant. Les techniques relativement sophistiquées utilisées aujourd'hui (réflexion neutronique [2], microscopie à champ proche [3], fluorescence résolue dans le temps [4], ellipsométrie [5]) n'ont pas permis de trancher clairement entre les diverses structures proposées [6], ce qui transparait dans la profusion des vocables utilisés : monocouches, bicouches, hémimicelles, admicelles, micelles. Les chercheurs concernés s'entendraient sans doute sur au moins deux propriétés intéressantes pour l'adsolubilisation.

1. Les tensioactifs adsorbés forment des structures agrégatives.

2. Les agrégats de tensioactifs se forment à partir de leurs monomères : les micelles de la solution ne s'adsorbent pas à l'interface.

Il faut ajouter que la plupart des études concernant l'adsorption des tensioactifs concernent la matière ultra-divisée. Les raisons de ce choix sont multiples y compris celles d'ordre technique. Les quantités de composé adsorbées sont évidemment importantes et donc aisément mesurables si les particules sont très fines et présentent donc une grande surface spécifique. Par contre, l'observation optique est alors impossible. Des méthodes d'investigation modernes appliquées à l'observation de la structure des agrégats de tensioactif adsorbés, telles que la microscopie à force atomique, la réflexion neutronique, l'ellipsométrie utilisent des plaques de silice, graphite ou autres surfaces. L'hypothèse implicite selon laquelle la surface d'une plaque de verre présente les mêmes propriétés qu'une dispersion de particules du même verre est sans doute raisonnable. Il est vrai que les isothermes d'adsorption obtenues par les techniques ellipsométriques qui utilisent des plaques de silice sont semblables à celles obtenues par des procédés classiques sur des dispersions de silice. Pourtant, la démonstration d'une concordance entre les propriétés des tensioactifs sur les deux types de matériaux reste à faire, ce qui ne diminue en rien évidemment l'intérêt des travaux sur les surfaces macroscopiques.

On peut représenter l'adsorption d'un composé tensioactif à une interface solide/liquide par un isotherme équivalent à celui de Gibbs pour les interfaces liquide/air, c'est-à-dire que la quantité de

surfactif adsorbée (le plus souvent sous la forme d'un nombre de moles par gramme de solide ou, ce qui revient au même, par unité de surface de la particule) est représentée en fonction du logarithme de la concentration non adsorbée (en équilibre dans la solution). La figure 1 présente l'isotherme d'adsorption d'un tensioactif cationique, le chlorure de cétalpyridinium (CPC), à une interface chargée négativement entre une silice hydrophile et eau. On distingue généralement quatre domaines d'adsorption notés R_1 à R_4 sur la figure.

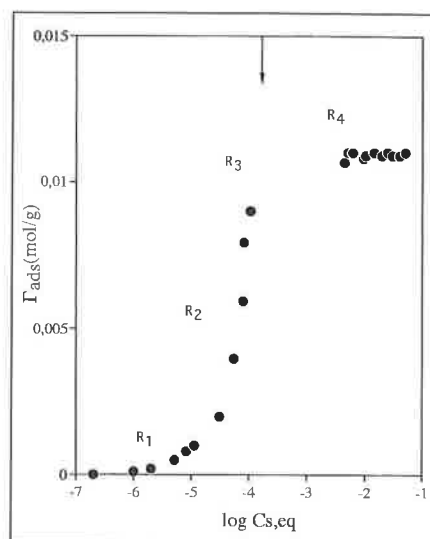


Figure 1 - Isotherme d'adsorption du chlorure de cétalpyridinium pour une silice poreuse de grande surface spécifique (Sorbsil C30) à 1 % en poids ; pH = 6,5 ; concentration en NaCl = 0,01 mol.L⁻¹. La flèche désigne la concentration micellaire critique (CMC).

Région 1. Aux très faibles dilutions, les tensioactifs monomériques ioniques ou non ioniques s'adsorbent sur des sites chargés du solide. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules ou ions tensioactifs. C'est l'équivalent d'un domaine de Henry.

Région 2. L'adsorption augmente rapidement par suite de l'interaction entre molécules. Il se forme dans ce domaine de concentration des bicouches partielles, parfois appelées, admicelles. Lorsque la concentration adsorbée augmente, ces bicouches tendent à fusionner. La représentation structurale de cette partie de l'isotherme est encore l'objet de discussions furieuses entre spécialistes.

Le passage de la région 1 à la région 2 n'est, en effet, pas simple à imaginer. A faible concentration, les ions surfactifs doivent s'adsorber à plat sur la surface du

solide, car on ne comprendrait pas que la chaîne hydrocarbonée puisse se dresser en direction de l'eau, puisque la formation de micelles est précisément due à la recherche de la minimisation des contacts entre chaînes hydrocarbonées et molécules d'eau. Lorsque le taux de recouvrement augmente, la forte augmentation d'adsorption observée montre que la surface occupée par monomère diminue très fortement. Il y a donc un redressement des monomères en position perpendiculaire à la surface, et l'on est ramené au problème précédent. Ainsi on est amené à admettre que le redressement des molécules s'accompagne d'un début de formation de bicouche dans laquelle les ions tensioactifs s'associent tête-bêche offrent un minimum de surface hydrocarbonée en contact avec l'eau. De plus, les groupements silanols (pour la silice) dissociés qui servent de sites primaires d'adsorption ne sont sans doute pas distribués de manière uniforme à la surface des particules et doivent pouvoir se déplacer très rapidement. Ces sites sont stabilisés lorsque les tensioactifs s'adsorbent ce qui facilite sans doute la formation d'admicelles.

Région 3. Avant d'atteindre la CMC, la pente de l'isotherme tend à diminuer ou varie brutalement. La variation de pente est d'autant plus brutale que le surfactif est plus hydrophobe. Ici, à un pH = 6,5, pour un tensioactif de basse CMC, cette région est peu détectable.

Région 4. Généralement, mais pas toujours, le plateau d'adsorption qui apparaît coïncide avec la CMC du composé en équilibre (non adsorbé). C'est ce qui permet d'affirmer que l'adsorption se produit à partir des monomères. Le plateau d'adsorption ne correspond nécessairement pas à un recouvrement total des particules. Celui-ci dépendra de l'énergie d'interaction entre le solide et les tensioactifs.

La *figure 2* présente, à fin d'illustration, un schéma possible de la structure d'agrégats de surface ioniques sur une surface hydrophile dans la région 2.

De très nombreux isothermes théoriques ont été proposés pour décrire l'adsorption des tensioactifs aux interfaces solide/liquide. Les plus simples d'entre eux, dérivés de l'isotherme original de Frumkin, comprennent deux paramètres d'ajustement. Le premier rend compte de l'interaction soluté/solide, le second de

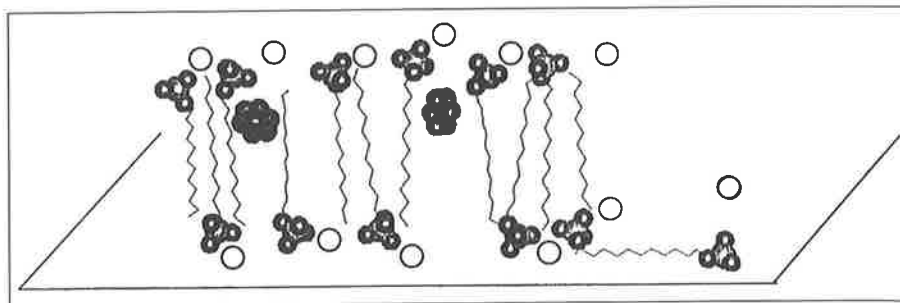


Figure 2 - Représentation (très) schématique d'une structure probable d'agrégation de tensioactifs ioniques adsorbés sur un solide hydrophile quelque part dans la région 2. Les contre-ions sont des cercles blancs. Deux molécules de benzène sont coadsorbées.

l'interaction latérale entre les chaînes hydrocarbonées ou polaires. En fait, de très nombreux isothermes peuvent rendre compte du profil sigmoïdal présenté par la *figure 1* et un parfait ajustement des données par l'un de ces isothermes ne suffit pas à valider le modèle proposé [7].

Adsolubilisation de composés neutres à l'interface solide/eau

Présentation du phénomène

Tout commence apparemment lorsqu'il est relaté, lors d'une étude sur l'auto-diffusion de micelles ioniques utilisant pour traqueur un colorant, l'Orange OT, en présence de chlorure de cétyletriméthylammonium, que les parois de verre de l'appareillage prenaient la teinte du colorant [8]. Le phénomène ne se reproduisait pas avec un tensioactif anionique. Cette observation a été dès l'origine correctement interprétée comme la conséquence d'une solubilisation de surface du colorant dans les bicouches du tensioactif adsorbé sur le verre. Cette expérience malheureuse puisque responsable d'une perte de la concentration en traqueur est à l'origine des études sur l'adsolubilisation qui se développent depuis une dizaine d'années, en particulier aux États-Unis à l'université d'Oklahoma, par Harwell et ses collaborateurs.

Une expérience semblable à la précédente fut proposée quelques années plus tard utilisant cette fois un colorant cationique, le chlorure de pinacyanol et un tensioactif anionique, un alkylbenzène-sulfonate de sodium en présence de particules d'alumine chargées négativement [9]. Le colorant change de couleur selon qu'il est ou non coadsorbé dans les couches de tensioactif adsorbés sur l'alu-

mine : rouge dans l'eau et bleu dans les couches de tensioactif. Il prend alors la même teinte que lorsqu'il est dissout dans un solvant organique.

Les résultats d'une expérience plus quantitative est présentée sur la *figure 3*. Un dérivé du naphthalène, le 2-naphtol, est adsolubilisé en présence d'un composé tensioactif cationique, le chlorure de cétylepyridinium (CPC) sur une silice de grande surface spécifique, l'Aerosil 200 (200 m² par gramme de substance) [10a]. La concentration en 2-naphtol est maintenue constante et la concentration en CPC varie. Le pH de la solution est égal à 4,2 et le pK du phénol étant de 9,51, la molécule est sous forme uniquement moléculaire dans les conditions de l'expérience. La *figure 3* présente donc l'isotherme d'adsorption du CPC ainsi que la variation d'adsolubilisation du soluté avec la concentration en tensioactif libre. Il est important de noter que le 2-naphtol ne s'adsorbe pas sur la silice en l'absence de tensioactif. Il est clair qu'à mesure que le tensioactif s'adsorbe sur la silice, le 2-naphtol est incorporé dans la structure agrégative formée. Cette adsolubilisation se produit pour de faibles quantités de CPC adsorbées et augmente régulièrement jusqu'à la CMC. Plus de 95 % de la concentration initiale en soluté est alors adsolubilisée. Puis, lorsque la concentration en CPC excède la CMC, des micelles libres se forment en solution et le soluté neutre est partagé entre la couche de tensioactif et les micelles, d'où une diminution de l'adsolubilisation. Finalement, pour une concentration suffisante en tensioactif, le soluté est complètement solubilisé dans les micelles libres au sein du solvant.

Ce type de comportement est très général. Il est obtenu pour des espèces moléculaires ou ioniques. Les profils obtenus sont essentiellement liés à la force de l'interaction entre soluté et tensioactif agrégé. Ainsi, une complète

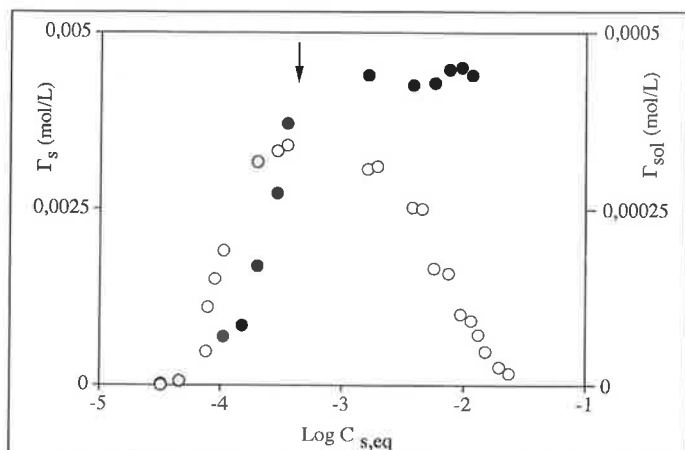


Figure 3 - (●) Isotherme adsorption du chlorure de cétilypyridinium pour une silice non poreuse (Aerosil 200) (échelle de gauche) ; pH = 3,6 ; concentration en sel : NaCl = 0,01 mol.L⁻¹. La flèche désigne la position de la CMC. (○) Variation de la concentration en 2-naphtol coadsorbé (échelle de droite) avec le surfactif sur la silice, en fonction de la concentration en chlorure de cétilypyridinium libre.

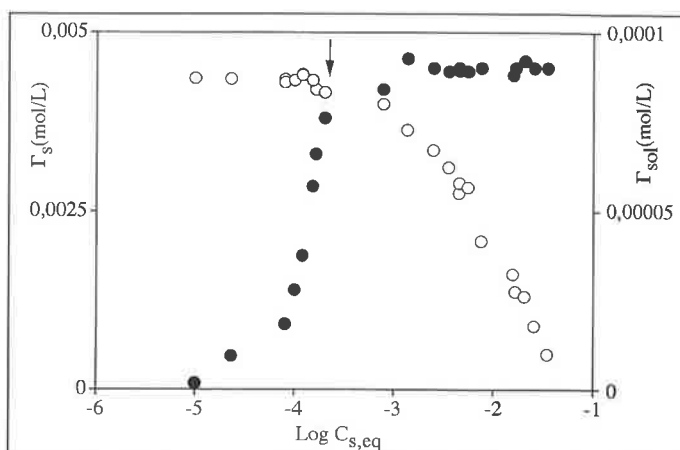


Figure 4 - (●) Isotherme d'adsorption du bromure de cétilytriméthylammonium pour une silice poreuse, le Sorbsil C30 (échelle de gauche) ; pH = 4,2 ; concentration en NaBr = 0,01 mol.L⁻¹. La flèche indique la position de la CMC. (○) Variation de la concentration en naphthalène coadsorbé (échelle de droite) avec le tensioactif sur la silice en fonction de la concentration en surfactif libre.

désorption d'un soluté relativement soluble dans l'eau exige une concentration plus importante de tensioactif qu'un soluté très hydrophobe.

Dans le cas où la molécule de soluté est elle-même adsorbée sur le solide, l'ajout d'un tensioactif peut la désorber de la surface. C'est le cas des hydrocarbures aromatiques sur la silice. La figure 4 présente le cas d'un hydrocarbure modèle, le naphthalène [10b]. Pour des raisons que l'on ne peut aborder ici, le naphthalène s'adsorbe fortement sur la silice. L'augmentation d'adsorption en composé tensioactif ne modifie pas la coadsorption de l'hydrocarbure jusqu'à la CMC. Lorsque les micelles libres apparaissent au-delà de la CMC du surfactif en équilibre, le soluté se partage entre l'interface et les micelles. On admet que le tensioactif en s'adsorbant sur les particules décroche les molécules de naphthalène de la surface des particules de silice. Elles sont alors adsolubilisées. C'est à partir de cette situation qu'elles se partagent entre agrégats de tensioactif adsorbés micelles libres et phase aqueuse.

La représentation de l'adsolubilisation peut se faire par un traitement de type distribution entre phases. On calcule une constante de partage d'adsolubilisation à partir des concentrations de soluté incorporées dans les agrégats adsorbés et de la concentration en tensioactif adsorbé. On peut également calculer une constante de solubilisation à partir des valeurs décroissantes de l'adsolubilisation, au delà de la CMC. La comparaison entre ces deux constantes obtenues à partir d'une même

série de mesures au long de l'isotherme du surfactif permet, en principe, d'obtenir des renseignements sur la structure de ces milieux.

On obtient les deux relations semblables suivantes (dans l'échelle des fractions molaires) définissant de manière opérationnelle, respectivement, les constantes de solubilisation micellaire et d'adsolubilisation :

$$P_{mic} = 55,5 \cdot \frac{\{C_{mic}^s - C_{aq}^s\}}{C_{aq}^s \cdot \{C - cmc\}}$$

$$P_{ads} = 55,5 \cdot \frac{C_{ads}^s}{C_{aq}^s \cdot \Gamma_{ads}^{surf}}$$

Les indices mic et aq se réfèrent aux phases micellaires ou aqueuses. L'indice ads aux concentrations de soluté ou de surfactif adsorbés. Les deux processus sont donc, en principe, parallèles. On peut noter, alors que la pseudo-phase micellaire ne peut être séparée du solvant, qu'il n'en est pas de même de la phase solide comprenant surfactif et soluté coadsorbés. Celle-ci peut-être séparée du liquide par ultrafiltration ou par ultracentrifugation et les concentrations de surfactif et de soluté non adsorbés sont obtenues par analyse du surnageant. P_{ads} est donc une mesure du phénomène directe alors que P_{mic} n'est obtenu qu'indirectement.

La figure 5 présente une comparaison entre les coefficients de partage d'adsolubilisation et de solubilisation micel-

laire pour quelques solutés neutres non adsorbables en l'absence de surfactif (CPC) pour une silice non poreuse à pH = 4,2. L'échantillon de solutés bien que faible est suffisamment représentatif de fonctions polaires diverses : quinones, alcools, amines et phénols. Les valeurs de P_{mic} ont été obtenues par une technique standard opérant à des concentrations en soluté subsaturées [1]. Le tracé de la bissectrice montre que pour un certain nombre de ces molécules, les constantes de partage de solubilisation et d'adsolubilisation sont rigoureusement égales. Pour ces systèmes, tout se passe comme si les structures agrégatives que forme le CPC sur la silice sont peu différentes de celles qui se forment dans l'eau. Pour d'autres solutés, l'adsolubilisation est supérieure à la solubilisation micellaire. Ces solutés sont des acides et des bases faibles sous forme moléculaire (non dissociée), dans les conditions expérimentales de pH choisies. On peut penser que le pH imposé dans la solution n'est alors pas le même que celui qui règne au voisinage du solide et que ces molécules sont partiellement dissociées à l'interface solide/liquide, d'où une interaction électrostatique qui s'ajoute à l'interaction dites hydrophobe. C'est une hypothèse *ad hoc*, mais raisonnable. On y reviendra.

Cette conclusion n'est peut-être pas générale. Ainsi, il semble que, pour des systèmes comprenant un surfactif anionique adsorbé sur l'alumine, la solubilisation micellaire d'hydrocarbures aromatiques est plus importante que l'adsolubilisation [11]. Il faut noter toutefois

que les conditions expérimentales compatibles avec des utilisations pratiques ne correspondent généralement pas à celles nécessaires pour l'obtention de constantes thermodynamiques vraies telles que celles de la figure 5. L'influence du coefficient d'activité des molécules incorporées dans les structures de tensioactif est souvent méconnue. Ainsi, lorsque les micelles sont saturées en soluté, le coefficient de partage obtenu peut-être différent d'un facteur 3 et plus de celui obtenu dans des conditions de sous-saturation. Les valeurs de P_{ads} et P_{mic} de la figure 5 ont été obtenues dans des conditions thermodynamiques telles que le coefficient d'activité des solutés était proche de l'unité.

Facteurs influant l'adsolubilisation

Les facteurs influant l'adsolubilisation sont les mêmes que ceux qui gouvernent l'adsorption des surfactifs, du moins dans le cas de surfactifs ioniques : pH, force ionique, température, volume et taille des pores dans les particules solides, surface spécifique, additifs. C'est ce que l'on va discuter maintenant.

A. Influence du pH

La question du pH est ici essentielle. Chaque oxyde minéral dans l'eau possède un point isoélectrique pI (qui ne se confond pas toujours avec le point de charge nulle). Pour la silice, l'alumine et le dioxyde de titane - les oxydes minéraux les plus utilisés - la valeur de pI est respectivement proche de 3,0 de 9,1 et de 5,6. C'est-à-dire que, pour ces oxydes, la charge des particules est négative pour les valeurs de pH supérieures à pI et positive pour les valeurs de pH inférieures à pI. La charge de surface est nulle pour $pH = pI$. Il s'ensuit que les composés tensioactifs cationiques s'adsorbent au dessus de pI et que les tensioactifs anioniques s'adsorbent en deçà de leur pI. Il est donc, en général, illusoire, à quelques exceptions près, de tenter d'adsorber un surfactif cationique sur des grains d'alumine en dessous de $pH = 9,1$. On peut aussi montrer que l'adsolubilisation dépend du pH par l'intermédiaire de la quantité de surfactif adsorbée, laquelle dépend effectivement du pH du milieu [12]. La valeur de P_{ads} semble donc indépendante du pH pour un soluté à différents pH. C'est le sens des équations (1).

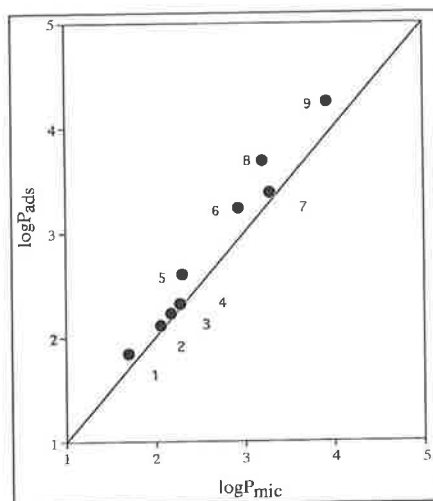


Figure 5 - Corrélation entre constantes de partage d'adsolubilisation P_{ads} et de solubilisation micellaire P_{mic} pour des solutés neutres. Le tensioactif est le bromure de cétyltriméthylammonium. Il est adsorbé sur des particules d'Aerosil 200 à $pH = 4,2$. Les composés sont : 1. phénoxy, éthanol ; 2. 3-phénoxy-1, propanol ; 3. 1,4-benzoquinone ; 4. 1,4-naphtoquinone ; 5. par-nitroaniline ; 6. 1-naphtylamine ; 7. 2-naphtalène, éthanol ; 8. 2-naphtol ; 9. 2,4,6-trichlorophénol. Les composés 5,6,8 et 9 sont susceptibles de se dissocier sous l'influence du pH. Les solutés pour lesquels $P_{ads} = P_{mic}$ sont représentés par la droite.

C'est ce qu'indique le tableau I.

La notion de pH local est souvent introduite pour signifier que, au voisinage d'un colloïde chargé, le pH est différent de celui mesuré au sein de la solution. Il est clair qu'au voisinage d'une surface chargée, la concentration des ions peut être supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la solution. Le pH (qui mesure évidemment l'activité des ions H^+) est fonction de la force ionique locale.

B. Influence de la force ionique

Pour la plupart des tensioactifs usuels, le pH n'influe pas ou peu sur leurs propriétés et en particulier sur leur CMC. Il n'en est évidemment pas de même en ce qui concerne l'addition de sels. De même que l'addition d'un électrolyte diminue la CMC des surfactifs ioniques, elle diminue la concentration d'apparition du plateau d'adsorption. En cela, la force ionique influe l'adsolubilisation [12]. Il faut noter que, comme pour le pH, la présence de sels n'a pas d'influence sur la constante d'adsolubilisation de molécules [12] (tableau I). Ce résultat semble conforme à l'intuition : alors que l'addition de sels peut avoir des conséquences structurales importantes sur des micelles tridimensionnelles en solution (transition sphère > cylindre,

par exemple), l'addition d'électrolyte n'a pas d'influence notable sur la structure bidimensionnelle des agrégats adsorbés. La seule conséquence de l'addition d'électrolytes est que l'adsorption des tensioactifs et coadsorption des molécules apparaissent simultanément pour des concentrations en tensioactif plus faibles.

C. Influence de la température

On a rappelé que les tensioactifs s'adsorbent sur les dispersions solides sous forme monomérique. On sait que les tensioactifs ioniques présentent un point de Krafft, T_K , c'est-à-dire une température en deçà de laquelle surfactif solide et monomère sont en équilibre et les micelles ne peuvent se former. La solubilité des tensioactifs augmente très rapidement pour des températures supérieures à T_K . Le point de Krafft est observé à des températures relativement élevées : $15^\circ C$ pour le sodium dodécylsulfate, $25^\circ C$ pour le bromure de cétyltriméthylammonium, pour ne prendre pour exemple que des tensioactifs classiques. Cette propriété des tensioactifs ioniques est en général un handicap dans leur utilisation puisque les micelles ne se forment pas en dessous de la température T_K ; d'où la nécessité, en solution, d'utiliser des mélanges de tensioactifs ioniques et non ioniques, ces derniers n'ayant pas de point de Krafft. Par contre, l'adsolubilisation ne dépend pas de T_K puisque l'adsorption des tensioactifs ne dépend que de la concentration en monomères. L'adsolubilisation, contrairement à la solubilisation micellaire, se manifeste donc de manière continue pour des températures inférieures et supérieures au point de Krafft.

D. Pores et surface spécifique

La présence de pores permet d'augmenter la surface spécifique des particules. Celle-ci est déterminée à partir de la mesure de la quantité d'azote adsorbée sur la dispersion à l'état de poudre. L'azote est une molécule de petite taille qui peut pénétrer les pores quelle que soit leur taille. Par contre, les composés tensioactifs ayant des tailles non négligeables et variées, l'adsorption à l'intérieur des pores dépend de la taille de ces derniers. Par exemple, la comparaison de l'adsorption du CPC sur des surfaces de silice poreuses (Sorbisil C30) et non poreuses (Aerosil 200) montre que bien

Tableau I - La variation du pH ou de la force ionique de la solution n'a pas de conséquences appréciables sur la constante de partage d'adsolubilisation de molécules neutres (échelle des molarités). Exemple : 3-phénoxy, 1-propanol coadsorbé avec le chlorure de cétylpyridinium sur une silice non poreuse.

Influence du pH		Influence de la force ionique	
C (NaCl) = 0,01 mol.L ⁻¹		pH = 4,2	
pH	P _{ads}	C (NaCl)*	P _{ads}
4,2	130	0,01	130
6,5	140	0,05	120
8,5	130	0,10	120
		0,20	110

* concentration en mol.L⁻¹

Tableau II - Le type d'oxyde minéral utilisé a peu d'influence sur le coefficient de partage d'adsolubilisation d'un soluté neutre (échelle des molarités). Entre parenthèses figure le point isoélectrique de chaque oxyde. Exemple : 1-Naphtylamine coadsorbé avec le bromure de cétyltriméthylammonium en présence de 0,01 mol.L⁻¹ de NaBr.

	Silice	dioxyde de titane	alumine
pH	6,5 (3,0)	9,0 (5,6)	10,2 (9,1)
P _{ads}	1710	2140	1850

que les surfaces spécifiques soient très différentes, respectivement 750 et 200 m²/g, les quantités adsorbées sont quasiment identiques, ce qui indique que la plus grande portion de la surface du Sorbsil C30 (telle qu'elle est mesurée par l'adsorption de l'azote) n'est pas accessible au tensioactif. C'est pourquoi, les constantes d'adsolubilisation du 2-naphtol sont sensiblement égales pour les deux silices ; respectivement avec Aerosil 200 et Sorbsil C30, au même pH de 3,6 : P_{ads} = 4 800 et 4 500 [10b].

E. Comparaison entre les propriétés d'adsolubilisation de divers oxydes minéraux

On a signalé plus haut que les oxydes minéraux les plus couramment utilisés sont la silice, l'alumine et le dioxyde de titane. Le point isoélectrique de ces différents oxydes minéraux est tel que, pour l'adsorption de tensioactifs anioniques, on utilise plutôt l'alumine alors que, pour l'adsorption de tensioactifs cationiques, on utilise préférentiellement la silice. Lors d'une étude récente, le pH des systèmes a été choisi de telle manière que les charges des particules de SiO₂, Al₂O₃ et TiO₂ soient toutes négatives. On s'est donc placé à un pH d'environ 10 pour l'alumine et pour le dioxyde de titane et de 6,5 pour la silice. Les tensioactifs cationiques sont ainsi susceptibles d'être adsorbés dans les 3 cas. On a choisi le CPC comme composé tensioactif et deux dérivés du naphthalène comme exemples de molécules hydrophobes. Le tableau II indique assez clairement que, aux incertitudes expérimentales près, les coefficients de partage d'adsolubilisation sont indépendants du type d'oxyde utilisé [13]. L'ex-

tension de ces études à l'importante classe d'oxydes minéraux que sont les argiles ne doit pas contredire ces résultats.

F. Effets d'additifs

L'addition de solutés neutres peut avoir une influence sur l'adsorption des tensioactifs sur le solide. Ainsi des solutés relativement peu solubles dans l'eau tels que les alcools aliphatiques de chaîne hydrocarbonée moyenne (du 1-butanol au 1-heptanol) [14] augmentent de manière importante l'adsorption des tensioactifs ioniques sur l'alumine au point que la couche adsorbée peut contenir jusqu'à 90 % d'additif et 10 % seulement de composé tensioactif. Toutefois, le plateau d'adsorption reste pour l'essentiel inchangé. L'effet concerne surtout les faibles concentrations de tensioactif adsorbé. Par contre, des additifs relativement bien miscibles à l'eau (alcool benzylique) désorbent les tensioactifs de la surface solide aux fortes concentrations.

Les additifs les plus intéressants à étudier sont les tensioactifs non ioniques. La raison en est la suivante : les tensioactifs non ioniques s'adsorbent souvent peu sur des surfaces minérales : c'est le cas par exemple de l'alumine. L'addition d'un composé anionique tel que le dodécylsulfate de sodium qui s'adsorbe fortement sur l'alumine pour des pH inférieurs au point isoélectrique permet l'incorporation des molécules de tensioactifs neutres par un phénomène similaire à l'adsolubilisation. On forme alors des agrégats mixtes de tensioactifs plus riches en surfactif non ionique qu'anionique parce que la CMC des composés non ioniques est généralement plus faible que celle des composés ioniques.

Il est important de noter, et on y reviendra, que l'interprétation des phénomènes de surface prend le plus souvent pour base les résultats connus en solution. C'est particulièrement vrai pour la formation de micelles mixtes qui a fait l'objet d'un grand nombre de travaux tant expérimentaux que théoriques [1]. Or, il semble bien que les modèles utilisés pour rendre compte de la formation de micelles mixtes en solution (en particulier les adaptations du modèle des solutions régulières) ne s'appliquent pas ou mal aux agrégats mixtes de surface. Les raisons de ces échecs ne sont pas élucidées actuellement.

Le phénomène d'adsolubilisation a été également mis à profit pour incorporer des polymères non ioniques aux interfaces solide/eau. Un certain nombre de travaux récents montrent que des tensioactifs anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium adsorbé sur l'alumine peuvent incorporer des polymères non ioniques hydrosolubles tels que le poly(vinylpyrrolidone) [15].

Quelques exemples d'applications de l'adsolubilisation

On citera ici quelques domaines d'application récents de l'adsolubilisation.

1. Environnement

Les hydrocarbures et de nombreux pesticides s'adsorbent sur les sols, les roches ou sur des colloïdes naturels. Le lavage des sols à l'aide de composés tensioactifs est une technique directement liée à l'adsolubilisation. C'est la situation décrite plus haut pour le naphthalène (figure 4). De très nombreux travaux concernent actuellement cet effet ou les acides naturels humiques jouent parfois le rôle des composés tensioactifs [16].

2. Vectorisation du médicament

Les composés tensioactifs interviennent dans de nombreuses formulations pharmaceutiques en présence d'excipients divers (souvent des oxydes minéraux). Ces composés ont un rôle important dans la biodisponibilité des molécules actives [17].

3. Chromatographie micellaire

La technique de la HPLC s'est diversifiée et les composés tensioactifs micellisés sont utilisés pour éluer par solubilisation micellaire des composés divers. A côté de la chromatographie micellaire se développe actuellement une chromatographie admicellaire ou c'est l'adsolubilisation qui est le phénomène porteur [18].

4. Catalyse admicellaire

De même qu'il existe une catalyse micellaire, terme un peu usurpé impliquant que des espèces chimiques peu solubles dans l'eau et donc ne pouvant facilement se rencontrer peuvent être concentrées dans le volume micellaire et interréagir selon des cinétiques parfois rapides, une catalyse admicellaire a été proposée avec les mêmes buts que la précédente, présentant l'avantage important de l'utilisation du pH du milieu comme variable d'exploitation puisque, une réaction ayant eu lieu, les produits de la réaction peuvent être récupérés par désorption du tensioactif en se plaçant dans une zone de pH adéquate pour le solide considéré [19].

5. Formation de films ultra-minces

La formation de films ultra-minces sur des substrats solides a été l'objet d'un grand nombre de travaux. On a cherché à former des films organiques conducteurs utilisant, par exemple, le polypyrrole avec pour application la fabrication d'électrodes, des lubrifiants solides pour l'industrie électronique, en microlithographie, pour modifier les propriétés des poudres inorganiques tels que les oxydes minéraux afin de les rendre compatibles avec les matériaux composites auxquels ils sont souvent mélangés (caoutchoucs).

Les couches de tensioactifs organisées sur des surfaces solides peuvent être utilisées pour concentrer des composés susceptibles de se polymériser permettant la formation de films ultra-minces. Ainsi des composés tels que le styrène [20], le pyrrole [21] ou le tétrafluoroéthylène [22], relativement peu solubles dans l'eau, peuvent être adsolubilisés et polymérisés *in situ*. L'épaisseur du film formé est alors sensiblement égale à celle de la double couche de tensioactif dans laquelle la polymérisation a eu lieu. Des mesures de microscopie à champ proche permettent de confirmer la structure de ces films. On distingue 4 étapes essentielles :

– 1. Formation d'admicelles sur le

substrat solide, ce qui suppose une connaissance du point de charge nulle du solide et des conditions optimales pour la formation d'une bicouche aussi continue que possible.

– 2. Addition du monomère à polymériser ; c'est l'étape d'adsolubilisation.

– 3. Polymérisation *in situ* par l'addition d'un initiateur tel que le persulfate de sodium.

– 4. Récupération des films par des procédés de lavage ou par variation du pH du milieu.

Ce procédé admicellaire est actuellement appliqué à de nombreux systèmes polymérisables ainsi que l'atteste brevets et articles fondamentaux

Conclusions

La formation d'agrégats de surface à l'interface solide/eau pour des concentrations en composé tensioactif inférieures à la CMC induit parallèlement l'incorporation d'espèces moléculaires ou ioniques, molécules peu solubles dans l'eau. Ce phénomène a pris les noms d'adsolubilisation ou de coadsorption. Il dépend de manière fondamentale de la quantité de tensioactif adsorbée et, en ce sens, il est fonction de l'état de surface du solide. Pour des concentrations d'équilibre en tensioactif supérieures à la CMC, les solutés se partagent entre les agrégats adsorbés et les micelles libres.

L'adsolubilisation présente des similitudes avec la solubilisation micellaire. Les travaux récents semblent indiquer que les constantes d'adsolubilisation sont proches des constantes de solubilisation micellaire. Ce résultat pourrait indiquer que les structures admicellaires sont voisines de celles de micelles libres en solution. Les constantes d'adsolubilisation de solutés neutres semblent indépendantes de la force ionique et du pH du milieu, ainsi que de l'état de surface dans le cas de solides minéraux.

Le phénomène d'adsolubilisation permet d'envisager des applications spécifiques dans des milieux très divers. Le lavage des sols pollués par les hydrocarbures ou certains pesticides, la fabrication de films ultra-minces et la catalyse admicellaire sont actuellement parmi les voies d'application les plus prometteuses.

Remerciements, à des titres divers : V. Monticone, P. Favoritti, F. Brosset.

Références

- [1] *Solubilization in surfactant aggregates*, Eds Christian S.D., Scamehorn J.F., Surfactant Science Series n° 55, M Dekker, N.Y., 1995.
- [2] Rennie A.R., Lee E.M., Simister E.A., Thomas R.K., *Langmuir*, 1990, 6, p. 1031-1034.
- [3] Manne S., Cleveland J.P., Gaub H.E., Stucky G.D., Hansma P.K., *Langmuir*, 1994, 10, p. 4409-4413.
- [4] Levitz P., Van Damme H., Keravis D., *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, p. 2228-2235.
- [5] Wangnerund P., Olofsson G., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1992, 153, p. 392-398.
- [6] Kunjappu J.T., Somundaran P., *Colloid Interf. Sci.*, 1995, 175, p. 520-521.
- [7] *Coagulation and flocculation*, Ed., Dobias B., Surfactant Science Series, vol. 47, 1993.
- [8] Stigter D., Williams R.J., Mysels K.J., *J. Phys. Chem.*, 1955, 59, p. 330-336.
- [9] Nun C.C., Schechter R.S., Wade W.H., *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, p. 3271-3272.
- [10] a) Monticone V., Mannebach M.H., Treiner C., *Langmuir*, 1994, 10, p. 2395-2398 ; b) Monticone V., Treiner C., *Langmuir*, 1995, 11, p. 1753-1759.
- [11] Park J.W., Jaffé P.R., *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, p. 2559-2565.
- [12] Monticone V., Treiner C., *Colloids, Surf. A.*, 1995, 104, p. 285-293.
- [13] Favoritti P., Monticone V., Treiner C., *J. Colloid Interf. Sci.*, (in press) 1996.
- [14] Lee C., Yeskie M.A., Harwell J.H., O'Rear E.A., *Langmuir*, 1990, 6, p. 1758-1762.
- [15] Esumi K., Yamanaka Y., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1995, 172, p. 116-120.
- [16] Fabre B., Ayele J., Mazet M., Lafrance P., *Revue des Science de l'eau*, 1990, 3, p. 277-292.
- [17] Bernard R., Fuchs, Strnadova M., Sigg J., Vitzhum J., Rupprecht H., *Progress Coll. Polym. Sci.*, 1990, 83, p. 110-117.
- [18] Barton J.W., Fitzgerald T.P., Lee C., O'Rear E.A., Harwell J.H., *Sep. Sci. Tech.*, 1988, 23, p. 637-643.
- [19] Scamehorn J.F., Harwell J.H., *Surfactant-based separation processes*, Surfactant Science Series, vol 33, M Dekker, N.Y., 1989, p. 155-171.
- [20] O'Haver J.H., Harwell J.H., O'Rear E.A., Snodgrass L.J., Waddell, *Langmuir*, 1994, 10, p. 2588-2593.
- [21] Funkhauser G., Arévalo M.P., Glatzhofer D.T., O'Rear E.A., *Langmuir*, 1987, 3, p. 531-537.
- [22] Lai C.L., Harwell J.H., O'Rear E.A., *Langmuir*, 1995, 11, p. 905-911.

Mécanismes de rupture des émulsions de bitume routier

Maurice Bourrel* *ingénieur*, Francis Verzaro* *ingénieur*

Breaking mechanisms of asphalt emulsions for road construction

A modern technique for road asphalt paving consists in prior emulsification of asphalt in water and then in spreading the emulsion onto the road. A high self stability of the emulsion is looked for. However, the success of a road work depends heavily on the kinetics of emulsion destabilization upon using.

Very complex physico-chemical mechanisms operate during emulsion breaking through the contact with the mineral aggregates.

In this paper, we review the three main mechanisms of the breaking of cationic emulsions which are the most widely used for road paving :

- adsorption onto the mineral surface,
- pH increase due to the aggregate,
- water removal.

They are independently and quantitatively investigated, and their operability conditions are analyzed.

Émulsions, bitume, route, tensioactifs cationiques

Emulsions, asphalt, road, cationic surfactants

La mise en œuvre du bitume pour les travaux routiers nécessite de le fluidifier pour le rendre manipulable. Trois méthodes sont utilisées :

- La dilution par des solvants qui s'évaporent après la mise en place. Cette technique est fortement remise en cause pour des questions de sauvegarde de l'environnement, même si des progrès importants ont été réalisés sur le choix des solvants. Elle est de moins en moins employée.
- Le chauffage, à des températures de l'ordre de 130 à 160 °C. C'est la technique la plus largement utilisée à l'heure actuelle. Elle nécessite cependant des moyens lourds de mise en œuvre puisque le bitume ou les enrobés doivent être maintenus à haute température jusqu'à leur arrivée sur le chantier. Le bitume

chaud provoque également des émissions de « fumées » dont l'impact sur l'environnement fait l'objet de questions.

- La mise en émulsion dans l'eau. Le bitume chauffé est mélangé en usine avec une solution aqueuse d'émulsifiant. L'émulsion à eau externe ainsi produite est très fluide et peut être facilement transportée et stockée à froid pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois. Cette technique, qui a vu le jour il y a une quarantaine d'années, est en développement constant. A l'origine réalisées avec des tensioactifs anioniques et encore utilisées, particulièrement aux États-Unis, les émulsions de bitume pour applications routières font aujourd'hui principalement intervenir des tensioactifs cationiques et particulièrement des amines grasses en milieu aqueux acide.

Le cahier des charges de l'application exige en effet de pouvoir maîtriser la cinétique de rupture de l'émulsion sur les granulats minéraux, rupture qui doit conduire *in fine*, une fois l'eau éliminée, à la formation d'un film continu de

bitume liant les granulats et à une bonne adhésion de ce bitume sur le minéral. De ces deux points de vue, les tensioactifs cationiques présentent des avantages par rapport aux anioniques.

Dans ce travail, on étudiera plus particulièrement les mécanismes responsables de la rupture de l'émulsion sur le minéral et les paramètres qui les affectent. Il semble, en effet, paradoxal de chercher à obtenir une émulsion présentant à la fois une bonne stabilité au stockage et une bonne aptitude à se rompre au contact du granulat.

Trois mécanismes de rupture principaux seront successivement passés en revue :

- l'adsorption sur la surface minérale,
- la remontée de pH induite par le granulat,
- l'évacuation de l'eau.

Les conditions expérimentales ont été choisies pour étudier ces mécanismes de façon indépendante.

* Groupement de Recherches de Lacq, Elf Aquitaine/Ceca SA, BP 34, 64170 Lacq. Tél. : 59.92.66.91. Fax. : 59.92.67.65.

Produits utilisés et techniques expérimentales

Quatre tensioactifs fabriqués par CECA ont été employés dans ce travail : Dinoram S (propylène diamine dérivée du suif), Dinoram S modifié, Polyram SL (polypropylène polyamine dérivée du suif, modifiée), Stabiram MS3 (sel d'ammonium quaternaire dérivé du suif).

Les bitumes sont caractérisés par leur indice de pénétrabilité (180/220, 80/100, etc.). Plus cet indice est élevé, plus le bitume est mou.

Divers agrégats minéraux ont été utilisés, certains après broyage plus ou moins important pour modifier leur aire spécifique (cas du quartzite). Les granulats non broyés (cas des matériaux utilisés pour les remontées de pH) appartiennent aux classes granulaires suivantes : 0/2 - 2/6 - 6/10. Ces chiffres sont exprimés en mm de maille de tamis. Chaque classe représente la partie tamisée comprise entre le tamis de maille inférieure et le tamis de maille supérieure.

Les émulsions ont été préparées au laboratoire à l'aide d'un moulin colloïdal Emulbitume-Corlay, à partir de bitume chauffé à 130 °C, d'une part, et d'une solution d'émulsifiant à 60 °C, d'autre part.

La teneur en bitume est de 60 % en général. La distribution des tailles des particules a été déterminée au granulomètre laser Cilas (diffraction de la lumière). Elle est caractérisée par le diamètre équivalent (en surface) de Sauter.

Dans l'émulsion, la totalité de l'agent tensioactif n'est pas concentrée à l'interface eau-bitume mais se répartit entre l'interface et la phase continue aqueuse. La composition de la phase continue est déterminée par analyse de la phase surnageante obtenue après centrifugation de l'émulsion. La granulométrie de l'émulsion ayant subi la centrifugation a été mesurée et comparée à celle de l'émulsion d'origine. On n'observe aucune modification, ce qui montre que la centrifugation ne provoque pas la rupture de l'émulsion.

Le dosage du tensioactif est effectué selon la méthode d'Epton de titration en deux phases.

La rupture de l'émulsion au contact de l'agrégat minéral (hétérofloculation) est évaluée par la mesure du couple nécessaire pour agiter le mélange agrégat -

émulsion à vitesse constante. Dans un type de procédure expérimentale, on ajoute la poudre minérale à l'émulsion (30 g) à débit constant (de l'ordre de 0,3 g/s) jusqu'au moment où l'hétérofloculation se produit. Le couple de l'agitateur est enregistré de façon continue. La prise en masse se traduit par une cassure sur l'enregistrement. L'indice de rupture I_R est défini comme la masse de minéral nécessaire pour rompre 100 g d'émulsion. La reproductibilité de la méthode est meilleure que 5 %.

Dans une procédure différente, l'émulsion (généralement 6 g) est rapidement ajoutée sous agitation au granulat (20 g) contenant éventuellement divers additifs. L'évolution du couple en fonction du temps est enregistrée. Une discontinuité sur la courbe permet de repérer le temps de rupture.

L'aire spécifique de l'agrégat a été déterminée par BET, à l'azote.

Pour mesurer l'adsorption du tensioactif sur le quartzite, on met en contact dans des tubes à essais, à 25 °C pendant 24 h, 13 g de poudre de quartzite (1 m²/g) et 20 cm³ de solutions de tensioactif à différentes concentrations. Les tubes sont ensuite centrifugés et la phase aqueuse surnageante est dosée. L'adsorption du tensioactif est obtenue par différence avec la concentration initiale (méthode des restes). L'isotherme d'adsorption est tracée en portant la quantité d'agent tensioactif adsorbé en fonction de la concentration de la phase aqueuse correspondante.

Rupture par adsorption

L'utilisation de tensioactifs cationiques pour émulsifier le bitume confère une charge électrique positive aux gouttelettes de bitume. L'interaction de ces dernières paraît donc devoir être très attractive avec les matériaux siliceux (à charge de surface négative) qui constituent une large part des minéraux employés dans la

réalisation des routes, et donc conduire à une rupture rapide de l'émulsion.

En fait, la situation est plus complexe car une partie du tensioactif introduit dans le système ne se trouve pas à l'interface bitume-eau mais est dissoute dans la phase continue de l'émulsion (tensioactif « libre »). Elle a été mise en évidence expérimentalement [1] et peut représenter jusqu'à 20-30 % de la quantité totale de tensioactif, excédant alors sa concentration micellaire critique (CMC).

La discussion de l'interaction de l'émulsion avec la surface minérale doit donc prendre en compte la possibilité d'une compétition entre l'adsorption du tensioactif libre et l'adsorption des gouttelettes de bitume (hétérofloculation) : si le tensioactif est le premier à s'adsorber, alors il modifie la charge électrique de l'agrégat minéral et peut provoquer une répulsion électrostatique avec les gouttelettes de bitume.

Il est clair alors que la rupture de l'émulsion sera retardée et ne se produira que sous l'effet de facteurs autres que l'adsorption, tels qu'une remontée de pH ou l'évacuation de l'eau.

L'adsorption du tensioactif sur le minéral doit être considérée du point de vue statique (quantité adsorbée à l'équilibre) et du point de vue cinétique.

Du point de vue statique, la figure 1 montre l'isotherme d'adsorption du Dinoram S sur le quartzite broyé, d'aire spécifique 1 m²/g. La partie supérieure de la figure représente schématiquement l'état de la surface correspondant aux différents domaines de concentration du tensioactif dans la phase aqueuse C_E en équilibre avec la surface.

Le schéma de la figure 1 est déduit de mesures de mobilité électrophorétique

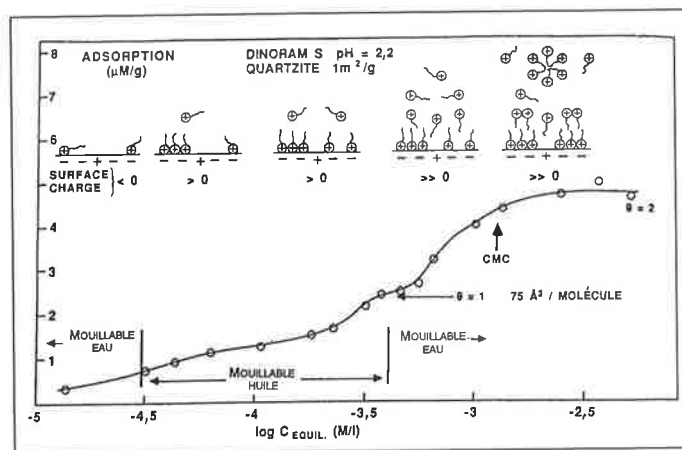


Figure 1 - Isotherme d'adsorption du Dinoram S sur quartzite broyé.

des particules de quartzite dans la solution de tensioactif, ainsi que de la détermination de changements de mouillabilité du minéral en fonction de la concentration en tensioactif. A très basse concentration, le quartzite est mouillable à l'eau. Sa charge de surface, aux conditions de pH de l'expérience, est négative. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la charge de surface s'inverse et devient positive. La mouillabilité change également, la quartzite devenant hydrophobe et préférentiellement mouillable à l'huile. A forte concentration, la mouillabilité s'inverse à nouveau pour devenir favorable à l'eau. Ceci est dû à la formation d'une bi-couche de tensioactif, ce que l'on traduit par un taux de recouvrement de la surface $\theta = 2$. On peut à partir de là calculer l'aire occupée par la molécule : on trouve 75 \AA^2 pour le Dinoram S, ce

qui est raisonnable pour ce type de molécule.

La cinétique d'adsorption est décrite sur la *figure 2* pour le Dinoram S. La concentration en tensioactif dans la solution est 2 000 ppm, suffisante pour saturer la surface et permettre d'établir la bi-couche (plateau de l'isotherme d'adsorption). En ordonnée, on a porté la quantité adsorbée rapportée à l'équilibre (plateau). On voit que l'adsorption est très rapide dans un premier temps puisque environ la moitié de l'adsorption finale est réalisée après seulement 30 s de contact. L'inversion de la charge électrique de surface se produisant dès que 20 % de l'adsorption au plateau sont réalisés, on voit que la surface minérale devient rapidement répulsive vis-à-vis des gouttelettes de bitume (après quelques secondes de contact), évitant une hétéroflocculation trop massive de

l'émulsion sur le minéral. Des expériences de mesure de temps de rupture ont montré que le prétraitement du granulat par du tensioactif retarde très peu la rupture par rapport au cas où il est utilisé brut, confirmant ainsi que le tensioactif tend à s'adsorber plus rapidement que les gouttelettes de bitume [1].

La *figure 2* montre également que si une fraction importante du tensioactif s'adsorbe rapidement, il faut attendre par contre beaucoup plus longtemps pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint (plusieurs dizaines de minutes). Ceci s'explique par le

fait que les dernières molécules de tensioactif doivent, pour s'adsorber, vaincre un potentiel de répulsion électrostatique imposé par les molécules déjà adsorbées. La diffusion des molécules à travers cette barrière de potentiel est possible, mais elle est d'autant plus lente que la barrière est élevée [2, 3, 4].

Une évaluation classique de la rupture d'une émulsion de bitume au contact d'un agrégat minéral consiste à déterminer la masse d'une poudre minérale siliceuse de référence qu'il faut ajouter à 100 g d'émulsion pour provoquer la prise en masse. Cette quantité constitue « l'indice de rupture » I_R . Une amélioration a été réalisée au laboratoire en mesurant le couple nécessaire pour actionner l'agitateur assurant le mélange émulsion-poudre au fur et à mesure de l'ajout (s'effectuant à débit contrôlé) de cette dernière [1].

Il est intéressant de remarquer qu'il est d'usage courant, dans la profession routière, de classer les émulsions en émulsions à rupture rapide, semi-rapide ou lente selon la valeur de l'indice de rupture, donc en faisant correspondre une notion de temps à une mesure de masse, qui, a priori, décrit principalement les aspects géométriques du système comme le montre le modèle simple illustré sur la *figure 3*

On peut penser en effet que l'indice de rupture correspond à la quantité de minéral nécessaire pour flocculer la totalité des gouttelettes de bitume. La *figure 3a* représente une situation avant coalescence dans laquelle des gouttelettes de bitume rassemblent deux grains minéraux tandis que d'autres grains se trouvent séparés par deux couches de gouttelettes.

Une modélisation simplifiée de ces deux cas de figure est représentée sur les schémas des *figures 3b* et *3c*, dans lesquels les gouttelettes de bitume sont supposées monodisperses (diamètre d) et distribuées de façon dense entre des surfaces minérales planes (aire spécifique S). Si V est le volume de bitume contenu dans 100 g d'émulsion, alors on trouve pour la masse de minéral m_B nécessaire pour l'adsorber :

$$m_B = 6/\pi \cdot V/Sd \quad (1)$$

pour le cas de la *figure 3b*.

$$m_B = 3/\pi \cdot V/Sd \quad (2)$$

pour le cas de la *figure 3c*.

En fait, il convient d'ajouter à cette

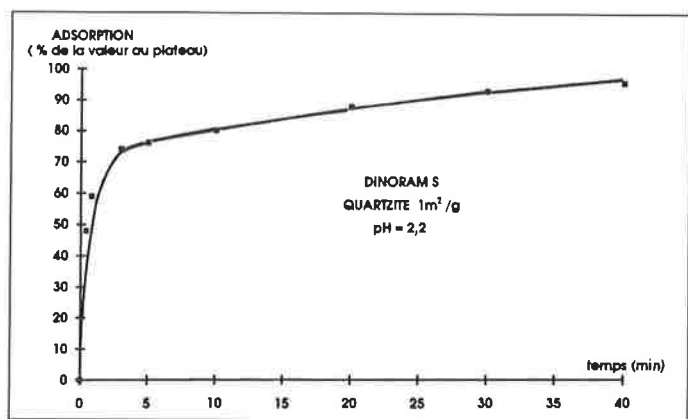


Figure 2 - Cinétique d'adsorption du Dinoram S sur quartzite.

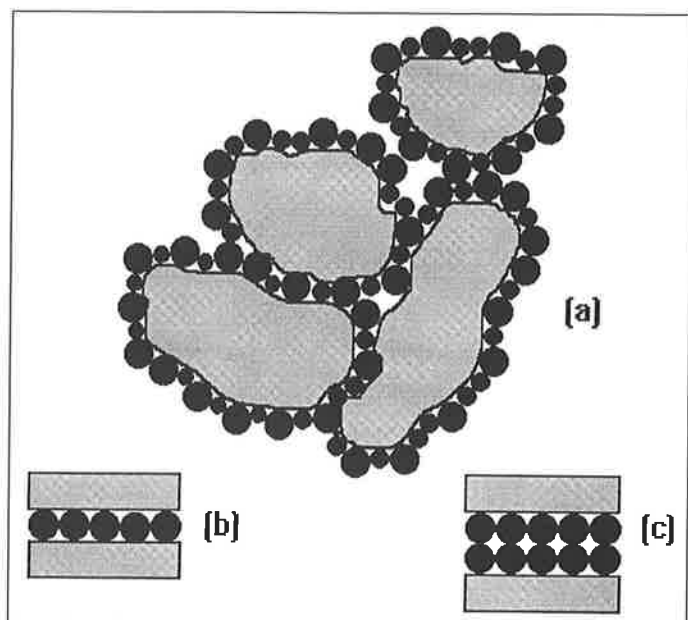


Figure 3 - Modèle géométrique pour l'hétéroflocculation d'une émulsion de bitume sur un agrégat.

valeur la quantité de granulat nécessaire pour adsorber le tensioactif de la phase continue, granulat qui, en première approximation, ne contribue pas à l'hétérofloculation de l'émulsion puisqu'il présente une répulsion électrostatique vis-à-vis des gouttelettes de bitume. Si c est la concentration en tensioactif libre dans la phase aqueuse (en mole/L), A l'aire occupée par la molécule à la surface du granulat et N_A le nombre d'Avogadro, on trouve que la masse de minéral m_T nécessaire pour l'adsorber est :

$$m_T = 10^{-3} N_A (100 - V) c A / S \quad (3)$$

D'où pour l'indice de rupture :

$$I_R = 6/\pi \cdot V/Sd + 10^{-3} N_A (100 - V) c A / S \quad (4)$$

$$\text{ou } I_R = 3/\pi \cdot V/Sd + 10^{-3} N_A (100 - V) c A / S \quad (5)$$

On voit donc que I_R varie comme l'inverse de l'aire spécifique du minéral utilisé et dépend du diamètre des particules de l'émulsion et de la concentration en tensioactif libre.

On peut tenter de calculer des ordres de grandeur des valeurs de I_R dans le cadre de diverses hypothèses. Supposons qu'on utilise une émulsion classique à 60 % de bitume ($V = 60 \text{ cm}^3$), de diamètre moyen $d = 3,2 \text{ }\mu\text{m}$, stabilisée au Dinoram S, contenant 1 000 ppm de tensioactif libre dans l'eau, c'est-à-dire $c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/L}$, et qu'on détermine l'indice de rupture à l'aide d'un quartzite broyé et lavé, d'aire spécifique $1 \text{ m}^2/\text{g}$. On trouve $m_B = 36,0 \text{ g}$ ou $m_B = 18 \text{ g}$ selon qu'on utilise l'équation (1) ou (2).

En ce qui concerne m_T , d'après les figures 1 et 2, on peut prendre pour A $37,5 \text{ \AA}^2$ ou 75 \AA^2 selon que l'on considère que le minéral adsorbe au maximum de sa capacité (bicouche au plateau), ou bien seulement la moitié de cette valeur (pour des raisons de cinétique). On trouve alors $m_T = 45$ ou $m_T = 22,5 \text{ g}$. Ceci conduit alors à :

$$40,5 < I_R < 81$$

L'expérience réalisée dans ces conditions a donné $I_R = 130$. Les valeurs obtenues à partir du modèle sont sensiblement inférieures à la valeur expérimentale. Dans l'expérience d'évaluation de l'indice de rupture, un aspect cinétique intervient qui peut être la cause d'un surdosage en granulat et, par conséquent, de l'obtention d'une valeur plus élevée de I_R .

Une autre vérification du modèle géométrique a été effectuée en déterminant l'effet de l'aire spécifique S du minéral (du quartzite broyé à différentes granulométries) sur l'indice de rupture.

On voit, sur la figure 4, que l'indice de rupture varie linéairement avec S^{-1} comme prévu par l'équation 4.

Les effets de la concentration en tensioactif libre et du diamètre moyen de l'émulsion sont illustrés sur la figure 5. On a fait varier la concentration en tensioactif libre en rajoutant, à une émulsion donnée, de l'eau contenant une concentration variable de tensioactif. On voit que l'augmentation de la concentration en tensioactif conduit à une élévation de l'indice de rupture, comme prévu par les équations 4 ou 5.

Par ailleurs, on observe que, pour une concentration en tensioactif libre donnée, l'indice de rupture diminue lorsque le diamètre moyen de l'émulsion augmente, conformément à l'équation 4.

L'ensemble des résultats ci-dessus tend donc à montrer le caractère géométrique, et donc statique, de l'évaluation de l'hétérofloculation à l'aide de l'indice de rupture.

Le caractère cinétique de l'hétérofloculation est plus directement mis en évidence par la mesure du

« temps de rupture » qui consiste à déterminer le temps nécessaire pour qu'un mélange, dans des proportions déterminées, de granulat et d'émulsion, prenne en masse au cours du malaxage. Une variante de ce test a été mise en œuvre dans la réalisation de la mesure de l'indice de rupture : l'ajout de poudre minérale à l'émulsion est interrompu avant la rupture complète de l'émulsion et on détermine le temps nécessaire pour que la prise en masse se produise. On observe que, lorsque la quantité d'agrégat introduite dans le

système est trop faible, la prise en masse ne se produit pas, même en attendant très longtemps. Il faut s'approcher suffisamment de la quantité correspondant à l'indice de rupture ($> 90 \%$ de cette valeur) pour voir un effet cinétique. Le temps de rupture diminue alors au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'indice de rupture [1].

Cet effet cinétique est à attribuer à l'existence d'une cinétique d'adsorption des gouttelettes de bitume sur le granulat du même type que celle décrite sur la figure 2 pour le tensioactif : une première phase rapide est suivie d'une deuxième phase plus lente. Ceci a pu être observé au laboratoire, et a également été rapporté dans la littérature [5].

En conclusion, le test de l'indice de rupture fait essentiellement intervenir les paramètres géométriques de l'ensemble émulsion-agrégat. Il sera d'autant plus pertinent que les conditions de l'application feront intervenir un rapport aire spécifique de l'agrégat/volume d'émulsion proche de celui de l'indice de rupture. Sinon, d'autres facteurs devront

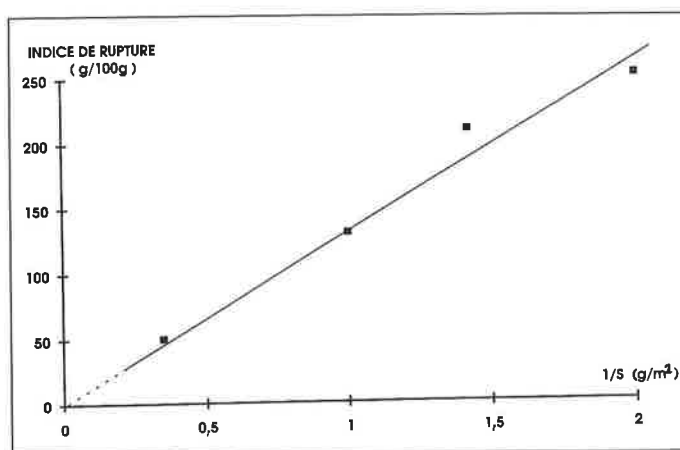


Figure 4 - Variation de l'indice de rupture en fonction de l'aire spécifique.

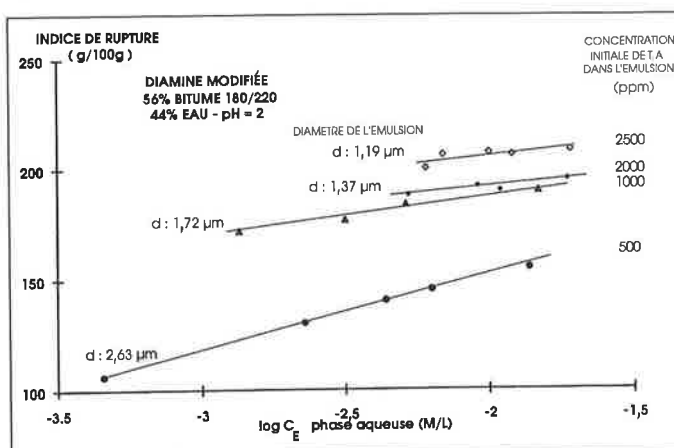


Figure 5 - Effets de la concentration en tensioactif libre et du diamètre de l'émulsion.

intervenir pour provoquer la rupture de l'émulsion : modification du pH de l'émulsion ou évacuation de l'eau par drainage ou évaporation.

Rupture par remontée du pH

Les émulsions cationiques sont formulées à pH acide pour provoquer l'ionisation des amines grasses qui présentent alors un caractère tensioactif et permettent de stabiliser l'émulsion. Réciproquement, une augmentation du pH conduit à la déprotonation de l'amine et à sa désactivation, entraînant la rupture de l'émulsion.

Certains matériaux minéraux, calcaires notamment, se dissolvent à pH faible et consomment de l'acide, provoquant une remontée du pH. On peut donc penser que l'utilisation de tels matériaux pour la construction routière conduira à une rupture de l'émulsion plus rapide que dans le cas de l'emploi de matériaux « non réactifs », comme les matériaux siliceux par exemple.

En dehors de la dissolution, certains matériaux peuvent également provoquer des variations de pH par modification de l'équilibre d'ionisation de sites superficiels. Les variations (volumiques) de pH liées à ce phénomène ne deviennent cependant sensibles que lorsque l'aire spécifique du granulat est très élevée, ce qui est rarement le cas dans les applications routières.

Pour étudier, au laboratoire, la capacité des granulats à provoquer une remontée du pH, il est nécessaire d'être en présence d'un excès d'eau pour pouvoir faire la mesure du pH à l'aide d'une électrode. Les proportions retenues sont donc de 300 g de granulat pour 300 g de phase aqueuse, ce qui constitue un rapport inférieur à celui que l'on rencontre dans la pratique. (Typiquement, pour une « grave-émulsion », par exemple, le rapport granulat/émulsion est de 100/7, ce qui correspond à un rapport granulat/phase aqueuse de 100/2,8). Les remontées de pH mesurées au laboratoire sont donc certainement inférieures à celles qui se produisent dans les conditions des chantiers routiers.

Les résultats obtenus pour différents matériaux industriels sont donnés sur la figure 6. La phase aqueuse contient

20 000 ppm de Polyram SL de Ceca.

On voit que des matériaux calcaires comme Saint-Eloi conduisent à des remontées de pH très rapides alors que des matériaux purement siliceux comme Vignats ne présentent pas ou peu de remontées de pH.

L'impact de la remontée de pH sur la cinétique de rupture de l'émulsion de bitume a été simulé en ajoutant de la soude en granulés à l'agrégat minéral avant contact avec l'émulsion. On détermine ensuite le temps de rupture de l'émulsion pour différentes concentrations en soude.

Les résultats sont reportés sur la figure 7, qui donne également les conditions expérimentales. Ces conditions ont été choisies pour que l'on obtienne des temps de rupture raisonnablement mesurables. Elles correspondent approximativement à l'application industrielle « coulis bitumineux ». Deux types de tensioactifs ont été utilisés : une diamine (Dinoram S) et un sel d'ammonium quaternaire (Stabiram MS3).

Avec la diamine, le temps de rupture diminue de façon extrêmement violente lorsque la concentration en soude augmente. La déprotonation du tensioactif entraîne en effet une disparition des répulsions électrostatiques qui stabilisaient l'émulsion et une rupture de celle-ci. Les valeurs de pH correspondant à 2 à 3 g/L de NaOH dans le système avec Dinoram S ont été mesurées sur des systèmes « équivalents », sans agrégat minéral et sans bitume. On trouve des valeurs comprises entre 8 et 9,5.

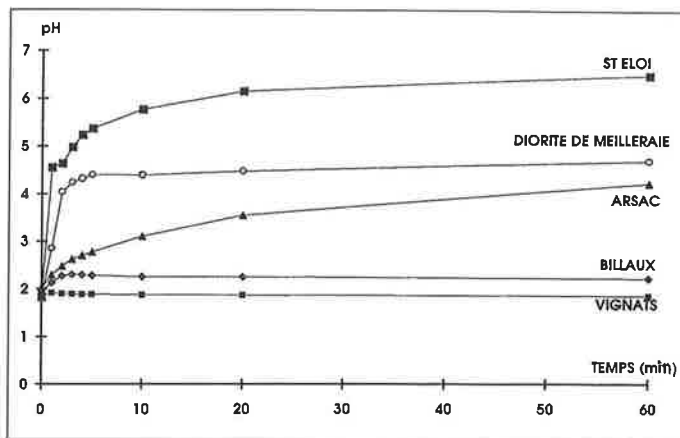


Figure 6 - Remontées du pH pour divers matériaux.

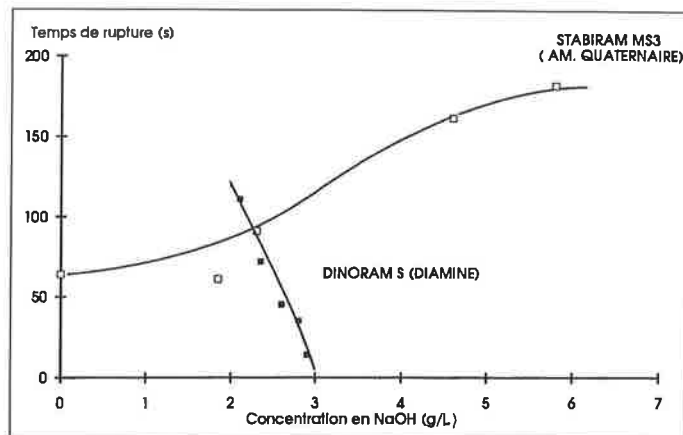


Figure 7 - Effet de l'ajout de soude sur la cinétique de rupture des émulsions de bitume.

Conditions expérimentales :

- Dinoram S : 15 g de sable du gave + 5 g de filler + 3 g d'eau à 10 000 ppm de tensioactif et NaOH variable.
- Stabiram MS3 : 15 g de sable + 5 g de filler + 1 g d'eau à 5000 ppm de tensioactif et NaOH variable.
- 6 g d'émulsion dans tous les cas.
- La concentration en NaOH est rapportée à la phase aqueuse du système.

Dans la pratique, l'utilisation de matériaux très « réactifs » du point de vue du pH peut conduire à une rupture tellement rapide de l'émulsion au contact du granulat que l'enrobage même de ces granulats pose problème. C'est le cas par exemple du granulat de Saint-Eloi (figure 6) qui nécessite l'utilisation de formulations tensioactives adaptées.

Avec l'ammonium quaternaire (figure 7), l'addition de soude provoque, au contraire, de façon surprenante, une augmentation du temps de rupture. (Les valeurs du pH dans les systèmes « équivalents » varient de 12,5 à 13 quand la concentration en soude varie de 2 à 6 g/L). Cet effet est à attribuer à l'augmentation de la force ionique dans le système qui provoque, dans un premier temps, une diminution de la solubilité du tensioactif dans l'eau et son adsorption à l'interface bitume-eau, entraînant alors une augmentation de stabilité de l'émul-

Tableau I : Effet de la nature du minéral sur l'indice de rupture.

Matériau	Filler Sikaïsol non lavé	Filler Sikaïsol lavé	Calcaire	Quartzite
Aire spécifique (m ² /g)	0,3	0,3	1,3	1,3
Indice de rupture	135	195	45	110

Tableau II : Bitumes utilisés pour l'étude de l'effet de la viscosité sur la coalescence.

Bitume	LV	180/220	80/100	60/70	HV
Viscosité (Pa.s) $\gamma = 0,01 \text{ s}^{-1} \text{ T} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$	500	37 000	54 350	65 800	233 000

sion. Aux concentrations élevées en électrolyte, le temps de rupture de l'émulsion diminue. Ce phénomène a été étudié en détail par ailleurs [1].

Une autre façon de mettre en évidence l'effet déstabilisant de la remontée du pH consiste à mesurer l'indice de rupture avec des minéraux plus ou moins réactifs.

Les conditions normalisées de mesure de l'indice de rupture prévoient l'utilisation d'une poudre minérale particulière (filler Sikaïsol, commercialisé par la société Sika). Ce matériau, principalement siliceux, a une aire spécifique de 0,3 m²/g. Nous avons déterminé au laboratoire qu'il induit en fait une remontée du pH de 2 à 5 en 5 min lorsqu'il est utilisé brut. Lavé à l'acide chlorhydrique à pH = 3 puis séché, il ne provoque plus de remontée de pH. Nous avons reporté sur le *tableau I* les indices de rupture obtenus avec le filler Sikaïsol avant et après lavage, ainsi qu'avec du calcaire du Boulonnais et du quartzite broyés à 1,3 m²/g. L'émulsion contient 60 % de bitume 180/220 et 2 000 ppm de Dinoram S à pH = 2. Son diamètre moyen de Sauter est de 3 µm.

On observe que le lavage du filler Sikaïsol, en faisant disparaître la remontée de pH, entraîne une augmentation de l'indice de rupture de près de 50 %. De même, l'utilisation de calcaire donne un indice de rupture très faible. Il est clair que, dans ce cas, un mécanisme de rupture important est la déstabilisation de l'émulsion par la remontée du pH. Dans les conditions d'étude du laboratoire, le calcaire de Boulonnais provoque une remontée de pH de 2 à 7 en 5 s. Le mécanisme d'adsorption décrit dans le paragraphe précédent aurait fourni, pour l'indice de rupture, une valeur de l'ordre de 110 (au lieu de 45), comme le montre le résultat obtenu avec le quartzite qui ne provoque pas de remontée de pH.

On retrouve, par ailleurs, dans le *tableau I* l'effet de l'aire spécifique du minéral discuté plus haut : en l'absence de remontée de pH, l'indice de rupture est 195 pour le filler Sikaïsol lavé (aire spécifique 0,3 m²/g) contre 110 pour le quartzite à 1,3 m²/g.

Rupture par évacuation de l'eau

Une étape importante dans la mise en œuvre des émulsions de bitume pour applications routières est l'évacuation de l'eau, pour permettre la formation d'une phase continue de bitume liant les granulats. Cette évacuation de l'eau, en provoquant le rapprochement des gouttelettes de bitume, constitue également un mécanisme de rupture de l'émulsion [4]. La coalescence des gouttelettes peut être bien sûr retardée par l'existence de répulsions électrostatiques fortes provenant du tensioactif adsorbé. Elle nécessite, cependant, toujours une déformation des globules au moment de la « fusion » de deux gouttes pour n'en former qu'une seule. Dans le cas où la phase dispersée est du bitume dont la viscosité à froid est très élevée, on conçoit que celle-ci puisse constituer un frein à la coalescence et à la montée en cohésion du système.

Ce mécanisme a été étudié en l'absence de granulats. Pour cela, cinq bitumes de viscosité différente ont été utilisés (*tableau II*), et des émulsions à 60 % de bitume, 0,2 % de Dinoram S ont été réalisées à pH = 2.

Les indications du tableau concernent la pénétrabilité des bitumes. HV est un bitume 10/20 tandis que LV est un résidu atmosphérique très peu visqueux. Les viscosités ont été mesurées soit sous cisaillement permanent, à bas gradient de cisaillement (0,01 s⁻¹), soit sous cisaillement dynamique (à 1 Hz) pour des raisons exposées plus loin.

Sur chantier, l'élimination de l'eau se fait par évaporation et par drainage. Pour des questions pratiques, nous avons étudié au laboratoire l'effet de l'élimination par évaporation [6].

L'émulsion est placée entre les deux plateaux d'un rhéomètre. Le plateau supérieur est percé de trous pour permettre à l'eau de s'évaporer. De temps en temps, une légère contrainte sinusoïdale de fréquence 1 Hz est appliquée pendant une durée très courte (de l'ordre de 3 s) de façon à ne pas perturber le système. La déformation sinusoïdale résultante est enregistrée et on caractérise la viscosité du système par la grandeur η' qui est la partie réelle de la viscosité complexe. η' a été déterminée pour les bitumes purs. Les valeurs sont données dans le *tableau II*.

Il est intéressant de noter que le bitume 80/100 se classe différemment selon la méthode de mesure de la viscosité. Ceci est certainement dû à un caractère non newtonien plus marqué du 80/100. La coalescence faisant intervenir des gradients de cisaillement faibles, nous comparerons le comportement des bitumes en faisant référence à leur viscosité à 0,01 s⁻¹.

Pour caractériser l'évolution de la cohésion du système au cours du temps, nous avons défini un indice de cohésion par le rapport η' de l'émulsion sur η' du bitume pur.

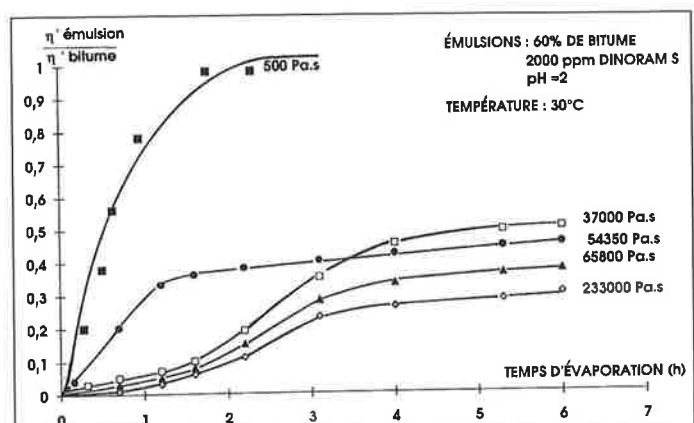


Figure 8 - Effet de la viscosité du bitume sur l'indice de cohésion.

La figure 8 montre l'évolution en fonction du temps de l'indice de cohésion des cinq émulsions de bitume de viscosité variable. Il est clair que la montée en cohésion est d'autant plus rapide que le bitume est moins visqueux. Notons cependant que le bitume 80/100 présente un comportement singulier au début de l'évaporation. L'origine de ce comportement n'est pas complètement éclaircie.

Conclusions

Trois mécanismes principaux sont à l'origine de la rupture des émulsions de bitume routier mises au contact d'agrégats minéraux. Selon les circonstances, tel ou tel mécanisme pourra être prépondérant.

- L'adsorption du tensioactif et des gouttelettes de l'émulsion sur l'agrégat.

Ce mécanisme est opérant lorsque l'aire spécifique du granulat est suffisamment élevée. L'échelle de temps est alors de quelques minutes.

- La remontée de pH. Elle est opérante dans le cas d'émulsions stabilisées par des amines grasses, et dépend de la nature du granulat. L'échelle de temps peut être de quelques secondes dans certains cas, entraînant même des difficultés d'enrobage du granulat par l'émulsion.

- L'évacuation de l'eau, par drainage ou évaporation. Ce mécanisme opère dans tous les cas. Son échelle de temps est de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures. Il dépend beaucoup, bien sûr, des conditions de température et d'humidité du chantier.

Les premières émulsions de bitume réalisées à l'origine avec des tensioactifs anioniques ne pouvaient compter quasiment que sur l'évacuation de l'eau pour rompre, puisque l'adsorption des tensioactifs anioniques est faible, particulièrement sur matériaux siliceux [7] et qu'il n'y a pas de sensibilité du pH. Leur mise en œuvre nécessitait la fermeture des routes pendant des durées très longues (plusieurs dizaines d'heures).

L'emploi des tensioactifs cationiques, et plus particulièrement des amines grasses, connaît un développement important car il offre des possibilités supplémentaires d'ajustement du temps de rupture en fonction des applications particulières considérées, ainsi qu'une meilleure adhérence du bitume au granulat. Le contrôle de l'ensemble des paramètres, qui incluent des paramètres climatiques, est cependant délicat, et la formulation d'une émulsion pour application routière reste encore une affaire de spécialistes. Elle est, de plus, rendue difficile par le changement d'échelle qu'il

faut effectuer pour passer des expériences de laboratoire aux chantiers routiers.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier MM. Fabre et Navascues pour de fructueuses discussions et la société Ceca SA pour avoir autorisé la publication de ce travail.

Références

- [1] Bourrel M., Chambu C., On the mechanisms of cationic bitumen emulsion breaking, International Slurry Seal Association World Congress, Genève, 1987.
- [2] Von Smoluchowski., *Physik Z.*, 1916, 17, p. 557-585.
- [3] Fuchs N., *Physik Z.*, 1934, 89, p. 736.
- [4] Derjaguin B.V., Landau L., *Acta Physicochim.*, 1941, 14, p. 633 ; Verwey E.J.W., Overbeck J. Th. G., *Theory of Stability of Hydrophobic Colloids*, Elsevier, Amst., 1948.
- [5] Scott J.A.N., in *Proceedings of Symposium on « Theory and Practice of Emulsion Technology »*, A.L. Smith Ed., Academic Press, 1976, p. 179-200.
- [6] Bourrel M., Effet de la répartition du tensioactif et de la viscosité du bitume sur la rupture des émulsions de bitume, Congrès mondial de l'émulsion, Paris, 1993.
- [7] Huang Z., Yan Z., Gu T., *Colloids and Surfaces*, 1989, p. 353.

Journées Centre-Est de la Société Française de Chimie

Lyon

19-20 septembre 1996

Ces Journées sont organisées par les sections régionales Rhône-Alpes, Bourgogne-Franche-Comté et Auvergne de la SFC.

Principaux thèmes : chimie organique, chimie analytique, chimie du solide, chimie physique, catalyse, chimie de coordination, matériaux polymères et élastomères, chimie pharmaceutique.

Renseignements : A. Tranquard, Université Lyon I. Tél. : 72.44.82.31. Fax : 72.43.13.96.

La biodégradabilité des agents de surface

Roger Cabridenc* ancien directeur scientifique à l'Ineris

Biodegradability of surfactants

Biodegradability of chemicals is an important parameter to take into account for risk assessment. It is necessary to have informations concerning primary biodegradability, ultimate biodegradability, toxicity of degradation products in different conditions of environment or treatment plants.

Now the majority of surfactants used in washing products present an acceptable biodegradability and can be easily eliminated in aerobic treatment plants. The only problems concern phenol ethoxylates metabolites and perhaps a few cationics.

A great number of tests of biodegradation, are now standardized or recommended at an international level. These methods are used in application of European Directives for the control of primary biodegradability of anionics and non ionics ; and for classification, labelling and risk assessment of all chemicals.

Agents de surface, biodégradabilité, test de biodégradation, réglementation, devenir des substances.

Surfactants, biodegradability, biodegradation tests, reglementation, safe of chemicals.

L'évaluation des risques pour l'homme et l'environnement, liés à la fabrication, au transport, à l'usage et à l'élimination des substances chimiques nécessite la prise en considération de l'exposition. En effet, si une substance est fabriquée en quantité limitée, si elle est utilisée en système clos ou si elle disparaît rapidement dans l'environnement, ses nuisances seront en principe limitées. La notion de persistance est souvent étroitement corrélée à la notion de biodégradabilité [1].

Au sein des eaux, au niveau des sédiments, dans les sols, dans les stations d'épuration biologique, les substances chimiques vont être en présence d'organismes vivants notamment de micro-organismes hétérotrophes (bactéries, levures, champignons inférieurs, etc.). Grâce à leur abondance, leur rapide multiplication, leurs grandes possibilités métaboliques et

leurs extraordinaires capacités d'adaptation, ceux-ci vont transformer et dégrader les substrats organiques présents.

Les mécanismes, biochimiques en cause sont nombreux, ils varient en fonction de la nature des substrats, des conditions du milieu et des micro-organismes présents. Cependant, généralement la biodégradation d'une molécule se traduit par une simplification progressive de sa structure ayant pour but l'obtention de métabolites utilisables pour la synthèse de constituants cellulaires ou la minéralisation ultime du carbone.

En présence d'oxygène, en aérobiose les substances organiques sont en partie dégradées en CO₂ et en eau, de façon à obtenir l'énergie nécessaire aux biosynthèses, en partie transformées en métabolites ou en constituants des cellules.

En l'absence d'oxygène, en anaérobiose les substances organiques sont en partie dégradées en méthane, en CO₂ et en eau, de façon à obtenir, selon un processus de fermentation, l'énergie nécessaire aux biosynthèses, en partie transformées en métabolites ou en constituants des cellules.

Dès la fin de la Seconde Guerre mondiale, les agents de surface synthétiques ont connu un développement consi-

dérable du fait de la diversité de leurs usages. L'emploi des agents de surface anioniques et des agents de surface non ioniques dans les détergents à usages ménagers ou industriels a eu pour conséquence l'apparition de nuisances au niveau des stations d'épuration et des milieux récepteurs (perturbations du transfert de l'oxygène, apparition de mousses abondantes, mortalités de poissons etc.). Dès 1960, il s'est avéré indispensable de supprimer, ou tout au moins de limiter de telles nuisances, en interdisant l'emploi des agents de surface non biodégradables qui n'étaient pas éliminés dans les stations de traitement et persistaient au sein des milieux aquatiques [2-5].

Pour résoudre un tel problème différentes approches ont été simultanément mises en œuvre :

- Mise sur le marché d'agents de surface (notamment d'agents de surface anioniques) éliminables dans les stations d'épuration et ne persistant pas dans les milieux aquatiques.
- Mise au point des tests de biodégradabilité de laboratoire permettant de distinguer les substances considérées comme biodégradables de celles considérées comme persistantes.

* 3 rue des Bouleaux, 91350 Grigny.
Tél. : (1) 69.43.44.95.

• Mise en place progressive de réglementations ou de protocoles d'accord entre les fabricants et les pouvoirs publics ayant pour but l'interdiction de la vente et de l'emploi de molécules considérées comme non biodégradables.

Au cours du temps, la situation a considérablement évolué. Aujourd'hui, on dispose de nombreuses méthodes permettant d'évaluer différents niveaux de biodégradabilité dans différentes conditions (en aérobiose ou en anaérobiose). Des réglementations concernant la biodégradabilité primaire des agents de surface anioniques et des agents de surface non ioniques ont été mises en place. On procède à l'évaluation des risques de substances chimiques nouvelles, éventuellement de substances chimiques existantes en tenant compte de la biodégradabilité. L'attribution des écolabels aux détergents fait également intervenir la biodégradabilité des agents de surface entrant dans leur composition.

Définitions

Pour faciliter la compréhension des connaissances concernant la biodégradabilité des agents de surface, il est nécessaire de rappeler les définitions ayant fait l'objet d'accords au niveau international [6].

Biodégradation : dégradation moléculaire des substances organiques résultant de l'action des micro-organismes.

Biodégradabilité : aptitude d'une substance à subir une biodégradation.

Traitabilité : aptitude d'une substance à être éliminée dans une installation de traitement du fait de processus physiques, chimiques ou biologiques.

Biodégradabilité primaire (ou fonctionnelle) : biodégradation partielle de la structure moléculaire d'une substance, conduisant à la perte d'une propriété caractéristique, éventuellement liée à une nuisance.

Dans le cas des agents de surface, la biodégradation primaire est liée à l'évolution de la tensioactivité des molécules, donc des nuisances. Elle est mise en évidence au moyen d'une méthode analytique spécifique. C'est cette notion de biodégradabilité primaire qui est retenue dans le cadre des réglementations concernant la fabrication, la commercialisation et l'emploi des agents de surface anioniques et des agents de surface non ioniques.

Biodégradabilité totale (ou ultime) : biodégradation complète de la structure moléculaire avec formation de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de dérivés minéraux ou de constituants de micro-organismes. C'est cette notion de biodégradabilité totale qui est retenue pour l'évaluation des risques dus aux substances chimiques quelles qu'elles soient et pour l'attribution des écolabels concernant les lessives.

Méthodes d'étude de la biodégradabilité immédiate (ready) : méthodes permettant de distinguer les substances qui seront facilement biodégradées dans la majorité des conditions de l'environnement. De telles méthodes sont considérées comme des méthodes de triage.

Méthodes d'étude de la biodégradabilité intrinsèque (potentielle, inhérente) : méthodes s'efforçant d'optimiser la biodégradation ou l'élimination dans différentes conditions de l'environnement.

Méthodes de simulation : méthodes s'efforçant de mieux modéliser la biodégradation ou l'élimination dans différentes conditions de l'environnement ou de stations d'épuration.

État des connaissances concernant la biodégradation

La biodégradation des substances organiques met en jeu de nombreuses populations bactériennes qui interviennent simultanément ou successivement pour assurer la dégradation progressive des structures moléculaires. Dans certains cas, il peut se former des métabolites intermédiaires persistants ou responsables de nuisances plus graves que les substrats qui leur ont donné naissance.

Les mécanismes et les cinétiques de dégradation peuvent varier en fonction des micro-organismes présents, des conditions du milieu, des structures moléculaires à biodégrader et des concentrations retenues.

Les milieux doivent renfermer à des concentrations suffisantes et sous forme assimilable les éléments minéraux, les facteurs de croissance, éventuellement les cométabolites indispensables à l'activité des micro-organismes, et de l'oxygène dissous dans le cas des processus de biodégradation aérobie. Ils doivent, en outre,

présenter une température et un pH permettant une activité biologique normale même si celle-ci n'est pas optimale.

La structure de la molécule constitue un facteur à prendre en considération. En effet, malgré leurs extraordinaires possibilités métaboliques et adaptatives des micro-organismes, certaines structures moléculaires ne peuvent pas être biodégradées même si les conditions du milieu sont favorables et sont considérées comme persistantes à l'échelle humaine.

On doit également tenir compte de la concentration en substance à biodégrader qui doit, dans tous les cas, être inférieure aux concentrations responsables de l'inhibition des micro-organismes.

Enfin, la forme physique sous laquelle la substance est présente dans le milieu va jouer un rôle important dans les processus d'adaptation et de dégradation. Les substances insolubles dans l'eau seront a priori difficilement biodégradables si elles ne sont pas finement dispersées ou émulsionnées au sein des milieux.

De nombreuses informations sont actuellement disponibles concernant les mécanismes et les possibilités de biodégradation des agents de surface [7-10].

En ce qui concerne les agents de surface anioniques, les voies métaboliques en aérobiose sont bien connues. On observe tout d'abord un raccourcissement progressif de la chaîne aliphatique par β oxydation. Une transformation des radicaux sulfonates en sulfates ; puis finalement une éventuelle ouverture du cycle benzénique avec formation d'acides organiques.

En ce qui concerne les agents de surface non ioniques éthoxylés ; on observe de la même manière un raccourcissement progressif des chaînes aliphatiques, ainsi qu'une dégradation de la partie hydrophile de la molécule. Cependant, dans le cas des alkylphénols éthoxylés, on a pu montrer que la biodégradation avait pour conséquence un raccourcissement de la chaîne éthoxylée avec formation de métabolites intermédiaires moins biodégradables et plus toxiques que les produits qui leur ont donné naissance (alkylphénols à 1 OE ou à 2 OE) [11, 12].

En ce qui concerne les agents de surface cationiques utilisés pour l'adoucissement des textiles, les sels d'ammonium quaternaire dérivant d'amine grasses paraissent lentement biodégradables.

Les voies métaboliques des agents de surface amphotères (alkyl amino acides, bétaïnes) sont moins connues, mais leur biodégradation en aérobiose ne devrait pas poser de problèmes.

Les connaissances acquises concernant le taux de biodégradation montrent que la plupart des agents de surface actuellement utilisés dans les produits destinés au lavage et au nettoyage présentent une biodégradabilité satisfaisante. En conséquence, ils ne devraient pas être responsables de nuisances importantes vis-à-vis de l'environnement à condition qu'ils transitent par une station d'épuration fonctionnant normalement. Les alkylphénols éthoxylés peuvent cependant poser des problèmes du fait de la formation de métabolites toxiques. En outre les agents de surface cationiques difficilement biodégradables sont facilement adsorbables au niveau des matières en suspension et, de ce fait, seront éliminés dans les stations d'épuration.

Les informations disponibles concernant les biodégradabilités primaire ou totale en anaérobiose sont moins nombreuses. Généralement on considère que les alkyl benzène sulfonates ne sont pas biodégradés, que les alkylphénols éthoxylés sont lentement biodégradés. Par contre les savons, les sulfates d'alcool, les sulfates d'alcool éthoxylés et les alkylpolyglucosides présentent une biodégradabilité totale satisfaisante.

Les tests de biodégradabilité

De nombreuses méthodes de laboratoire ont été mises au point et publiées dans le but d'étudier la biodégradabilité primaire ou la biodégradabilité totale des agents de surface, principalement en milieu aquatique, et dans des conditions aérobies. Des protocoles expérimentaux sont actuellement standardisés au niveau national (Afnor) ou international (CEN, Iso), ou ont fait l'objet d'une reconnaissance au niveau international (OCDE, Union européenne). De tels protocoles servent de base aux réglementations concernant spécifiquement les agents de surface ou l'ensemble des substances chimiques « nouvelles » ou « existantes ».

Toutes ces méthodes sont basées sur les mêmes principes. Dans des conditions conventionnellement définies, on

étudie au cours du temps l'évolution d'une substance chimique soit par analyse spécifique (biodégradabilité primaire), soit en suivant l'évolution d'un paramètre général en relation avec la dégradation : dégagement de CO₂, de méthane, consommation d'oxygène ou évolution du carbone organique dissous (biodégradabilité totale). On en déduit un pourcentage de biodégradation pour une durée définie ou plus rarement un temps de demi vie [13].

Dans tous les cas, les méthodes de laboratoire doivent intégrer les différents paramètres physico-chimiques et biologiques, qui vont conditionner les possibilités et les cinétiques de biodégradation, et notamment fixer :

- le modèle envisagé : rivière, sol, mer, station d'épuration,
- le type d'essai : essai de triage, (biodégradabilité immédiate), essai de confirmation (biodégradabilité intrinsèque), essai de simulation,
- le système d'essai : système clos ou ouvert, avec ou sans renouvellement périodique ou continu du milieu,
- la nature du milieu : naturel ou synthétique, minéral ou organique,
- la nature et la quantité de l'inoculum : inoculum polyvalent éventuellement adapté,
- les conditions d'incubation : température, aération, éclairage,
- les conditions d'introduction dans le milieu de la substance dont on veut évaluer la biodégradabilité,
- la durée des essais et éventuellement les temps de rétention,
- les conditions de mise en évidence du phénomène de biodégradation,
- le choix éventuel de substances de référence,
- les clauses de validité,
- l'interprétation des résultats et leur présentation.

Les méthodes d'étude de la biodégradabilité primaire

De telles méthodes sont utilisées pour étudier la biodégradabilité des agents de surface anioniques et des agents de surface non ioniques dans des conditions simulant leur comportement dans des conditions aérobies au sein des rivières ou lors de leur passage dans des stations de traitement.

On distingue :

Des méthodes de triage :

- méthode Afnor NFT 73260 - Détermination de la biodégradabilité des agents de surface anioniques (1981) ;
- méthode Afnor NFT 73270 - Détermination de la biodégradabilité des agents de surface non ioniques éthoxylés (1983) ;
- test de screening OCDE applicable aux agents de surface anioniques et aux agents de surface non ioniques, prévu par les directives 82/243 CEE et 82/242 CEE [14].

Des méthodes de confirmation (méthodes de référence) :

- méthode Afnor NFT 73265 - Détermination de la biodégradabilité des agents de surface anioniques - méthode de référence (1983) ;
- méthode Afnor NFT 73276 - Détermination de la biodégradabilité des agents de surface non ioniques éthoxylés - méthode de référence (1983) ;
- les méthodes anglaises « porous pot » et allemandes utilisant des maquettes Hussman, simulant des installations de type boues activées, applicables aux agents de surface anioniques et aux agents de surface non ioniques. Ces méthodes sont également prévues par les directives 82/243 CEE et 82/242 CEE.

Les méthodes d'étude de la biodégradabilité totale

De telles méthodes sont applicables à toutes les substances chimiques y compris les agents de surface. Elles sont généralement normalisées au niveau national (Afnor) ou international (CEN-Iso) ou recommandées au niveau international (OCDE, directives européennes 92/69CEE, 87 302 CEE) [15].

On distingue :

- Des méthodes d'étude de la *biodégradabilité immédiate* qui s'efforcent de modéliser le comportement des substances en eau douce, dans des conditions aérobies et permettent de distinguer les substances considérées comme facilement biodégradables.

Les méthodes standardisées ou recommandées sont indiquées dans le *tableau I*.

- Une autre méthode est également préconisée pour étudier la biodégradabilité immédiate des substances en anaérobiose (Iso 11734, projet NF EN 11734, projet EN 11734) [16, 17].

Les tests de biodégradabilité immédiate présentent certaines limites et montrent que pour différentes raisons (inoculum non adapté ; concentrations élevées en substances étudiées, absence de possibilité de cométabolisme) les cinétiques de biodégradation obtenues sont souvent plus lentes que dans l'environnement.

– Les méthodes d'étude de la *biodégradabilité intrinsèque* qui étudient le comportement des substances dans des conditions aérobies a priori optimales en ce qui concerne le milieu, l'importance de l'inoculum et ses possibilités d'adaptation.

Les méthodes standardisées ou recommandées sont indiquées dans le *tableau II*.

– Les méthodes de *simulation* qui s'efforcent de modéliser différentes situations de l'environnement ou de stations de traitement. On peut notamment citer les méthodes suivantes :

• L'étude de la biodégradabilité dans des maquettes de type boues activées (NF EN 11733, EN 11 733, Iso 11 733, OCDE 303A).

• L'étude de la biodégradabilité dans des conditions simulant le comportement en rivière (faible concentration en produits et en micro-organismes), dont un protocole expérimental est actuellement en cours de normalisation au niveau international.

• L'étude de la biodégradabilité aérobie dans les sols (NFx 31220, Iso 112 661, OCDE 304A).

• L'étude de la biodégradabilité anaérobie dans les sols (Iso 11 266 2).

• L'étude de la biodégradabilité en aérobiose en milieu marin, par adaptation des méthodes OCDE 301 E et 301 D (modification du milieu et de l'inoculum) [18].

Toutes ces méthodes peuvent être utilisées pour étudier la biodégradabilité « totale », et également la biodégradabilité primaire si on dispose d'une méthode analytique spécifique et bien adaptée.

Certaines d'entre elles peuvent être appliquées aux substances chimiques volatiles ou aux substances chimiques peu solubles dans l'eau, en tenant compte des protocoles expérimentaux acceptés au niveau international (NFT 90313, EN 10 634, Iso 10 634) [19, 20].

Enfin l'étude de la biodégradabilité peut être judicieusement complétée par l'étude de la toxicité des métabolites, pour vérifier que les intermédiaires de dégradation ne présentent pas une toxicité supérieure aux produits qui leur ont donné naissance [21].

Prise en considération du critère biodégradabilité dans les réglementations

La biodégradabilité d'une substance chimique constitue une notion toute relative dont le niveau dépend du modèle utilisé au laboratoire. Quel que soit leur niveau de complexité, tous les essais actuellement décrits font intervenir des conditions expérimentales conventionnellement choisies, conditions qui ne peuvent parfaitement simuler toutes les conditions susceptibles d'apparaître dans l'environnement, et qui ne constituent pas obligatoirement un cadre idéal pour la biodégradation de la substance étudiée.

C'est pourquoi les résultats obtenus au stade laboratoire doivent toujours être interprétés avec prudence ; on devra se limiter à la comparaison de différentes substances dans des conditions identiques (mêmes méthodes). Dans tous les cas, la mise en évidence d'une rapide biodégradation au laboratoire permet de conclure que la substance sera également biodégradée dans l'environnement ; la mise en évidence au laboratoire d'une faible biodégradabilité ne permet pas de tirer des conclusions définitives et devra inciter l'écotoxicologue à poursuivre des essais dans des conditions différentes.

Malgré de telles incertitudes, la biodégradabilité primaire et la biodégradabilité totale sont prises en considération dans le cadre de réglementations nationales ou internationales.

La biodégradabilité des agents de surface est prise en considération dans le cadre de deux directives européennes :

- La directive 73 404 modifiée en mars 1982 (directive 82 242), puis en mars 1986 (directive 86/94), qui concerne les agents de surface non ioniques.
- La directive 73 405 modifiée en mars 1982 (directive 82 243), qui concerne les agents de surface anioniques.

Ces directives interdisent la fabrication, la mise en vente et l'emploi des agents de surface anioniques et non ioniques dont la biodégradabilité primaire, en aérobiose, est inférieure à 90 %. Toutefois, compte tenu du degré de précision des méthodes préconisées, la non-conformité n'est constatée que si les résultats des mesures sont inférieurs à 80 %.

Bien que prévus dans les directives de base, les agents de surface cationiques et

amphotères ne font actuellement l'objet d'aucune réglementation.

En outre, les directives européennes sur le contrôle des produits chimiques, notamment la directive 92/32 CEE relative à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, le règlement européen 793/93 CEE sur les risques liés aux substances existantes et la directive 93/67 CEE concernant l'évaluation des risques pour l'homme et pour l'environnement prennent en considération la persistance des substances chimiques dans l'environnement [22-24].

Le classement des substances et l'évaluation des risques pour l'environnement tiennent notamment compte de la biodégradabilité « totale » en aérobiose.

Par application de tests de biodégradabilité immédiate, une substance sera considérée comme facilement biodégradable si, en 28 jours, le taux de biodégradation atteint :

- 70 % pour les méthodes basées sur l'évolution du carbone organique dissous,
- 60 % pour les méthodes basées sur la consommation de l'oxygène ou le dégagement de CO₂.

Dans tous les cas, le temps de dégradation doit être inférieur à 10 jours.

Si de tels seuils ne sont pas atteints, les substances seront considérées comme difficilement biodégradables ou devront faire l'objet d'essais complémentaires.

La biodégradabilité primaire et la biodégradabilité totale des agents de surface sont également pris en considération pour l'attribution du label écologique communautaire aux détergents textiles [25].

Conclusions

Actuellement, on dispose de nombreuses informations concernant la biodégradabilité des agents de surface entrant dans la composition des produits destinés au lavage et au nettoyage. Il est ainsi possible de prévoir leur comportement dans les stations d'épuration, leur persistance dans l'environnement et donc d'évaluer leur impact sur les écosystèmes.

Des méthodes standardisées ou reconnues au stade international sont disponibles pour obtenir des informations concernant la biodégradabilité primaire ou la biodégradabilité totale. Ces méthodes sont utilisées dans de

Tableau I - Tests de biodégradabilité ultime en aérobiose. Biodégradabilité immédiate.

Principe de test	Afnor	CEN	Iso	OCDE	Directive européenne 92/69/CEE
Carbone organique dissous	NFEN 7827 (1995)	EN 7827 (1995)	7827 (1994)	301 A 301 E	C ₄ A C ₄ B
Dégagement de CO ₂	NFEN 29439 (1993)	EN 29439 (1993)	9439 (1991)	301 B	C ₄ C
Consommation d'oxygène fioule fermée	NFEN 10707	EN 10707	10707	301 D	C ₄ E
respiromètre	NFEN 29408 (1993)	EN 29408 (1993)	9408 (1991)	301 F	C ₄ D
test Miti				301 C	C ₄ F
two phases			10708 (1995)		
Produits peu solubles	NFT 90313 (1988)	EN 10634	10634 (1995)		

Tableau II - Tests de biodégradabilité ultime en aérobiose. Biodégradabilité intrinsèque.

Principe de test	Afnor	CEN	Iso	OCDE	Directive européenne 87/302
Méthode SCAS	NFEN 29887 (1994)	EN 29887 (1994)	9887 (1991)	302 A	x
Méthode Zahn Wellens	NFEN 29888 (1993)	EN 29888 (1993)	9888 (1991)	302 B	x
Méthode Miti 2				302 C	

nombreux laboratoires respectant les bonnes pratiques de laboratoire, en application des directives européennes concernant la fabrication et l'emploi de certains agents de surface et le classement et l'évaluation des risques liés à la fabrication et à l'emploi de substances chimiques nouvelles ou existantes.

L'étude de la biodégradabilité primaire constitue la première information à obtenir dans le cas des agents de surface ; car la nuisance résultant de ces produits est le plus souvent liée à leur tensioactivité. Cependant, l'étude de la biodégradabilité totale et la mise en évidence d'éventuels métabolites persistants ou toxiques sont souvent considérées comme des compléments indispensables à une évaluation des risques liés à la fabrication et à l'emploi de telles substances.

Des progrès restent cependant encore à faire de façon à aboutir à des protocoles expérimentaux modélisant mieux différentes conditions de l'environnement en ce qui concerne, notamment, la composition des milieux, la nature des inoculums, les durées d'incubation et les concentrations en substances à tester. De tels progrès permettront d'affiner nos connaissances dans le domaine de la biodégradabilité et d'améliorer la répétabilité et la reproductibilité des résultats obtenus dans les laboratoires.

Références

[1] Cabridenc R., La biodégradation, paramètre essentiel pour la prévision de la pollution des eaux par les agents de surface, *2e Congrès mondial des agents de surface*, **1988**, 1, p. 79-99.
 [2] Eden G.E., Truesdale G.A., Stennett G.V.,

Assessment of biodegradability, *Wat. Pol. Control*, **1968**, 67, p.107-123.

[3] Husmann W., Problems of biodegradation of industrial detergents and means of degradability testing, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1962**, 13, p. 416-425.
 [4] Truesdale G.A., Jones K., Vandyke K.G., Removal of synthetic detergents in sewage treatment processes : Trials of a new biologically attackable material, *Water Waste treat J.*, **1959**, 7, p. 441-444.
 [5] Vaicum L., Iliescu A., Biodegradability of detergents and determining methodology, *Rev. Chem. (Bucharest)*, **1967**, 181, p. 6-12.
 [6] Iso TC 147 SC5 GT4 N91, Définitions concernant la biodégradabilité et la dégradation, **1987**.
 [7] Painter H.A., Anionic surfactants, *Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 3 part F, Ed. O. Hutzinger, **1992**.
 [8] Struijs J., Stoltenkamp J., Testing surfactants for ultimate biodegradability, *Chemosphere*, **1994**, 28, 8, p. 1503-1523.
 [9] Thoumelin G., Les tensioactifs dans les eaux douces et marines. Analyse, comportement, écotoxicologie, *Repères océan* (Ifremer), **1995**, 9.
 [10] Woltering D.M., Larson R.J., Hopping W.D., Jamieson R.A., de Oude N.T., The Environmental fate and effects of detergents, *Tenside*, **1987**, p. 5.
 [11] Ruddling L., Solyom P., The investigation of biodegradability of branched nonylphenol ethoxylates, *Wat. Res.*, **1974**, 8, p. 115-120.
 [12] Giger W., Brunner P., Schaffner C., 4-Nonylphenol in servage sludge : Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants, *Science*, **1984**, p. 225-253.
 [13] Cabridenc R., Prévision de la biodégradation aérobie en milieu aquatique au moyen de méthodes de laboratoire,

Congrès SEFA Paris, **1990**, p. 95-115.

[14] OCDE, Méthodes pour la détermination de la biodégradabilité des agents de surface entrant dans la composition des détergents, **1976**.
 [15] OCDE, *Guidelines for testing of chemicals, Ready biodegradability*, **1993**.
 [16] Iso 11734, Water Quality. Evaluation of the ultimate anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge. Method by measurement of the biogas production, **1995**.
 [17] Ecetoc, Technical report n° 28, *Evaluation of anaerobic biodegradation*, **1988**.
 [18] OCDE, *Guidelines for testing of chemicals. Biodegradability in sea water*, **1990**.
 [19] Afnor NFT 90 313, *Guide pour l'évaluation en milieu aqueux de la biodégradabilité ultime des produits organiques peu solubles*, **1988**.
 [20] Gerike P. The biodegradability testing of poorly water soluble compounds, *Chemosphere*, **1984**, 13, p. 169.
 [21] Lundahl P., Cabridenc R., Mise au point d'une méthode d'étude de l'évolution de la toxicité des polluants en cours de biodégradation. Application aux agents de surface, *J. Fr. Hydrologie* 7, **1976**, 3, 21, p. 143-150.
 [22] CEE, Directive 92/37, Classification, emballage, étiquetage des substances chimiques dangereuses, **1992**.
 [23] CEE, Règlement européen 793/93, Évaluation des risques pour l'homme et l'environnement des substances chimiques existantes, **1993**.
 [24] CEE, Directive 93/67, Évaluation des risques pour l'homme et l'environnement des substances chimiques nouvelles.
 [25] CEE, Décision établissant les critères écologiques pour l'attribution du label écologique communautaire aux détergents textiles 95-365 CEE, **1995**.

Les agents de surface anioniques

Xavier Domingo *docteur es science*

avec la participation de Mike Haughton*, Roy Harrison*, Bryn Phillips*, Roger Harmer*, Jean-Claude Vaillant*, Jean-Luc Urbain* et Jean-Louis Didier*

Anionic surfactants

Anionic surfactants constitute the major group of surfactants in terms of production and use.

In an anionic surfactant the polar head group carries a negative charge which can be provided by a number of functional groups.

The anionic surfactants are classified according to their hydrophilic group and the most common are : soaps, sulfonates, sulfates, carboxylates and phosphates. The properties of the wide range of anionic products allow them to be used in a great many industrial and household activities, either as basic raw materials (in particular for detergent and cosmetics formulations) or as industrial auxiliary products (textile, leather, carpet backing, oils, etc.).

Corps gras, sulfatation, sulfate, détergence, cosmétique.

Fats, sulfatation, sulfate, detergency, cosmetics.

Les agents de surface anioniques** représentent le groupe le plus important des produits tensioactifs en terme de production et d'utilisation. En Europe, la part des anioniques dépasse 50 % du total.

Les agents de surface anioniques s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire : métal alcalin, ammonium, éthanolamines, etc. Le groupe polaire de la molécule porte une charge négative qui peut être apportée par nombre de groupes fonctionnels, tels que carboxylate, sulfonate, sulfate, sulfosuccinate ou phosphate.

Les agents de surface anioniques sont classés selon leur groupe hydrophile et nous détaillerons les principaux types.

Savons



* Albright & Wilson, Saint-Mihiel, BP 19, 55300 Saint-Mihiel. Tél. : 29.91.73.00. Fax : 29.91.73.99.

** Extrait de « A guide to the surfactants world », par X. Domingo, Edicions Proa, Barcelone (Tél. : +34 (3) 412.00.30. Fax : +34 (3) 301.48.63.

M = Na, etc.

Les savons sont les agents de surface anioniques les plus anciens et leur production remonte à plusieurs siècles.

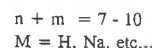
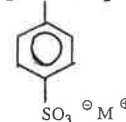
Cependant, leur utilisation a été largement remplacée dans de nombreuses applications par des produits synthétiques. Un savon peut être obtenu par la saponification d'huiles ou de corps gras naturels (triglycérides), par la neutralisation d'acides gras, le plus souvent également d'origines naturelles, ou moins fréquemment par la saponification d'esters méthyliques dérivés d'acides gras.

Les propriétés tensioactives des sels d'acides carboxyliques organiques diminuent de manière sensible lorsque la chaîne carbonée comporte moins de 10 atomes de carbone et tendent au contraire à devenir hydrotropiques. Les hydrotropes sont des substances qui augmentent la solubilité des composants organiques, y inclus les agents de surface. D'autres exemples de produits hydrotropes sont l'éthanol, l'urée et quelques sulfonates d'alkyl benzène à chaîne courte tels que les sulfonates de xylène et de cumène.

Le cation le plus fréquent dans les savons est le sodium, mais d'autres cations peuvent être utilisés (potassium, ammonium, etc.) lorsque l'on recherche des

objectifs spécifiques, par exemple une plus grande solubilité.

Alkylbenzène sulfonates



Les alkylbenzène sulfonates figurent parmi les plus anciens agents de surface synthétiques. Ils peuvent être divisés en deux groupes :

- ramifié ou ABS (alkyl benzène sulfonate), et
- linéaire ou LABS (linear alkyl benzène sulfonate).

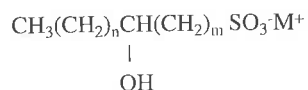
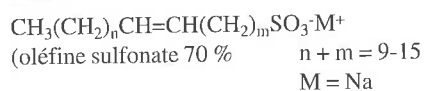
Dans les deux cas, le nombre moyen d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle est généralement de l'ordre de 12 et c'est pour cette raison que ces produits sont communément appelés dodécylbenzène sulfonates ou DDBS. Les alkylbenzènes du premier groupe sont obtenus par polymérisation du propylène. Le produit final est un tétramère de propylène correspondant à un dodécylène ramifié. Cette oléfine est ensuite mise en réaction avec du benzène pour obtenir un dodécylbenzène ramifié.

Le dodécylbenzène linéaire est obtenu par réaction du benzène et d'oléfines linéaires ou d'alphaoléfines.

Lorsque ces alkylbenzènes sont sulfonés, généralement en continu à l'anhydride sulfurique gazeux, ils sont transformés en acides sulfoniques d'alkyl benzène, substances stables du fait de la stabilité du lien C-S qui est hygroscopique mais non hydrolysable. L'acide est neutralisé, le plus souvent à la soude, mais aussi avec d'autres bases, ammoniacque, amines ou alcanolamines. Les propriétés du sel obtenu varient en fonction du cation du fait des différences d'hydrophobicité. Les sels de sodium peuvent être séchés pour donner des poudres ou des écailles à des concentrations typiques de 80-90 %.

Ces dodécylbenzène sulfonates ont un fort pouvoir détergent et constituent le principal agent de surface utilisé dans la formulation des détergents ménagers. La principale différence entre les sulfonates ramifiés et linéaires tient dans les propriétés de la chaîne carbonée. A l'inverse des sulfonates linéaires, les sulfonates ramifiés ne satisfont pas aux normes de biodégradabilité établies par l'OCDE et la Communauté Européenne. Dans beaucoup de pays seuls les sulfonates linéaires peuvent être utilisés pour des raisons environnementales. Les dérivés branchés possèdent un pouvoir émulsifiant supérieur et peuvent être utilisés dans les systèmes fermés où les résidus ne sont pas rejetés dans l'environnement.

Alphaoléfine sulfonates



(hydroxy alcane sulfonate 30 %).

Les alphaoléfines (AOS) sont obtenues par sulfonation d'alphaoléfines à l'anhydride sulfurique gazeux, suivie d'une isomérisation et hydrolyse du produit obtenu par réaction. L'hydrolyse est nécessaire car un mélange d'acides alcène sulfoniques et de sultones se forme après la sulfonation. A haute température, les sultones s'isomérisent et s'hydrolysent en hydroxyalcane sulfonates.

En conséquence, les oléfine sulfonates sont en fait un mélange d'acides alcane sulfoniques et d'acides hydroxy-

alcane sulfoniques ou de leurs sels correspondants, où leurs proportions varient selon les conditions d'hydrolyse. Le cation le plus fréquent est le sodium.

Les propriétés de ces produits dépendent de la longueur de la chaîne carbonée et, bien entendu, du rapport entre les deux catégories de sulfonates en présence. Le contrôle des conditions de réaction et d'hydrolyse est déterminant afin d'éviter la présence de 1,2-hydroxy sulfonates insolubles. Les propriétés tensioactives optimales sont généralement obtenues lorsque la longueur de la chaîne carbonée se situe entre C₁₆ et C₁₈.

Sulfates d'alcools gras

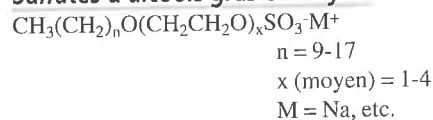


Les sulfates d'alcool gras sont des esters semi-organiques d'acide sulfurique, produits par sulfatation de l'alcool. Deux agents de sulfatation sont utilisés : l'anhydride sulfurique gazeux et, beaucoup plus rarement, l'acide chlorosulfonique. Les sulfates d'alcools gras ont un lien C-O-S qui n'est pas stable sous forme acide. Il est donc nécessaire d'effectuer la neutralisation afin d'éviter l'hydrolyse du produit.

Les sulfates d'alcools gras sont obtenus à partir d'alcools gras naturels, Ziegler ou oxo. Ils constituent un groupe important dans la famille des anioniques, car ce sont d'excellents agents moussants, ayant de très bonnes capacités détergentes et dispersantes.

Grâce à leurs caractéristiques physiques, les sulfates d'alcools gras peuvent être produits à faible concentration (25 à 28 %) ou à haute concentration (typique 70 %). Ils peuvent également être séchés sous forme de poudre ou de vermicelles à une concentration typique de 85-95 %.

Sulfates d'alcools gras éthoxylés



La fabrication des sulfates d'alcools gras éthoxylés est similaire à celle des sulfates d'alcools gras. Cependant, la présence de groupes éthoxy et de polyglycols dans l'éthoxylat implique que, lors de la réaction de sulfatation, se forment des sous-produits tels que sulfate de polyglycol et 1,4-dioxane. Ce dernier est considéré comme indési-

table et sa présence peut être réduite par un contrôle rigoureux des conditions de réaction. La formation de 1,4-dioxane sera plus importante lorsque le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène sur l'alcool gras sera plus élevé.

Les sulfates d'alcools gras éthoxylés sont généralement préparés par sulfatation à l'anhydride sulfurique gazeux, mais peuvent l'être également à partir d'acide sulfamique. Dans ce cas, la réaction produit directement le sel d'ammonium du sulfate d'alcool gras éthoxylé. Cette procédure n'est utilisée que dans des cas particuliers.

Les propriétés de ces produits dépendent du nombre de groupes d'éther glycol dans la molécule qui modifie le caractère hydrophile du produit. Les degrés d'éthoxylation les plus courants des alcools gras, naturels ou synthétiques se situent entre 1 et 3 moles d'oxyde d'éthylène. Tout comme les sulfates d'alcools gras, les sulfates d'alcools gras éthoxylés peuvent être produits à faible concentration (typique 28 %) ou à haute concentration (typique 70 %).

Les cations les plus courants sont : sodium, ammonium et magnésium.

Les sulfates d'alcools gras éthoxylés sont plus solubles et moins sensibles à la dureté de l'eau que les sulfates d'alcools gras et ont des applications dans de nombreux domaines, leurs principales utilisations étant dans la formulation de shampooings, bains-moussants, liquides vaisselle et émulsions. Ils sont plus doux pour la peau que les sulfates d'alcools gras, d'autant plus que la teneur en oxyde d'éthylène est plus élevée.

Dérivés alkyl sulfosucciniques

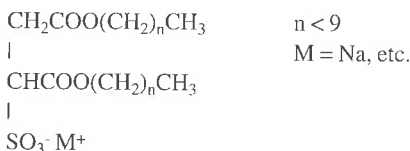
Cette famille d'agents de surface anioniques peut être divisée en quatre groupes :

- Dialkyl sulfosuccinates.
- Alkyl et alkyl éthoxy sulfosuccinates.
- Sulfosuccinates d'alcanolamides d'acides gras.
- Alkyl sulfosuccinates.

Ces produits sont généralement obtenus par réaction d'anhydride maléique sur un alcool gras éthoxylé, sur une amine ou sur toute autre molécule contenant un groupe hydroxyle ou amine. Le mono- ou diester, ou l'amide ainsi formé fait ensuite l'objet d'une autre réaction de sulfonation au bisulfite ou sulfite de sodium.

Hormis les sulfosuccinamates dérivés d'amine, tous les sulfosuccinates sont sensibles à l'hydrolyse à pH acide ou alcalin. Le cation le plus courant est le sodium.

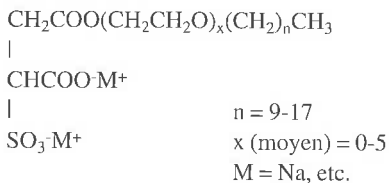
a) Dialkyl sulfosuccinates



Ces substances sont des diesters d'alcools dont la chaîne carbonée comporte typiquement moins de 9 atomes de carbone. Le produit le plus courant de ce groupe est le dioctyl sulfosuccinate produit à partir d'alcool 2-éthyl-hexanol. Ce produit spécifique est considéré comme un excellent agent mouillant, utilisé dans de nombreuses applications industrielles, en particulier dans l'industrie du textile. Les autres produits de ce groupe sont également d'excellents agents mouillants, même dans les solutions contenant des quantités importantes de sels dissous, ce qui est là encore une propriété importante pour certaines applications, par exemple dans l'industrie du cuir.

Ces sulfosuccinates sont solubles dans l'eau et la solubilité est améliorée lorsque l'alcool de base n'est pas linéaire.

b) Alkyl et alkyl éthoxyl sulfosuccinates



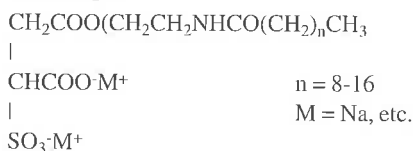
Ce groupe est composé de monoesters dérivés d'alcools gras ou d'éthoxylats.

Les produits les plus courants sont basés sur des alcools contenant entre 2 et 4 groupes éthoxy. En effet, les alkyl sulfosuccinates sont peu solubles dans l'eau et la solubilité se trouve grandement améliorée par la présence de groupes éthoxy.

Ces substances sont des tensioactifs doux, non irritants pour les yeux et la peau et sont de bons détergents. Cependant, afin d'améliorer la qualité de la mousse, ces produits sont couramment utilisés en combinaison avec d'autres agents anioniques. Pour toutes ces raisons, ils sont utilisés dans les préparations cosmétiques et d'hygiène corporelle.

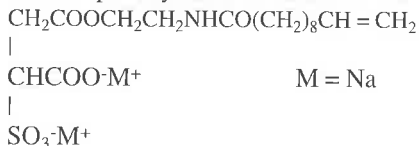
Ils ont l'avantage, par rapport aux sulfates d'alcools gras éthoxylés, de ne pas contenir de 1,4-dioxane.

c) Monosulfosuccinates d'alcanolamides d'acides gras



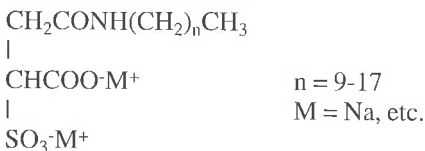
Leurs propriétés sont similaires à celles du groupe précédent, mais, pour ce groupe, l'alcool ou l'alcool éthoxylé est remplacé par un alcanolamide gras, le plus souvent un monoéthanolamide. Les propriétés de l'alcanolamide se retrouvent au niveau du dérivé sulfosuccinate, mais cette gamme de produits est comparative-ment plus onéreuse.

Un composé intéressant de ce groupe est le dérivé undécylénique utilisé dans les préparations de shampooings antipelliculaires du fait des propriétés antimicrobiennes de la chaîne undécylénique, obtenue par oxydation de l'huile de ricin.



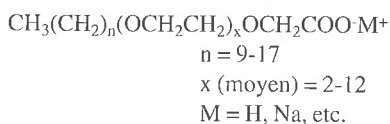
D'autres monosulfosuccinates plus complexes sont obtenus à partir d'alcanolamides éthoxylés.

d) Alkyl sulfosuccinamates



Ces agents de surface sont obtenus par réaction de l'anhydride maléique avec une amine grasse pour former un monoamide. Ce monoamide est ensuite transformé en sulfosuccinamate par réaction avec du bisulfite ou sulfite de sodium à pH neutre. Les produits les plus courants sont obtenus à partir d'amines primaires de suif et oléiques, et sont utilisés comme agents moussants dans des applications spécifiques, comme le moussage du latex dans l'industrie du tapis.

Alkyl éther carboxylates



Ces produits sont généralement obtenus par la réaction d'un alcool gras éthoxylé avec du chloroacétate de sodium en présence d'hydroxyde de sodium. La conversion de l'alcool éthoxylé en

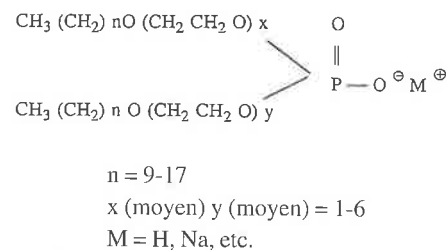
carboxylate peut, dans certains cas, être très lente. Le principal sous-produit est le chlorure de sodium qui peut être conservé ou éliminé.

Les produits les plus courants sont les sels de sodium, fabriqués aussi bien à basse (typiquement 25 %) qu'à haute concentration (typiquement 65-75 %). Cependant, la forme acide peut être neutralisée avec d'autres bases. Les dérivés éthoxy/propxoylés peuvent également être obtenus.

Ces agents de surface sont caractérisés par leur douceur, leur compatibilité à l'eau dure, leur stabilité et leurs propriétés détergentes. Leur pouvoir moussant est limité et ils doivent donc être utilisés avec d'autres agents anioniques lorsqu'un fort pouvoir moussant est recherché (shampooings, bains-moussants, gels douche).

Ces produits peuvent être également utilisés dans des applications industrielles - textile par exemple. Dans ce cas, l'alcool de base est souvent un alcool oxo.

Alkyl et alkyl éther phosphates



Ces produits sont des esters organiques d'acide phosphorique généralement obtenus par la réaction d'alcool gras ou d'alcool gras éthoxylé avec du pentoxyde de phosphore ou de l'acide polyphosphorique. Différents mélanges d'esters de mono- et dialkyl acide phosphorique sont obtenus ainsi que de petites quantités d'ester trialkyl en fonction des proportions soumises à réaction. Ces esters d'acide sont stables et ne s'hydrolysent pas mais ont une faible solubilité dans l'eau. Ils sont transformés en agents tensioactifs solubles par neutralisation avec un alcali inorganique ou avec des amines. La formation de 1,4-dioxane peut apparaître lors de la fabrication des dérivés d'alkyl éthers et ce en fonction des conditions de réaction.

Les propriétés tensioactives de ces produits dépendent de la chaîne alkyle ainsi que de la structure. Ils trouvent leur application dans de nombreux domaines comme agents mouillants, émulsionnants ou antimousses.

Sulfonates de pétrole

Ces produits étaient à l'origine obtenus comme sous-produits lors de la production d'huiles blanches par traitement de fractions de pétrole à l'acide sulfurique. Les sulfonates ainsi obtenus sont des mélanges complexes de fractions sulfonables ayant des poids moléculaires élevés, généralement de l'ordre de 450-550. Les sels de sodium sont des liquides visqueux bruns foncés et sont d'excellents émulsionnants pour huiles.

Ces produits peuvent être également obtenus par sulfonation de résidus de distillation provenant de la fabrication de dodécylbenzène linéaire ou ramifié, avec une préférence pour ce dernier type. Ces produits, connus sous le nom de sulfonates d'alkyls lourds, ont des structures complexes et leurs poids moléculaires sont du même ordre que les produits précédents. D'autres produits similaires sont obtenus à partir de dialkylbenzènes.

Une autre source est la sulfonation directe de fractions de pétrole particulières, à la condition qu'elles contiennent un nombre suffisant de noyaux aromatiques.

Les acides ne sont pas très stables et se dégradent lentement avec l'évolution de dioxyde de soufre.

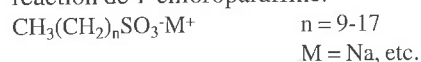
Les sels de sodium sont les produits les plus courants. Ils ne sont pas solubles dans l'eau. Ils sont principalement utilisés comme émulsionnants dans les huiles et comme agents antirouille dans les huiles de coupe.

Les autres sels (calcium, barium et magnésium) ont des applications spécifiques comme émulsionnants, détergents et antirouille. Pour les huiles moteurs, ces sels peuvent être produits avec un excès alcalin afin d'absorber les produits acides provenant de la combustion.

Alcane sulfonates

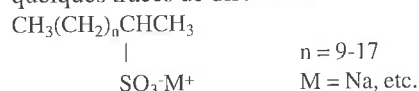
Il y a deux types d'alcane sulfonates :

a) Les alcanes sulfonates primaires sont obtenus par addition de bisulfite de sodium sur des alphaoléfinés ou par réaction de 1-chloroparaffine.



b) Les alcanes sulfonates secondaires sont obtenus par sulfochlorination ou sulfoxydation de paraffines linéaires. Le

procédé industriel le plus courant est la sulfoxydation de paraffines linéaires avec un mélange d'anhydride sulfureux et d'air. La réaction est activée par radiations ultraviolettes. Le produit final contient principalement des alcane sulfonates secondaires mais aussi quelques traces de disulfonates.



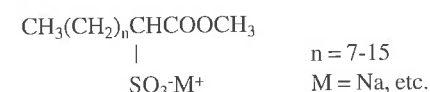
Les alcanes sulfonates secondaires, ou paraffines sulfonates, sont principalement utilisés comme détergents dans les formulations de détergents ménagers et produits d'entretien.

Sulfates d'alkyl phénols et d'alkyl phénols éthoxylés

Les sulfates d'alkyl phénols et d'alkyl phénols éthoxylés peuvent être obtenus par réaction directe à l'anhydride sulfurique ou par réaction à l'acide sulfamique. Les caractéristiques des produits seront fonction de la technique de sulfonation employée. Lorsque l'anhydride sulfurique est utilisé, il se produit une sulfonation partielle des noyaux aromatiques du fait de la grande réactivité. Dans le cas de l'utilisation de l'acide sulfamique, seul le dérivé sulfate est obtenu.

Ces produits ont de bonnes propriétés détergentes et peuvent également avoir de bonnes capacités émulsionnantes en fonction du nombre de groupes éthoxy. Ils sont donc principalement utilisés comme agents spéciaux émulsionnants ou comme détergents. Cependant, leur biodégradation lente et incomplète restreint leurs utilisations sur certains marchés.

Alphasulfométhyl esters

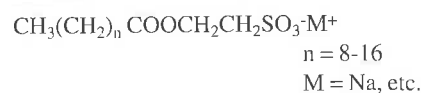


Ces produits sont obtenus par sulfonation directe à l'anhydride sulfurique des méthyl esters d'acides gras, suivie d'une neutralisation. Un strict contrôle des conditions de fabrication est nécessaire, en particulier lors de la neutralisation, afin d'éviter la formation de sels disodiques qui sont insolubles dans l'eau.

Du fait de leurs excellentes propriétés détergentes et dispersantes, ces produits peuvent remplacer les sulfonates d'alkyl benzène. Ils sont couramment utilisés au Japon dans les lessives poudre et sont

facilement biodégradables.

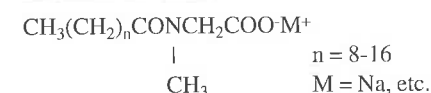
Iséthionates d'acide gras



Les iséthionates d'acide gras sont obtenus par réaction d'iséthionate de sodium en présence d'acides gras ou de chlorures d'acide gras. Dans ce dernier cas, la réaction est très rapide avec évolution d'acide chlorhydrique et un taux de conversion élevé. L'iséthionate de sodium est obtenu à partir d'oxyde d'éthylène et de bisulfite de sodium. Plus récemment est apparu le cocoyl iséthionate d'ammonium. Ce produit possède une solubilité plus grande que le sel de sodium, le rendant particulièrement adapté pour les formulations liquides de produits d'hygiène corporelle.

Les iséthionates ne sont pas sensibles à la dureté de l'eau et présentent une bonne innocuité vis-à-vis de la peau et des muqueuses, ainsi qu'un excellent pouvoir moussant. Les cocoyl iséthionates de soude sont très largement utilisés pour la production de « savons sans savon » du fait de leurs propriétés solides et d'extrusion, en particulier en Amérique du Nord.

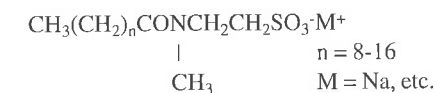
Acyl sarcosinates



Les acyl sarcosinates sont obtenus par condensation d'acides gras, de leur esters ou chlorures avec de la sarcosine (N-méthyl glycine).

Du fait de leur excellente innocuité vis-à-vis de la peau et des muqueuses, ces produits sont essentiellement utilisés en cosmétique. Leur prix, cependant, fait qu'ils sont généralement employés en synergie avec d'autres agents tensioactifs.

Taurates (acylamino alcane sulfonates)



Ce dernier groupe de tensioactifs anioniques est obtenu par réaction d'un chlorure d'acide gras et de N-méthyl taurine.

Ayant les propriétés des savons et l'avantage d'être insensibles à la dureté de l'eau, ces produits sont généralement utilisés comme substituts des savons doux.

Les tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF

BASF France*

BASF low-foaming non-ionic surfactants

Non-ionic surfactants are a very versatile group of ingredients not only for detergents and cleaning agents. Their versatility is a consequence of the potential to vary both their hydrophobic and their hydrophilic moieties.

In many cleaning operations, especially in the food industry, foam often presents a major problem by seriously disturbing the cleaning process ; thus the required standard of hygiene cannot be reached.

BASF's Plurafac and Pluronic types are very effective low-foaming non-ionic surfactants that lend themselves especially of the type of cleaning operation mentioned.

The paper describes the range of the Plurafac and the Pluronic brands in detail such as their chemical character, their optimum wetting and low-foaming effect and their many application areas.

A special section of the paper has been dedicated to the alkali-stable Plurafac types.

A number of proposals for various formulations and information on ecological points conclude the paper.

Tensioactifs, oxyde de propylène, oxyde d'éthylène, polymères séquencés, moussage.

Surfactants, propylene oxide, ethylene oxide, block copolymers, foam.

Les tensioactifs non ioniques, contrairement aux anioniques, cationiques et amphotères ne présentent pas de dissociation électrolytique en solution aqueuse. Chimiquement, ils se répartissent de la manière suivante :

- les éthoxylats d'alcools gras primaires ou secondaires à chaînes plus ou moins longues [addition d'oxyde d'éthylène (OE) sur un alcool gras],
- les alcoxyllats d'alcools gras primaires ou secondaires à chaînes plus ou moins longues [addition d'OE, d'oxyde de propylène (OP) ou d'oxydes d'alkylène de degrés supérieurs sur un alcool gras],
- les éthoxylats ou les alcoxyllats

d'alcools gras à chaînes plus ou moins longues à groupes terminaux fermés (le groupe hydroxyle libre du tensioactif non ionique est étherifié avec un groupe alkyle),

- les polymères séquencés d'OP-OE ou d'OE-OP,
- les éthoxylats ou les alcoxyllats d'alkylphénols,
- les éthoxylats ou les alcoxyllats d'acide gras,
- les aminéthoxylats ou les aminalcoxyllats,
- les alkylpolyglucosides,
- les amines grasses oxydées,
- les alkanolamides d'acides gras,
- les alkylglucoamides d'acides gras.

Les tensioactifs non ioniques ont une très grande importance économique : en 1993, la production mondiale de tensioactifs était de l'ordre de 6,2 millions de tonnes, dont 48 %, soit envi-

ron 3 millions de tonnes, étaient des tensioactifs non ioniques. En Allemagne, 50 % des tensioactifs non ioniques ont été utilisés par les industries des détergents et des produits de nettoyage.

La gamme

Comme nous l'avons indiqué, la variation des parties hydrophobe et hydrophile des tensioactifs non ioniques permet d'obtenir des propriétés échelonnées selon une vaste gamme. L'écotoxicité et la biodégradabilité ont la même importance que les propriétés physiques.

Dans une série d'opérations de nettoyage, le résultat est négativement influencé par l'apparition d'une mousse indésirable dont la cause réside dans :

- les fortes contraintes mécaniques auxquelles la solution de nettoyage est soumise (agitation, pression élevée),
- les salissures grasses, dont l'hydrolyse engendre des savons,
- les salissures albuminiques.

La présence conjointe de tensioactifs

* BASF France, Produits chimiques spéciaux, 49, avenue Georges Pompidou, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : (1) 49.64.50.00. Fax : (1) 49.64.50.50.

anioniques et non ioniques provoque très souvent des émulsions et donc, une mousse tenace, difficile à enlever.

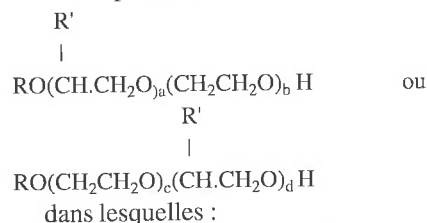
Dans de tels cas, des tensioactifs peu moussants ou à effet antimoussant deviennent indispensables pour obtenir un résultat de nettoyage satisfaisant. On considérera à cet effet les alcoylats d'alcools gras à OP ou à oxydes d'alkylène de degrés supérieurs, des alcoylats à groupes terminaux fermés ou des polymérisats séquencés d'OP-OE ou d'OE-OP.

Les tensioactifs à groupes terminaux fermés sont surtout importants dans les domaines d'application où une haute stabilité chimique contre l'attaque de produits d'alcalins caustiques est requise.

La gamme des tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF comprend les deux grands groupes :

- les Plurafac LF
- et les Pluronic PE.

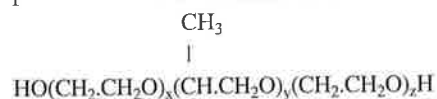
La gamme Plurafac se fonde en grande partie sur des alcools gras à chaînes courtes, moyennes et longues, rendus hydrophobes à l'aide d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène et/ou d'alkyloxydes de degrés plus élevés, soit schématiquement :



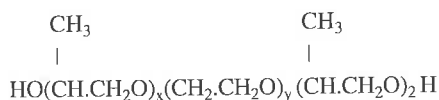
dans lesquelles :
R représente le résidu d'alcool gras, et
R' représente un radical alkyle.

Les différents monomères peuvent être répartis de façon séquentielle ou statistique.

La gamme Pluronic PE sont des polymères séquencés d'OP-OE de masse moléculaire très différentes des parties poly-OP et poly-OE. Le glycol de polypropylène confère à une structure des propriétés hydrophobes plus ou moins marquées selon sa masse moléculaire et constitue dans la gamme Pluronic PE la partie centrale de la molécule :



La gamme Pluronic RPE sont des polymères séquencés d'OE-OP, dans lesquels on a fait réagir de l'OP sur les groupes hydroxydes du polyéthylène glycol :



Le point de trouble

Les gammes Plurafac LF et Pluronic PE/RPE présentent un point de trouble, c'est-à-dire la température à laquelle une solution de tensioactif, composée en fonction des besoins, se sépare en une phase à faible teneur en eau et en une phase à forte teneur en eau, caractéristique du tensioactif et de sa concentration.

La norme allemande Din 53917 envisage, en fonction du coefficient HLB (hydrophilic lipophilic balance) du tensioactif, les possibilités suivantes :

- une solution aqueuse à 1 % (1 g de tensioactif + 100 g d'eau distillée),
- une solution à 16 2/3 % de butyldiglycol (BDG)/eau (5 g de tensioactif + 25 g de solution BDG à 25 %),
- une solution à 1 % de NaCl/eau (solution de 50 g de NaCl dissous dans un litre d'eau (1g de tensioactif + 100 cm³ de solution NaCl)).

La gamme Plurafac LF

La gamme des assortiments Plurafac LF comprend les produits suivants :

Plurafac LF 031	Plurafac LF 403
Plurafac LF 120	Plurafac LF 404
Plurafac LF 131	Plurafac LF 405
Plurafac LF 132	Plurafac LF 431
Plurafac LF 220	Plurafac LF 500
Plurafac LF 221	Plurafac LF 600
Plurafac LF 223	Plurafac LF 700
Plurafac LF 224	Plurafac LF 711
Plurafac LF 231	Plurafac LF 1300
Plurafac LF 400	Plurafac LF 1430
Plurafac LF 401	

Caractère chimique

La gamme Plurafac LF sont des tensioactifs non ioniques, fabriqués par alcoxylation d'alcools gras, essentiellement linéaires. Outre l'oxyde d'éthylène, on utilise également d'autres oxydes d'alkylène de degrés plus élevés.

Les Plurafac LF 031, LF 131, LF 132, LF 231 et LF 431 ont des groupes terminaux fermés.

Le Plurafac LF 1430 est une amine alcoylée.

Propriétés

Les Plurafac LF sont des liquides dont l'aspect va de clair à un trouble léger. Les

valeurs indiquées ont été obtenues avec des lots moyens.

La gamme Pluronic PE

La gamme Pluronic PE englobe les produits suivants:

- Pluronic PE 3100
- Pluronic PE 4300
- Pluronic PE 6100
- Pluronic PE 6200
- Pluronic PE 6400
- Pluronic PE 6800
- Pluronic PE 8100
- Pluronic P2 9200
- Pluronic PE 9400
- Pluronic PE 10100
- Pluronic PE 10500

Caractère chimique

Les Pluronic PE sont fabriqués par copolymérisation d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène.

Nomenclature

Les Pluronic PE sont caractérisés par un nombre à quatre ou cinq chiffres. Pour les nombres à quatre chiffres, le premier chiffre indique la clé de la masse moléculaire approximative du polypropylène glycol séquencé hydrophobe ; dans le cas des nombres à cinq chiffres, cette indication est fournie par les deux premiers chiffres. Le chiffre suivant, multiplié par 10, indique le pourcentage de polyéthylène glycol dans la molécule totale (tableau I).

Le diagramme suivant représente les Pluronic PE ayant le plus fort pouvoir mouillant (figure 1) :

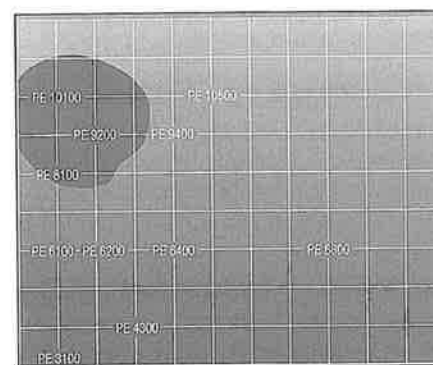


Figure 1 - Pluronic PE à pouvoir mouillant optimal.

Applications

Profil d'activité

Outre les propriétés typiques des tensioactifs non ioniques :

Tableau 1 - Nomenclature des assortiments Pluronic PE.

	1er chiffre(s)	Masse moléculaire du polypropylène glycol séquencé (g/mol)	2e chiffre	Pourcentage de polyéthylène glycol par molécule (%)
Pluronic PE 3100	3	env. 850	1	env. 10
Pluronic PE 4300	4	env. 1100	3	env. 30
Pluronic PE 6100	6	env. 1750	1	env. 10
Pluronic PE 6200	6	env. 1750	2	env. 20
Pluronic PE 6400	6	env. 1750	4	env. 40
Pluronic PE 6800	6	env. 1750	8	env. 80
Pluronic PE 8100	8	env. 2300	1	env. 10
Pluronic PE 9200	9	env. 2750	2	env. 20
Pluronic PE 9400	9	env. 2750	4	env. 40
Pluronic PE 10100	10	env. 3250	1	env. 10
Pluronic PE 10500	10	env. 3250	5	env. 50

– les effets de nettoyage, de mouillage et de dispersion, les Plurafac LF et Pluronic PE sont peu moussants, certains ayant même un effet antimoussant.

La possibilité de faire varier aussi bien la longueur des chaînes et le degré de ramification des alcools gras (Plurafac LF) que la masse moléculaire du polypropylène glycol et du polyéthylène glycol séquencés (Plurafac LF, Pluronic PE) offre de nombreuses combinaisons différentes et permet donc la fabrication de tensioactifs sur mesure.

Différents effets prédominent selon la composition :

- l'effet mouillant,
- la faible production de mousse,
- l'effet anti-mousse,
- l'effet dispersant
- l'effet de solubilisation et d'épaississement.

Compatibilité/stabilité par rapport à d'autres composants de la formule

Les Plurafac LF et Pluronic PE, produits non ioniques, peuvent être mélangés à d'autres tensioactifs non ioniques ou anioniques ou cationiques. Ils ne réagissent pas sur les cations tels que le calcium et le magnésium, qui peuvent être présents dans l'eau sous forme de sels de dureté. Il n'y a également aucune réaction sur les sels alcalins solubles, ni sur les combinaisons poly-anioniques, telles que la carboxyméthylcellulose ou les polycarboxylates.

Les types Plurafac LF sans groupes terminaux fermés résistent largement aux alcalins modérés (phosphates, silicates, soude), aux acides (acide chlorhydrique, acide phosphorique, acide citrique), aux produits chlorés et au

formaldéhyde. Les Pluronic PE résistent dans certaines limites aux alcalins, et présentent une stabilité illimitée aux acides, dans les conditions habituelles d'utilisation.

Les types à groupes terminaux fermés Plurafac LF et Plurafac LF 1430 sont très stables en présence d'alcalins caustiques et conviennent donc particulièrement bien aux bains fortement alcalins (comme, par exemple, dans le cas du lavage de bouteilles).

Les Plurafac LF sans groupes terminaux fermés peuvent jaunir après un certain temps à des températures plus élevées dans les formules moins alcalines, sans que cela n'influence leur effet moussant, ni leur effet nettoyant. Ce phénomène peut être très largement évité, par exemple dans le cas de poudres détergentes pour la vaisselle, en vaporisant d'abord le tensioactif sur les phosphates et les carbonates, et en ajoutant ensuite les autres composants (méta-silicate de sodium, hydroxyde de sodium et sels alcalins de l'acide dichloro-isocyanique).

Le groupe hydroxyle terminal des Plurafac LF résiste certes à de nombreux acides ; pour utilisation avec des acides particulièrement forts on préférera cependant les Plurafac LF 711, LF 220 et LF 221.

Domaines d'application

La gamme Plurafac LF

Les principaux domaines d'application des Plurafac LF sont les détergents et les produits de nettoyage peu moussants, liquides, en pâte ou en poudre.

Les Plurafac LF hydrophobes sont également employés comme anti-mousses dans la fabrication du sucre de

betteraves, pendant le lavage, lors de l'extraction et de l'évaporation de l'eau. Différents Plurafac LF peuvent avoir un effet optimal en fonction de la qualité des betteraves, de la température de traitement et de la qualité de l'eau.

Dans le traitement de la canne à sucre, les antimousses sont généralement uniquement utilisés pour la production d'éthanol. Des problèmes de mousse surgissent en phase de fermentation et pendant la distillation.

La gamme Pluronic PE

Les Pluronic PE ont des domaines d'application similaires à ceux des Plurafac LF.

Les branches industrielles suivantes sont consommatrices de Pluronic PE : les industries des détergents et des produits de nettoyage (produits de nettoyage pour laiteries, brasseries, usines d'eaux minérales, pulvérisateurs de nettoyage de pièces de machines d'eaux minérales, pulvérisateurs de nettoyage de pièces de machines fonctionnant avec ou sans enlèvement de copeaux), les industries plastiques et du caoutchouc.

Ces polymères séquencés peuvent, en outre, être utilisés comme polyglycols modifiés pour l'imprégnation, comme plastifiants, humidifiants, lubrifiants, modificateurs de viscosité, ou dispersant. On s'en sert également de fluides de transmission de chaleur et de pression.

Dans les suspensions concentrées de formulations phytosanitaires, on utilise comme dispersant non ionique des assortiments de Pluronic PE plus fortement éthoxylés, tels que le Pluronic PE 10500. Des assortiments Pluronic PE faiblement éthoxylés, tels que le Pluronic PE 9200, trouvent des applications comme émulsifiants de concentrés émulsionnables.

Dans le traitement des eaux, les assortiments Pluronic PE contribuent à maîtriser les problèmes de mousse dans les circuits de refroidissement, dans la production d'eau de procédés, dans les installations d'évaporation et dans l'épuration des eaux résiduaires. La bonne stabilité chimique et thermique de ces polymères séquencés est fort avantageuse.

Les propriétés émulsifiantes et stabilisantes des polymères séquencés OP-OE sont extrêmement intéressantes pour la polymérisation en émulsion.

Les Pluronic sont utilisés seuls ou en combinaison, notamment avec des tensioactifs anioniques, dans la polymérisation en émulsion d'esters acryliques, de styrène et de combinaisons vinyliques. Ils agissent comme émulsifiants primaires.

Pour certaines applications particulières, les Pluronic PE sont souvent transformés chimiquement (estérification).

Le comportement moussant, critère des techniques d'application

Dans les opérations de nettoyage à forte contrainte mécanique, on observe fréquemment une production indésirable de mousse. La grande variété des conditions, telles que la nature de la salissure, l'évolution des températures, le type de machine ou l'influence d'autres composants de la formule, rend difficile la présélection du tensioactif approprié, si on se base sur les méthodes habituelles de mesure normalisée de la mousse. Les résultats de la méthode par chocs ou du procédé Ross-Miles devront être confirmés par des méthodes d'essai tenant compte des conditions pratiques.

L'étude du comportement de la mousse dans un lave-vaisselle est une méthode d'essai utile et très fiable. On détermine le nombre de tours par minute du bras gicleur. A des vitesses élevées correspondent alors de faibles quantités de mousse.

La formule test employée est composée de 95 % de "builder" (50 % de métasilicate de sodium, 45 % de triphosphate pentasodé, 5 % de soude) et 5 % de tensioactif. 20 g de cette formulation sont utilisés. On augmente le moussage par l'addition de protéines (10 cm³ d'œuf). Ce test aboutit à des résultats très en accord avec ceux obtenus dans la pratique.

Les diagrammes suivants (figures 2 à 7) représentent le comportement moussant de tous les Plurafac LF et Pluronic PE en solution alcaline :

Comme on pouvait s'y attendre, les Plurafac LF à faible point de trouble présentent une plus faible tendance à mousser ; parmi les Pluronic PE, les produits dans lesquels les plus grands polymères de polypropylène glycol à la plus faible teneur en OE produisent un minimum de mousse (figure 8).

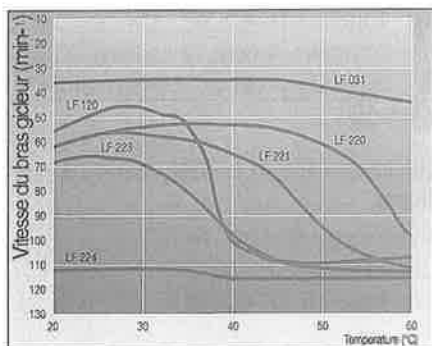


Figure 2 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

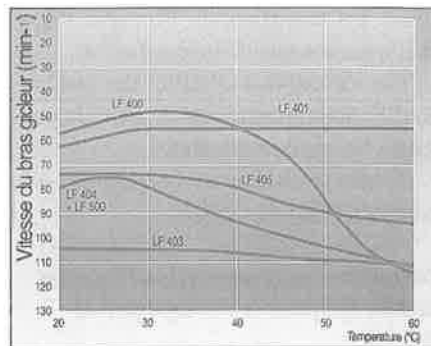


Figure 3 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

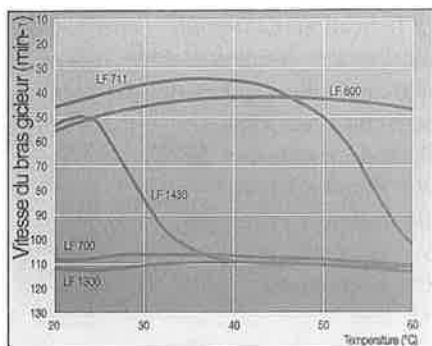


Figure 4 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

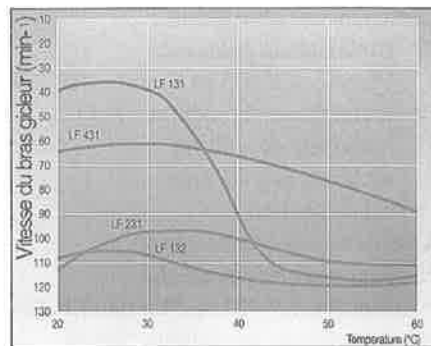


Figure 5 - Comportement moussant des Plurafac LF en solution alcaline.

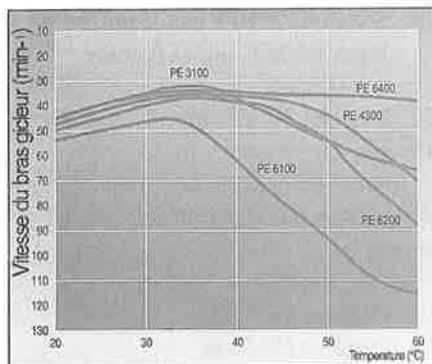


Figure 6 - Comportement moussant des Pluronic PE en solution alcaline.

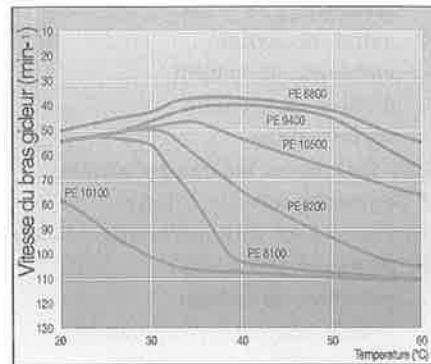


Figure 7 - Comportement moussant des Pluronic PE en solution alcaline.

Si l'examen est fait selon cette méthode d'essai, en l'absence d'albumine et dans la zone faiblement acide, les quantités de mousse sont nettement moindres.

Gamme Plurafac LF stable en milieu alcalin

Un procédé de lavage comme le lavage alcalin de bouteilles pose des exigences particulières vis-à-vis des caractéristiques de moussage des tensioactifs utilisés.

A partir d'un système de pompage de laboratoire ayant permis de sélectionner la matière première appropriée, une solution témoin a été réalisée en combinant 20 g de NaOH et 20 g d'un mélange de bière et de colle. Le moussage est ensuite mesuré à diverses températures.

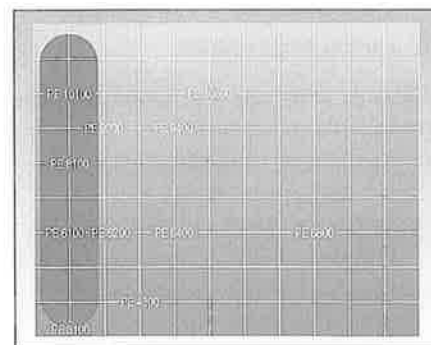


Figure 8 - Pluronic PE. Effet antimousse optimal.

Formules

Quelques exemples de formules illustreront les possibilités d'application des tensioactifs non ioniques peu moussants

(pour les assortiments Pluronic PE, il faut tenir compte de la législation).

Une description détaillée des produits BASF recommandés est disponible dans toutes les agences locales.

Toutes les indications (ci-après) sont données en parties-poids.

Détergents pour vaisselle et liquides de rinçage pour le nettoyage à la machine

Produits de nettoyage en poudre

Contenant des phosphates :

- 40 triphosphate pentasodé
- 3 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 224
- 50 métasilicate de sodium 5 H₂O
- 5 carbonate de sodium
- 2 dichloro-isocyanurate sel de sodium

A faible teneur en phosphates :

- 20 triphosphate pentasodé
- 3 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 224
- 50 métasilicate de sodium . 5 H₂O
- 3 Sokalan CP 5¹ en poudre ou granulés et /ou Sokalan PA 25 CL² en granulés
- 17 sulfate de sodium
- 5 carbonate de sodium
- 2 dichlorisocyanurate sel de sodium

Sans phosphates, légèrement alcalins

- 45 citrate de sodium . 2 H₂O
- 2 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 500
- 10 disilicate de sodium
- 7 perborate de sodium
- 3 TAED (tétra-acétylènediamine, activateur de blanchiment)
- 5 Sokalan CP 5 en granulés et/ou Sokalan PA 25 CL en granulés ou Sokalan PA 30 CL³ en granulés
- 30 carbonate de sodium

Liquide de nettoyage avec tensioactif pour lave-vaisselle professionnels

- 10 Trilon A 92 (nitrilotriacétate de sodium, 92 % env.)
- 3,5 Trilon AS (acide nitrilotriacétique)
- 1 Plurafac LF 403 ou Plurafac LF 224
- 10 Sokalan CP 10 (polyacrylate de sodium modifié, masse molaire 4 000 env.)
- Sokalan PA 15 (polyacrylate de sodium modifié, masse molaire 1 200 env.)
- Sokalan PA 20 (polyacrylate de sodium modifié, masse molaire 2 500 env.)
- Sokalan PA 25 CL

- 10 Lutensit TC-CS 40 (cumènesulfonate de sodium, 40 %)
- 2 butyldiglycol ou 1,2 propandiol
- 63,5 eau

Liquide de rinçage pour lave-vaisselle domestiques

Point de trouble env. 61 °C :

- 20 Plurafac LF 120
- 10 Lutensit TC-CS 40
- 70 eau

Liquide de rinçage pour lave-vaisselle industriels

Indications de formules contenant des tensioactifs biodégradables (selon la réglementation allemande des tensioactifs du 4 juin 1986)

Point de trouble env. 55 °C :

- 20 Plurafac LF 403
- 10 Lutensit TC-CS 40
- 6 acide
- 10 isopropanol
- 54 eau

Point de trouble env. 77 °C :

- 3 Plurafac LF 131
- 22 Plurafac LF 403
- 10 Sokalan CP 10 S (acide polyacrylique modifié, masse molaire 4 000 env.)
- 20 Lutensit TC-CS 40
- 45 eau

Indication de formules contenant des tensioactifs biodégradables plus difficilement

Point de trouble env. 53 °C :

- 10 Pluronic PE 6100
- 10 Pluronic PE 6200
- 20 acide
- 10 isopropanol
- 50 eau

Données écologiques

Gamme Plurafac LF

Presque tous les Plurafac LF correspondent aux exigences de la réglementation allemande sur les tensioactifs du 4 juin 1986 et sont en moyenne au moins dégradables à 90 % biologiquement.

Seuls les Plurafac, LF 711, LF 1300 et LF 1430 ont un taux de biodégradabilité inférieur à 80 %. Dans certains pays, ils sont cependant autorisés par la législation, à la condition qu'ils ne soient pas redéversés dans la nature après utilisation.

Il n'y a pour le moment aucune restriction quant à l'utilisation de formulations qui n'entrent pas dans des systèmes d'eaux de rejets ou qui ne sont pas sujettes à la régulation allemande sur les tensioactifs.

Pluronic PE

Du fait de l'augmentation du taux de polypropylène glycol dans la gamme des Pluronic PE, leur biodégradabilité se retrouve au dessous du seuil autorisé par la régulation allemande sur les tensioactifs.

Cependant, ce type de polymérisats séquencés n'est pas couvert par les lois sur la détergence pour un certain nombre d'applications.

Autorisations en France

D'après la répression des fraudes (liste positive) de 1994 n°1227, toutes les marques Plurafac LF peuvent être utilisées dans les produits de lavage pour le domaine alimentaire, le lavage vaisselle et les liquides de rinçage hormis :

- Plurafac LF 031
- Plurafac LF 1300 et
- Plurafac LF 1430.

Les marques Pluronic PE sont tous autorisés par la liste positive.

Note

- 1 Copolymère d'acide maléique/acide acrylique, masse molaire 70 000 env.
- 2 Polyacrylate de sodium, masse molaire 4 000 env. stable au chlore.
- 3 Polyacrylate de sodium, masse molaire 8 000 env. stable au chlore.

Développement et avenir des tensioactifs dérivés du sucre

Bernard Brancq* directeur développement

Development and future of sugar surfactants

Sorbitan esters have been known for many decades.

Their development as lipophilic surfactants has been successful in various application fields, including food.

Surprisingly, sucrose esters are poorly developed in Europe and USA.

The new trend for surfactants derived from polysaccharides is on alkylpolyglucoside (APG) with a promising future in cosmetics, toiletries, hygiene and households.

APG have been on the market for 20 years, but the interest for renewable resources based chemicals has raised the number of patents applied for processes or applications of these products to more than 200 during the last 10 years.

In spite of various papers mentioning very important potential markets, one must consider carefully the actual future of these new surfactants, more often found in niches.

APG, tensioactifs dérivés du sucre, brevet, marché, application

APG, sugar surfactant, patent, market, application.

Les tensioactifs dérivés du sucre sont connus sur le marché depuis de nombreuses années. Ils sont constitués d'une partie lipophile (acide gras, alcool, amine) associée à une partie hydrophile sous forme d'un sucre (saccharose, dextrose, sorbitol...). Les principaux produits de cette classe de tensioactifs sont : les esters de glycérol, les esters de sucrose (saccharose), les esters de sorbitan, les alkylpolyglucosides, les esters de glucose, les glucosamides, les sucroglycérides (esters de saccharose et d'huile) et les lactobionamides.

La plupart d'entre eux sont des tensioactifs non ioniques, qui ont des propriétés lipophiles émulsionnantes caractérisées par des valeurs de balance hydrophile-lipophile (HLB) faibles (tableau I). Ceci nécessite de les associer à des

tensioactifs hydrophiles. Ces propriétés sont utilisées avec succès dans différentes applications [1], telles que la cosmétique, le textile, la récupération assistée du pétrole, la pharmacie, les produits d'entretien, l'alimentaire, les lubrifiants...

Le monostéarate de glycérol est largement utilisé dans l'alimentaire.

Le marché des esters de sorbitan a régulièrement augmenté depuis les dernières décennies et ils sont devenus des émulsifiants standard dans le monde entier, avec des nombreux producteurs.

Étonnamment, les esters de saccharose [2] sont très peu développés en Europe et aux États-Unis, alors qu'ils ont un marché étendu dans le domaine alimentaire au Japon.

Des applications plus spécifiques sont connues pour les sucroglycérides [3], ainsi que les esters de glucose [4] dans l'alimentaire et la cosmétique.

Les alkylpolyglucosides (APG) sont sur le marché depuis 15 ans et sont utilisés dans la cosmétique, l'hygiène, et les

Tableau I - Valeur de HLB (balance hydrophile-lipophile) de quelques tensioactifs non ioniques.

	HLB
Monolaurate de sorbitan	8,6
Stéarate / palmitate de sucrose	6
Monostéarate de glycérol	3,5

applications I & I (industrial & institutional) [5, 6].

En terme de volume, 200 000 tonnes de tensioactifs dérivés du sucre sont produites dans le monde (sans tenir compte de la quantité importante de monostéarate de glycérol utilisée dans l'alimentaire) et sont réparties comme suit (figure 1).

Revenons plus spécifiquement sur les éthers de sucre, notamment les APG. Ceux-ci offrent des propriétés plus hydrophiles que les esters de sorbitan ou les esters de sucre décrits précédemment,

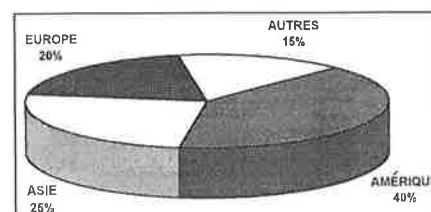


Figure 1 - Répartition de la production des tensioactifs dérivés du sucre.

* Seppic, 75, Quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07. Tél. : (1) 40.62.59.62. Fax : (1) 40.62.52.53.

Tableau II - Valeur de HLB (balance hydrophyle-lipophile de quelques APG.

	HLB
Octylpolyglucoside (Triton CG110)	17
Décylpolyglucoside (Oramix NS10)	15
Dodécylpolyglucoside (Plantaren APG600)	15

ce qui les rend attractifs pour des applications différentes, en particulier comme non ioniques moussants (tableau II).

Les APG constituent certainement la gamme des tensioactifs dérivés de sucre ayant un avenir prometteur dans la cosmétique, l'hygiène et la détergence.

Certes, les molécules des APG sont connues depuis plus de 40 ans [7]. Elles peuvent être trouvées comme glucolipides naturels dans les plantes. Leur synthèse chimique a été sérieusement entreprise dans les années 60, même si la réaction de Fisher a été utilisée depuis longtemps [8].

Comme tensioactifs, les APG ont d'excellentes propriétés mouillantes, moussantes, ou de solubilisation pour de nombreuses applications, comme le textile [9], le traitement de surface [10], les polymères [11], la pharmacie [12], la cosmétique [6] et la détergence [5, 6].

Depuis le début des années 80, les activités d'innovation sont intenses bien que les APG soient connus sur le marché depuis 1974 [5,6].

Depuis les 10 dernières années, plus de 200 brevets ont été déposés par les leaders de la détergence. Ils concernent aussi bien les procédés de fabrication des APG que les compositions qui les contiennent (tableau III).

Ceci démontre à l'évidence un intérêt majeur pour les APG comme nouveaux tensioactifs qui peuvent être considérés comme des substituants écologiquement acceptables aux tensioactifs suspectés pour leurs effets secondaires néfastes sur l'environnement.

En effet, la liaison éther entre le monomère de glucose et la chaîne alkyl grasse conduit à une molécule d'APG parfaitement biodégradable [13], sans résidus toxiques comme le 1-4-dioxane ou les nitrosamines apportées par les réactifs chimiques classés dangereux [14]. Les APG sont peu toxiques, comme le montrent de nombreuses études prouvant leur innocuité [15].

Les matières premières d'origine naturelle et renouvelables utilisées dans leur fabrication, ainsi que leur faible coût sont des sujets plus controversés.

Des études récentes ont montré que l'impact des matières premières végétales sur l'environnement n'est pas toujours plus écologique (dégradation des forêts, taux de pesticides...) que celui des matières premières synthétiques [16]. Des conférenciers feront le point sur ces sujets au

congrès Cesio de Barcelone en juin 1996.

Les APG sont des produits d'origine naturelle ou synthétique. Leurs coûts de fabrication semblent identiques à ceux des alcools gras éthoxylés, mais ceux qui produisent les APG savent que les procédés de fabrication sont beaucoup plus complexes.

Le rendement de glucosidation est faible et il y a des réactions secondaires avec les polysaccharides (couleur, odeur, humins) [17]. Il est plus difficile de mettre en œuvre un tel procédé que celui de l'éthoxylation (figure 2).

La consommation devrait surtout se développer dans la détergence et dans les produits ménagers et cosmétiques.

Les études de marché optimistes prévoient une demande annuelle de 100 000 tonnes d'APG à l'horizon 1998.

Les APG sont produits et disponibles dans le monde (Seppic, Henkel, Union Carbide, BASF, Akzo Nobel, ICI, KAO...).

La première unité de production des APG a été ouverte en France en 1978 par Seppic.

Depuis cette époque, des shampoings, des lotions nettoyantes pour la peau, des détergents alcalins ont été commercialisés avec des APG, antérieurement la plupart des brevets d'application récents. Il est d'ailleurs important de noter que de nombreux brevets sont en cours d'opposition, voire révoqués.

Ces produits contiennent des APG formulés avec d'autres tensioactifs tels que les anioniques, les cationiques, les amphotères et les non ioniques, comme cela a été précédemment décrit dans une publication italienne [6], souvent inconnue, de G. Proserpio (1974), où la plupart des propriétés et des avantages de ces compositions sont expliqués.

On trouve d'autres formulations dans des brochures techniques d'APG commercialisés, comme le Triton BG10 (Union Carbide) ou l'Oramix NS10 [18] (Seppic) (tableau IV).

Plus récemment, des produits de grande consommation contenant des APG ont été lancés sur le marché par exemple :

- Le Chat, Pril : détergent lessive (Henkel)
- More : détergent lave vaisselle (KAO)
- Nivéa : gel douche (Beiersdorf)

En associant des APG avec des tensioactifs spécifiques comme les

Tableau III - Brevets déposés sur les APG.

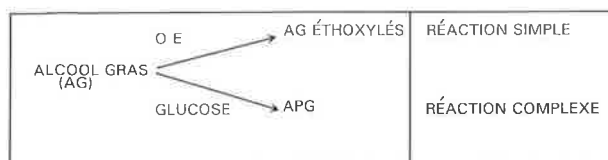
Brevets	Revendications	Déposants
Chimie et procédé	Glucosidation directe	Procter & Gamble
	Transéthérification	
	Catalyse	Henkel
	Décoloration	
Compositions et applications	Distillation	KAO
	APG & anioniques	Unilever
	APG & non ioniques	Huls
	APG & amphotères	Rohm & Haas
	APG & polymères	
	APG et silicones	BASF
APG & alcools gras		

Tableau IV - Formulations contenant des APG.

Shampooing (1979)	Syndet (1974)	Détergent peu moussant (1974)
Octyldécylglucoside	Base syndet (laurylsulfosuccinate)	Octyldécylglucoside
TEA coco hydrolyzed collagen*		Acide stéarique éthoxylé
Condensat de polyglycol polyamine	Parfum	Cétylalcool éthoxylé
Conservateur		Alkylamidobétaïne
Eau		Eau

*acylat d'acides gras de coprah et de polypeptides de gélatine.

Figure 2 - Schéma de fabrication des alcools gras éthoxylés et des APG.



paraffine sulfonates ou les bêtaines, on peut obtenir de nouvelles performances. Ceci peut renouveler l'intérêt pour ces produits.

Un récent développement du marché pour les tensioactifs dérivés du sucre (1991) a été l'introduction du cétéarylglucoside [19], connu comme un émulsifiant glucolipide pour les crèmes et lotions, qui permet d'émulsionner des phases grasses contenant des huiles de natures diverses et donne des structures présentant des cristaux liquides. Ceci montre à l'évidence que le développement de ces produits n'est pas terminé.

marché doit minimiser les attentes d'un développement exponentiel.

Les APG, comme les esters de polysaccharides doivent surtout être considérés comme de bons additifs synergiques aux tensioactifs existants, avec un impact écologique positif.

Références

- [1] ICI surfactants, Seppic, Croda, Documentations techniques sur les esters de sorbitan, **1991**.
- [2] DK esters, Dai Ichi Kogyo (Japon).
- [3] Celynol - Rhône-Poulenc (France).
- [4] Glucam, Amerchol (États-Unis).

En conclusion, nous devons constater que les APG sont les tensioactifs dérivés du sucre les plus prometteurs.

Mais leur présence de longue date sur le

[5] Triton BG10 et Triton CG110, - Rohm & Haas, Documentations techniques, **1975 - 1990**.

[6] Proserpio G., Applicazioni tensio-cosmetiche di un nuovo glucoside, *Aromi, Saponi, Cosmetic, Aerosol*, **1974**, 56, p. 10.

[7] Koenigs Knorr, **1903**.

[8] Fisher E., *Ber.*, **1893**, 26, p. 2400.

[9] EP377500, **1989**.

[10] JP2032197, **1988**.

[11] US4956394, **1989**.

[12] JP52450.

[13] Wiad J., *Chem.*, **1989**, 43, 3/4, p.135-157.

[14] IARC list.

[15] Oramix NS10, Seppic (France) - Documentation technique, **1991**.

[16] Étude de Procter & Gamble.

[17] EP387913, **1989**.

[18] Oramix NS10, Seppic (France), **1989**.

[19] Montanov 68, Seppic (France), **1991**.

4e Congrès mondial des agents tensioactifs Barcelone (Espagne) 3-7 juin 1996

Cesio (Comité Européen des Agents de Surface et leurs Intermédiaires Organiques)
CED (Comité Español de la Detergencia)

Renseignements : CED. Tél. : +34 (3) 2040212/4006100. Fax : +34 (3) 2805300/2045904.
E.mail : cesio 96@cid.csic.es

Tendances récentes dans le domaine des composés oléochimiques azotés

Frédéric Garcia* chef produit, Claude Parlant* directeur de la division Produits chimiques

Recent trends in the field of nitrogenous oleochemicals derivatives

This paper presents an overview of the production of nitrogenous oleochemicals. The basic chemistry is presented along with the industrial operations. The range of product covered includes : fatty amines (primary, secondary and tertiary), amido-amines, imidazolin, amino-esters, and the derivatives of these latter compounds ranging from quaternary amoniums to alkoxyates along with amine oxydes.

The future of this industry is also quickly adressed.

Tensioactifs cationiques, synthèse, opérations industrielles, azote.

Cationic, surfactant, synthesis, industrial operations, nitrogen.

Les amines grasses et leurs dérivés ont longtemps occupé une place prépondérante parmi les composés oléochimiques azotés. Ces amines sont produites dans des installations spécifiques et mettent en jeu des réactions de nitrilation et d'hydrogénation. L'évolution récente en Europe, dans le domaine des assouplissants pour textile - qui constituaient le premier débouché en tonnage des dérivés d'amines - a conduit à la substitution du chlorure de di-sulf diméthyl amonium (DSDMAC) par des dérivés de la famille des « esterquat », qui présentent de meilleures propriétés écotoxicologiques. Ces derniers dérivés sont produits selon des techniques de condensation entre une molécule oléochimique et une molécule où préexiste la liaison carbone-azote. Les équipements utilisés pour leur production sont moins

spécifiques que ceux des amines grasses.

Après avoir rappelé les principales caractéristiques des dérivés oléochimiques azotés, nous passerons en revue quelques unes des principales synthèses mises en jeu dans la chimie de ces produits.

Rappel des principales caractéristiques des composés oléochimiques azotés

La présence d'un atome d'azote associé à une chaîne grasse dans la molécule confère à ces dérivés un caractère tensioactif avec une possibilité d'ionisation positive de la « tête » hydrophile. C'est le cas, notamment, des sels d'ammonium quaternaire, mais aussi des amines grasses elles-mêmes lorsqu'elles sont placées en milieu polaire.

Cette ionisation positive confère à ces molécules une affinité particulière pour les substrats chargés électronégativement, affinité qui est à la base des applications des tensioactifs « cationiques ». (tableau I).

Les tensioactifs cationiques représentent un volume d'environ 160 000 tonnes en Europe, soit près de 8 % du total des tensioactifs produits.

Les dérivés azotés peuvent aussi conduire à des tensioactifs d'autres catégories : ainsi, la condensation d'un nombre suffisant de molécules d'oxyde d'éthylène (ou de propylène) sur une amine confère-t-elle à celle-ci un caractère de tensioactif non ionique.

Enfin, certains dérivés présentent, selon le pH du milieu, un caractère cationique ou anionique : Il s'agit de la classe des amphotères, qui représentent moins de 2 % du marché européen des tensioactifs mais qui connaissent la plus forte croissance.

Tableau I - Exemples d'application de tensioactifs cationiques.

Substrats	Application
Textile	Adoucissage ; neutralisation de l'électricité statique
Métaux	Inhibiteurs de corrosion
Minéraux	Dopes d'adhésivité pour bitume
	Flottation des minerais
	Antimottage des engrais
Membranes cellulaires/tissus organiques	Bactéricide, algicide, fongicide
Argiles	Argiles organophiles

* Direction Produits chimiques, Ceca SA,
12, place de l'Iris, Cedex 54,
92052 Paris-la Défense.
Tél. : (1) 47.96.90.90. Fax : (1) 47.96.92.34.

Les composés oléochimiques azotés représentent donc un ensemble de produits extrêmement diversifiés par leurs structures et leurs propriétés, dont les applications concernent un grand nombre de secteurs : détergence ménagère et industrielle, industrie textile, travaux publics, engrais et minéraux, production pétrolière, traitement des métaux, base pour produits cosmétiques, etc.

Synthèses (angle industriel)

La fixation d'un atome d'azote constituant la tête hydrophile sur une chaîne hydrocarbonée peut être approchée par les grandes voies de synthèses suivantes :

a - Création directe de la liaison C-N

. Formation d'une fonction nitrile sur une chaîne hydrocarbonée suivie de son hydrogénation pour conduire à une amine grasse primaire ou secondaire.

. Amination directe d'un alcool gras.

b - Création indirecte de la liaison C-N

. Condensation d'une chaîne hydrocarbonée à terminaison carboxylique sur un composé azoté léger, hydroxylé ou non, pour donner des amido-amines, amino-esters, et/ou imidazolines.

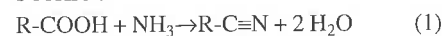
Formation directe de la liaison carbone-azote : les amines grasses

La voie nitrile

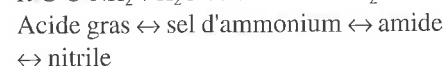
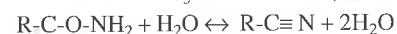
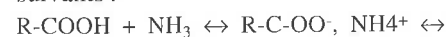
La voie industrielle principale de production des amines grasses passe par la préparation d'un nitrile à partir d'un acide gras. Ce dernier est ensuite hydrogéné pour conduire à l'amine souhaitée. La nature de la chaîne hydrocarbonée sera alors fixée par le choix de l'acide gras de départ, et le type de groupe polaire amine terminal sera déterminé par les conditions d'hydrogénation.

Préparation de nitrile gras

Le bilan de synthèse d'un nitrile peut s'écrire :



qui se décompose en les équilibres suivants :



Nous pouvons alors déterminer les paramètres de conduite de cette réaction, qui sont :

– L'eau de réaction : à évacuer en cours de réaction pour déplacer la réaction vers la formation de nitrile.

– Cinétique d'introduction de l'ammoniac : elle permet de contrôler la vitesse de réaction.

Deux procédés industriels existent.

Un procédé continu qui est le fruit des travaux de Potts. Dans ce procédé, les acides gras sont introduits en continu dans un réacteur colonne en présence d'ammoniac. L'eau de réaction produite et l'excès d'ammoniac sont tirés en tête de colonne alors que le nitrile est collecté sous forme de vapeur. L'eau de réaction est envoyée sur une unité de récupération de l'ammoniac à partir de laquelle l'ammoniac est recyclé dans le réacteur selon les dérivés que l'on veut obtenir. Le nitrile, une fois condensé, ne nécessite pas systématiquement une distillation ultérieure pour être utilisé. L'inconvénient principal de ce procédé est son manque de flexibilité qui le destine surtout à des fabrications monoproduits.

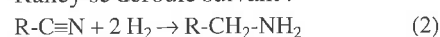
L'autre procédé qui fonctionne de manière discontinue (figure 1) consiste en l'introduction, dans un réacteur acier inox, de la totalité de la charge d'acide gras en présence d'un catalyseur de type oxyde métallique. Le milieu réactionnel est ensuite graduellement porté en température à 250-300 °C avec introduction d'ammoniac. L'eau de réaction contenant l'ammoniac en excès est extraite, condensée puis traitée dans l'unité de rectification. L'ammoniac collecté est recyclé dans le réacteur nitrile. Le nitrile produit est généralement distillé. Cette

opération de distillation peut être conduite dans le même réacteur ou dans un réacteur dédié. Les paramètres de suivi de cette réaction sont l'indice d'acide de la masse réactionnelle qui caractérise le taux de transformation de l'acide gras de départ en nitrile et l'alcalinité amide qui rend compte de la formation d'amide. Le procédé discontinu présente l'avantage d'être plus souple que le procédé continu et, par ce fait, de permettre l'élaboration de gammes de produits diversifiées, adaptées aux besoins des marchés industriels.

Le nitrile obtenu est ensuite hydrogéné.

Hydrogénation

L'hydrogénation d'un nitrile en présence d'un catalyseur type nickel de Raney se déroule suivant :



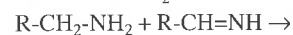
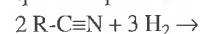
Amine primaire

et/ou



Amine secondaire

que l'on peut décomposer en :



Suivant la nature de l'amine souhaitée, différents agents sont utilisés pour favoriser la réaction (2) ou (2'), ces dernières étant compétitives.

De nombreuses études et brevets ont été déposés sur les moyens d'orienter la sélectivité de ces différentes réactions. Ces recherches portent sur le catalyseur d'hydrogénation, sur des cocatalyseurs et sur les conditions opératoires.

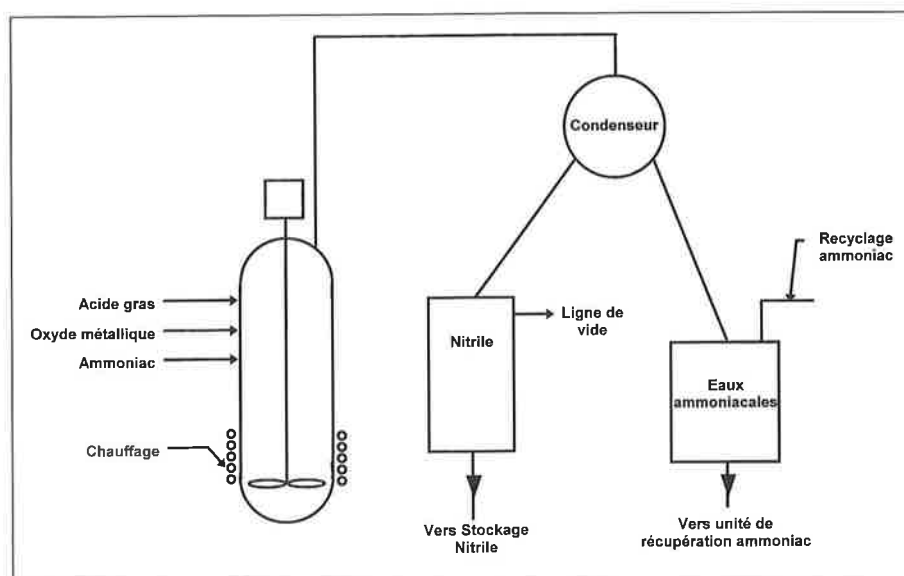


Figure 1 - Schéma d'un réacteur pour la production de nitrile en discontinu.

Un exemple de procédé industriel discontinu est illustré sur la *figure 2*. Il commence par l'introduction du nitrile dans l'unité d'hydrogénation, suivie de son chauffage à 130-150 °C en présence du catalyseur nickel sous pression partielle d'ammoniac et avec agitation. L'hydrogène est ensuite introduit jusqu'à atteindre une pression de service de 30 bars. Le déroulement de la réaction est suivi par mesure de l'alcalinité du milieu réactionnel qui caractérise la basicité de ce dernier et donc la formation d'amine.

Les points clefs de la conception d'un hydrogénateur sont :

- Le système d'introduction de l'hydrogène qui doit assurer sa bonne mise en contact avec la masse réactionnelle.
- L'agitation qui doit garantir une bonne diffusion de l'hydrogène dans le nitrile. Les systèmes utilisés comprennent des agitateurs fixes de grande puissance ou la recirculation à fort débit de la masse réactionnelle (système dit en boucle (*figure 2*)).
- La bonne dispersion et la récupération du catalyseur d'hydrogénation.

Les amines secondaires sont préparées par hydrogénation en présence d'un catalyseur spécifique en retirant l'ammoniac formé pour favoriser la réaction (2'). Leur préparation peut être réalisée sur le même équipement que celui utilisé pour les amines primaires (*figure 2*). La synthèse débute par introduction du nitrile dans l'hydrogénateur puis chauffage à 130-150 °C en présence du catalyseur nickel sous agitation. L'addition d'hydrogène à des pressions de travail de

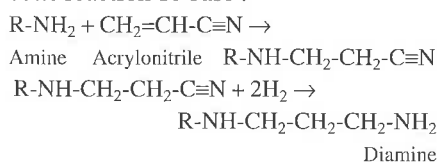
30 bars conduit à son absorption totale. La température est ensuite portée à 200-250 °C et l'ammoniac généré par la désammoniation est soutiré en continu du réacteur.

La qualité de l'amine secondaire est contrôlée par son alcalinité.

Les hydrogénateurs permettent aussi la synthèse de polyamines grasses. Ces composés répondent à la formule générale :

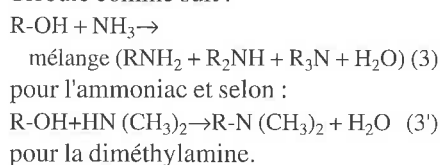


avec n compris entre 1 et 5 généralement, et sont obtenus par addition d'acrylonitrile sur une amine primaire pour conduire à un alkyl-amino nitrile qui est ensuite hydrogéné pour donner une diamine. Les termes supérieurs (polyamines grasses) sont obtenus en répétant cette réaction de base :



La voie alcool gras

L'amination directe d'un alcool gras par l'ammoniac ou la diméthylamine se déroule comme suit :



L'avantage de la voie alcool sur la voie nitrile est de nécessiter un équipement réactionnel moins complexe (1 seul réacteur).

Une différence importante pourra cependant localement exister selon les

différences de prix entre alcools et acides gras, car les alcools sont des produits plus élaborés.

La principale application industrielle de cette voie est la préparation d'amine tertiaire mono-alkyl à l'aide de diméthylamine.

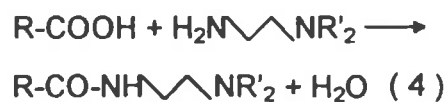
La voie ammoniac est en effet peu sélective et conduit à un mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire.

Formation indirecte de la liaison carbone-azote : condensation

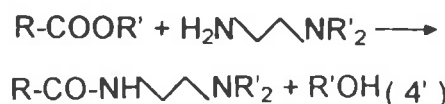
La formation du groupe hydrophile azoté est, dans ce cas, réalisée par jonction entre la chaîne grasse et un radical polyfonctionnel contenant déjà la liaison C-N. Cette jonction, selon la nature du radical, peut prendre la forme d'une liaison amide ou ester.

Amido-amines

La réaction de base consiste en l'addition d'une polyamine légère sur un acide gras ou un ester gras pour créer une liaison amide et apporter les sites amines qui vont constituer la tête hydrophile. Cette condensation produit de l'eau ou l'alcool associé de l'ester selon :



pour une base acide gras et



pour une base ester gras.

Les acides carboxyliques couramment employés sont des acides gras naturels tels que : octanoïque, laurique, palmitique, stéarique, ou oléique. Les esters méthyliques ou éthyliques des acides suscités peuvent aussi être utilisés.

Les polyamines disponibles commercialement pour l'addition sont (*tableau II*) :

- La diméthyl-aminopropyle amine (DMAPA), obtenue par addition d'acrylonitrile sur la diméthylamine, suivie d'une hydrogénation.

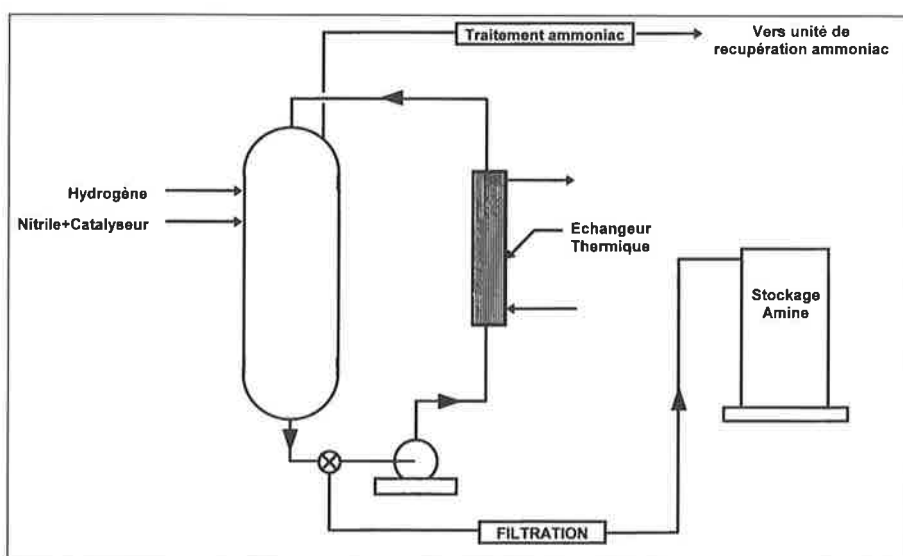
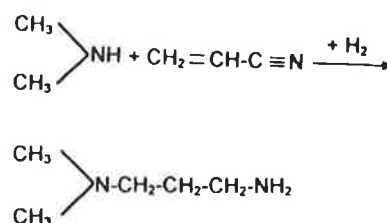


Figure 2 - Schéma d'un hydrogénateur selon le procédé dit en boucle.

Tableau II - Structure des principales molécules disponibles pour addition.

EDA : $H_2N - C_2H_4 - NH_2$
 DETA : $H_2N - C_2H_4 - NH - C_2H_4 - NH_2$
 TETA :
 $H_2N - C_2H_4 - NH - C_2H_4 - NH - C_2H_4 - NH_2$
 TEPA :
 $H_2N - C_2H_4 - NH - C_2H_4 - NH - C_2H_4 - NH - C_2H_4 - NH_2$
 AEEA : $H_2N - C_2H_4 - NH - C_2H_4 - OH$
 DMAPA : $(CH_3)_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$
 TEA : $OH - H_4 - N(C_2H_4 - OH)_2$

– Des polymères de l'éthylènediamine (EDA) tels que la diéthylènetriamine (DETA), la triéthylènetétramine (TETA) ou la tétraéthylènepentamine (TEPA).

– Des dérivés de l'EDA comme l'amino-éthyl éthanol amine (AEEA), l'amino-éthyl pipérazine...

Les amidoamines peuvent être produites sur un équipement réactionnel assez simple tel que, par exemple, un réacteur (inox 316) équipé d'une colonne remplie, d'un bullage d'azote, d'une ligne de vide, d'un condenseur et d'un système d'agitation. La synthèse débute généralement par une fusion de la masse réactionnelle aux environs de 80 °C, suivie de l'addition lente de la polyamine. Le début de la réaction est exothermique (addition acide/base) mais il faut ensuite porter la température du milieu à 150-180 °C, température à laquelle l'eau (base acide gras) ou l'alcool (base ester gras) formés peuvent alors être extraits de la masse réactionnelle. L'élimination de l'eau peut aussi être assistée par bullage d'azote ou entraînement azéotropique à l'aide de toluène ou de xylène. Le maintien d'un

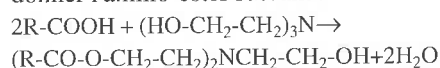
léger vide peut aussi aider à éliminer l'eau de réaction alors que le maintien d'une légère pression positive sera nécessaire pour l'utilisation d'une polyamine volatile, en élevant son point d'ébullition.

Les inconvénients de cette synthèse sont la difficulté d'obtention d'amidoamines de structures bien définies et à faible coloration ainsi que la prévention de la formation d'imidazoline (voir, ci-après, les réactions de cyclisation) si ce n'est pas le but souhaité. L'utilisation d'un ciel d'azote, l'addition d'antioxygène, d'oxyde de calcium peuvent être recommandés pour diminuer la prise de coloration du milieu.

On pourra aussi signaler, comme réaction secondaire, la formation de diamide ou triamide si la polyamine condensée le permet. Le contrôle de cette réaction est généralement obtenu par utilisation d'un excès de polyamine qui favorise la formation de mono-amide.

Ester amines

L'utilisation d'une liaison ester pour apporter l'atome d'azote sur la chaîne est bien représentée par la condensation d'un acide gras sur la triéthanolamine pour donner l'amino-ester suivant :



Ce composé une fois quaternisé (voir ci-après, la réaction de quaternisation) donne un ester-quaternaire important pour l'adoucissage textile.

Synthèse des dérivés

L'ensemble des molécules présentées ci-dessus sont à la base d'une gamme importante de dérivés obtenus par synthèse dans le but de modifier les propriétés originales des composés de départ. Les principales réactions sont :

- La quaternisation qui donne un caractère plus fort au groupement cationique en installant une charge positive permanente sur

l'atome d'azote. Cette augmentation d'ionnicité permet d'accroître la dispersibilité aqueuse du dérivé et augmente sa faculté d'adsorption sur les surfaces chargées négativement telles que fibres textiles, membranes cellulaires...

- L'alkoxylation, avec principalement l'oxyde d'éthylène ou de propylène, va aussi modifier la balance hydrophile/lipophile du tensioactif.
- L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène qui conduit à des composés aux propriétés particulières.
- La cyclisation réalisée sur des amidoamines susceptibles de voir leur « tête » azotée se cycliser en une imidazoline.

Quaternisation

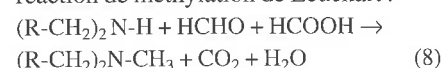
Les produits issus de cette chimie, les Quats, sont principalement utilisés en tant qu'adoucissants et/ou antistatiques textiles en raison de leur grande substantivité à l'égard des fibres et de leur possibilité de dispersion aqueuse.

La deuxième grande classe d'application est constituée par les biocides ou le groupe quaternaire agit en modifiant la respiration cellulaire des bactéries.

Les principales formes commerciales utilisées sont données tableau III.

Cette réaction de quaternisation s'opère sur des atomes d'azote tertiaire.

Une voie de synthèse importante de ces amines tertiaires part de l'amine secondaire (voir la réaction (2'), ci-dessus) selon la réaction de méthylation de Leuckart :



La quaternisation de l'azote tertiaire est effectuée, en présence d'isopropanol, par un des agents d'alkylation indiqué au tableau IV :

La réaction de base se schématise comme suit :

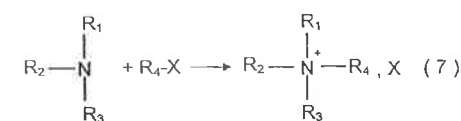


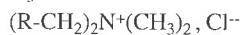
Tableau IV - Structure des principaux agents de quaternisation.

Chlorure de méthyle	CH ₃ Cl
Sulfate de diméthyle	(CH ₃) ₂ SO ₄
Sulfate de diéthyle	(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄
Acide monochloracétique	Cl-CH ₂ -COOH
Chlorure de benzyle	C ₆ H ₅ -CH ₂ Cl

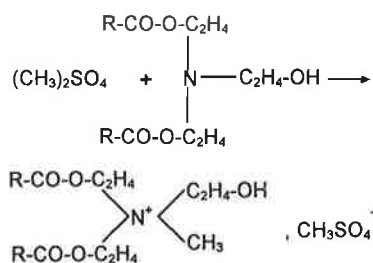
Tableau III - Structure des principaux quaternaires.

Structure	Application
$R-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{N^+}}-CH_2-\Phi, Cl^-$	Biocide
$R-\overset{\overset{N-CH_2}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{N^+}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH, CH_3SO_4^-$	Adoucissant
$R-CO-O-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_2-CH_2-OH}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{N^+}}, CH_3SO_4^-$	Adoucissant
$R-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{CH_3}{ }}{N^+}}, Cl^-$	Adoucissant

Une application industrielle importante de cette réaction concerne la quaternisation de l'amine tertiaire de suif (« di-suif, monométhyle ») par le chlorure de méthyle pour fabriquer le chlorure de di-suif diméthylammonium très largement utilisé comme adoucissant textile jusqu'à un passé récent.



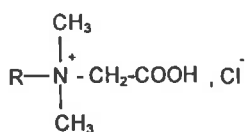
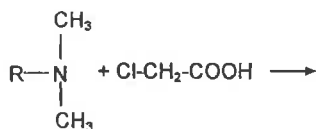
Ce dérivé, dans l'application considérée, a aujourd'hui été remplacé en Europe par des « ester-quats » et, en particulier, l'ester quat dérivé de la triéthanolamine (voir, ci-dessus, l'obtention d'aminomester), qui présentent de meilleures caractéristiques écotoxicologiques.



Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser le sulfate de diméthyle pour parvenir à une réaction complète dans des durées acceptables.

Outre l'adoucissage textile, les principales utilisations des sels d'ammoniums quaternaires sont la désinfection, l'action bactéricide et le traitement organophile des argiles.

Une quaternisation d'un type particulier est réalisée par traitement d'une amine tertiaire par l'acide monochloracétique :



Le quaternaire ainsi obtenu est un « amphotère » : cationique en milieu acide et anionique en milieu basique. Les principales utilisations de ces produits sont la détergence (liquides vaisselle) et, surtout, les shampooings et gels douche.

Alkoxylation

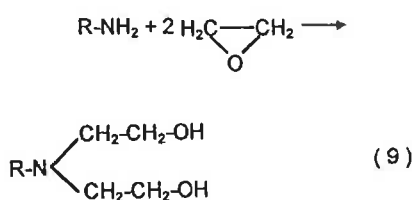
Une large gamme d'alkoxylats peut être préparée à partir des amines grasses

pour peu qu'elles comportent au moins un atome d'hydrogène actif. Les agents d'alkoxylation les plus courants sont l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène.

L'augmentation du nombre de molécules d'alkoxyde additionnées sur l'amine diminue son caractère cationique pour conduire à un comportement comparable à celui d'un tensioactif non-ionique.

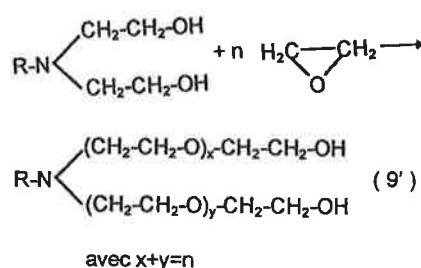
Cette synthèse débute généralement par une première étape, ne nécessitant pas de catalyseur, d'addition de l'alkoxyde sur le ou les hydrogènes actifs de l'amine.

En prenant pour exemple l'addition d'oxyde d'éthylène sur une amine primaire, nous avons :



Cette réaction se conduit vers 90-120°C sans ajout de catalyseur et sous faible pression. Un purgeage d'azote pourra être utilisé pour la sécurité et pour diminuer la prise de coloration.

Les molécules suivantes d'oxyde d'éthylène sont ajoutées sur les groupements hydroxiles pour conduire aux adduits supérieurs. Une catalyse basique peut être utilisée et la réaction est alors conduite vers 150 °C selon :



Il est aussi possible d'additionner de l'oxyde de propylène selon des procédures voisines. La réaction sera cependant réalisée à une température supérieure.

L'alkoxylation des amines secondaires est aussi possible mais, étant donné la plus faible réactivité de l'hydrogène présent sur l'azote secondaire, il sera nécessaire de travailler à température plus élevée.

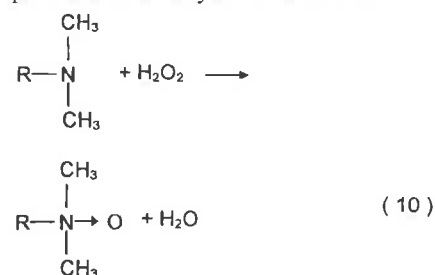
Il faut toutefois signaler que la manipulation d'oxyde d'éthylène et/ou de propylène requiert l'emploi de matériels

et de procédés garantissant un niveau élevé de sécurité.

Oxydation

Cette catégorie de dérivé est non-ionique en milieu neutre ou alcalin et retrouve un caractère cationique par protonation en milieu acide.

La nomenclature exacte de ces produits est N-oxyde d'amine tertiaire et



ils sont obtenus par oxydation d'amine tertiaire à l'aide de peroxyde d'hydrogène selon :

Ces produits sont préparés et manipulés uniquement en solution aqueuse en raison de l'instabilité d'un oxyde d'amine à 100 % ainsi qu'aux risques de décomposition qui seraient alors associés à la manipulation de peroxyde anhydre.

Ils sont donc le plus souvent rencontrés en solution aqueuses à 30 % ou dans des solvants moins polaires comme les alcools légers (éthanol, isopropanol, etc.) lorsque des concentrations supérieures sont souhaitées.

La contrainte la plus importante demandée à l'équipement réactionnel devra être sa compatibilité avec le peroxyde d'hydrogène. On choisira donc des réacteurs verrés. Le procédé devra aussi exclure tout risque d'accumulation d'amine (organique) non réagie avec le peroxyde d'hydrogène. Toute les précautions associées à la manipulation de solution aqueuse de peroxyde de concentration variant entre 35 et 70 % devront être employées.

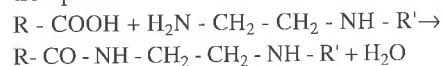
Une synthèse représentative débute par l'addition lente, sous agitation, de la solution aqueuse de peroxyde à l'amine tertiaire. La concentration de la solution de peroxyde sera choisie en fonction de la concentration d'oxyde d'amine visée. Cette addition sera réalisée vers 60-80 °C et un équipement de refroidissement sera nécessaire en raison de l'exothermicité de cette réaction. Les temps de synthèse peuvent varier de 6 à 24

heures selon les températures de travail, les types de catalyseur employés ou la concentration visée.

Cyclisation

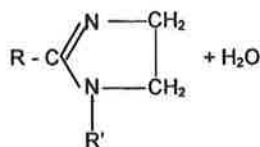
Les imidazolines sont obtenues en poursuivant la synthèse des amidoamines à température plus élevée dans le cas où la polyamine condensée comporte au moins un motif éthylènediamine (EDA) associé à un autre radical (R').

Nous pouvons représenter cette réaction par :



amido-amine

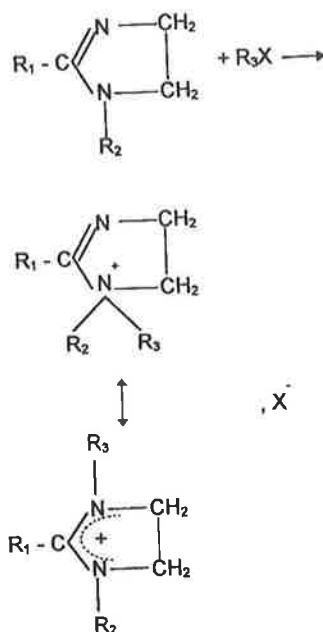
suivie d'une cyclisation conduisant à :



Un des problèmes auquel on peut se voir confronté lors de la production d'imidazolines est la faible stabilité intrinsèque de certaines formes. La cyclisation étant, en effet, obtenue par déshydratation, on comprendra, étant donné le désavantage thermodynamique d'un cycle à 5 atomes, que ce dernier soit sujet à une hydrolyse conduisant à son ouverture et à sa rétrogradation en amido-amine.

Une des voies possible de stabilisation est la quaternisation de l'azote

tertiaire qui bloque le cycle et conduit aux imidazoliniums selon :



Conclusion

Cet article rappelle les deux grandes voies de synthèse industrielle des composés oléochimiques azotés :

- Création directe d'une liaison carbone-azote sur la terminaison d'une chaîne grasse par un important apport énergétique, pour conduire aux amines grasses et à leurs dérivés.
- Liaison à une chaîne organique « grasse » d'un groupe contenant déjà cette liaison carbone-azote qui ouvre sur les amido-amines, esters amines et leurs dérivés.

Ces deux types de chimie conditionnent ainsi le développement de ces deux classes de produits. Alors que les amines grasses et dérivés conservent une part très importante dans les applications industrielles (industrie du textile, des métaux, du bâtiment et travaux publics, des engrais...), les contraintes liées à l'environnement qui touchent tout particulièrement certains autres secteurs, telle la détergence, favorisent le développement des synthèses par condensation. En effet, la fonction (amide, ester...) condensée sur la chaîne hydrocarbonée augmente la fragilité de la molécule et favorise ainsi sa biodégradation.

Ceci a d'ailleurs entraîné ces dernières années en Europe des réductions de capacité d'amines grasses qui sont maintenant au niveau des besoins du marché.

Un autre facteur de développement pour les technologies par condensation résulte du fait qu'elles constituent une voie d'accès privilégiée aux molécules de base pour tensioactifs amphotères dont les applications en cosmétique et détergence sont en rapide croissance.

Références

- [1] Richmond J.M., *Cationic surfactants : organic chemistry*, vol. 34, M. Dekker Inc., 1990.
- [2] Jungermann E., *Cationic surfactants*, M. Dekker Inc., vol. 4, 1970.
- [3] Astle M.J., *Industrial organic nitrogen compound*, n° 150, Reinhold Publishing Corp., 1961.

Serveur de la Société Française de Chimie :
<http://www.sfc.fr>

Adresse électronique de la Société Française de Chimie :
sfc@idf.ext.jussieu.fr

Agents de surface dans l'industrie du textile et du cuir

Roland Righetti* *chef de produits*

Surfactants in textile and leather industry

Surfactants are used in many industries. Number one in the surfactant field are the detergents, from the point of view of the consumption. But regarding the technical nature and the diversity of the products applied, the textile industry is certainly the most important.

The use of surfactants begins during the fibers production and continues till the finishing, through all different steps like preparation, spinning, weaving, pretreatment, dyeing.

Surfactants are also important auxiliaries in leather from the skin to the end product. They are used in many formulations at each step of the manufacture : beamhouse, tanning, finishing.

Agents de surface, textile, cuir, applications.

Surfactants, textile, leather, applications.

Les industries faisant appel aux agents de surface sont extrêmement nombreuses, mais c'est sans doute l'industrie textile qui en utilise la plus grande variété, même si la plus grande consommatrice d'agents de surface reste l'industrie des détergents ménagers.

Les agents de surface dans l'industrie textile

La consommation d'agents de surface (ou tensioactifs) dans les pays occidentaux (États-Unis, Japon, Europe de l'Ouest) est ainsi évaluée à environ 3 millions de tonnes par an pour les détergents ménagers (soit 42 % de la consommation globale) et 1 150 000 t/an pour l'industrie textile (soit 17 % de la consommation globale) qui est la

seconde industrie utilisatrice de tensioactifs.

L'industrie textile reste le marché le plus technique pour l'emploi des agents de surface. Le choix du tensioactif dépend en effet de nombreux critères tels que le type de fibre, la nature du support à traiter, le stade du traitement, les conditions d'application (pH, température, temps...), sans oublier les considérations économiques et toxico-environnementales qui prennent une importance de plus en plus grande.

Les tensioactifs sont des agents indispensables à tous les stades de l'industrie textile, depuis la préparation de la fibre jusqu'à l'apprêt final du tissu.

Préparation de fibres

Dès les premières opérations de la chaîne textile, à savoir la fabrication des fibres artificielles et synthétiques ainsi que les opérations de cardage, les agents de surface se révèlent des auxiliaires sans lesquels les dites opérations ne pourraient pas se faire. Pour améliorer le glissement des fibres, on utilise des préparations à base de tensioactifs anioniques (alkylphosphates notamment), non ioniques ou cationiques (dérivés

d'amines grasses). Les cationiques sont également très employés en tant qu'agents antistatiques.

Filature et tissage

Lors de la filature, il est nécessaire d'améliorer le pouvoir lubrifiant et la cohésion des fibres. On applique à cet effet des émulsions d'huiles minérales obtenues à partir d'émulgateurs non ioniques, le plus souvent lipophiles.

Avant de procéder au tissage, les fils seront renforcés par enrobage d'un encollage (polymère naturel ou synthétique). Le bain d'encollage contient également fréquemment des tensioactifs adoucissants, mouillants et antistatiques (pour les fibres synthétiques).

Préparation

Le tissu doit subir toute une série d'opérations afin d'être apte à la teinture.

Désencollage

Après le flambage, le premier stade de préparation du tissu vise à éliminer l'encollage. Les recettes utilisées dans ce but varient selon la nature de l'encollage à éliminer (soluble ou non), mais renferment nécessairement des combinaisons

* Société Française Hoechst,
Produits auxiliaires, Tour Roussel Hoechst,
92910 Paris-La Défense Cedex.
Tél. : (1) 40.81.45.06.
Fax : (1) 40.81.44.46.

d'agents de surface qui doivent apporter des propriétés mouillantes, dispersantes, antiredéposantes les meilleures possibles et un pouvoir moussant généralement très faible. Les formulations optimales sont basées sur des mélanges d'anioniques (tels que les alcanesulfonates de sodium) et de non ioniques (alkylphénols ou alcools polyéthoxylés et/ou polyoxypropylés).

Débouillissage

Ce traitement qui est destiné à éliminer les cires et graisses du coton requiert l'emploi d'agents de surface qui doivent avoir les mêmes propriétés que ci-dessus, mais en plus être compatibles en milieu soude caustique à chaud et posséder un très bon pouvoir détergent.

Mercerisage et caustification

Les agents de surface que l'on utilise lors de ces traitements sont essentiellement des anioniques car ils doivent être compatibles avec des lessives de soude de 10 à 25 %.

Si le mercerisage et la caustification concernent le coton, la laine subit, elle, un traitement au contraire en milieu acide sulfurique dilué : il s'agit du carbonisage. Dans ce cas, les tensioactifs doivent être compatibles avec ce milieu acide et ne pas laisser de dépôts insolubles ; les plus utilisés sont des mélanges anioniques-non ioniques.

Avant d'être teinte ou terminée en grand blanc, l'étoffe devra subir un traitement capital pour les propriétés finales : le blanchiment. Cette opération permet de rendre le tissu parfaitement hydrophile et blanc. Elle est conduite en présence, le plus généralement, d'agents oxydants (peroxyde d'hydrogène ou chlorite de soude) et d'agents de surface dont les objectifs sont multiples : favoriser le mouillage, éliminer les salissures, maintenir en dispersion. Selon le procédé employé (à la continue ou par épuisement), les contraintes liées au pouvoir moussant seront différentes.

Les formulations permettant de répondre de manière optimale à ces critères variés sont élaborées à partir de tensioactifs anioniques et non ioniques spécialement sélectionnés à cet effet.

Teinture

Selon la nature des colorants utilisés, toute une série d'auxiliaires de teinture

sont à la disposition du teinturier afin d'obtenir une teinture aussi parfaite que possible.

Les agents de surface mouillants accélèrent la pénétration du bain de teinture dans la fibre. La mousse étant à presser, les non ioniques sont préférés pour cette application.

Les tensioactifs dispersants (par exemple condensats d'acide naphthalène-sulfonique) sont nécessaires lors de l'application de pigments solubles dans l'eau.

Les égalisants permettent d'obtenir une teinte homogène. Une fois la teinture terminée, on procède généralement à un savonnage dont le but est d'éliminer le colorant mal fixé et d'obtenir un tissu parfaitement teint. On emploie alors des tensioactifs qui doivent avoir de bonnes propriétés séquestrantes, dispersantes, détergentes et mouillantes. Ce sont le plus souvent des mélanges d'anioniques et de non ioniques.

Apprêts

Afin de conférer à l'étoffe les propriétés recherchées en vue de l'usage final, on peut lui faire subir toute une série d'apprêts mécaniques ou chimiques. Ces derniers consistent en un dépôt de produits sur le support textile afin de lui apporter des propriétés particulières, parmi lesquelles certaines ne peuvent être obtenues que par l'emploi d'agents de surface spécifiques.

Adoucissage

Les adoucissants confèrent aux tissus un toucher plus agréable. Selon la nature de support et l'effet recherché, la composition des produits utilisés varie.

Les tensioactifs les plus couramment utilisés sont les cationiques (dérivés d'ammoniums quaternaires). Les émulsions non ioniques de corps gras sont également très répandues. Les amphotères, très rarement utilisés dans l'industrie textile, trouvent ici leur créneau.

Hydrofugation. Oléofugation

Ces effets sont obtenus grâce à des tensioactifs très spécifiques qui possèdent une tension superficielle très faible. Ce sont des molécules basées sur des dérivés perfluorés.

L'éventail des applications des tensioactifs dans l'industrie textile est très large et balaye toute la chaîne. La

répartition par classe d'agents de surface est évaluée à 50 % pour les anioniques, 40 % pour les non ioniques, 9 % pour les cationiques, 1 % pour les amphotères.

Les agents de surface dans l'industrie du cuir

Les tensioactifs sont également des auxiliaires essentiels pour la transformation de la peau en cuir.

La consommation d'agents de surface pour cette industrie dans les pays occidentaux (États-Unis, Japon, Europe de l'Ouest) est estimée à environ 75 000 tonnes/an.

A chaque stade du processus de transformation de la peau en cuir, on trouve des tensioactifs.

Travail de rivière

Le premier traitement effectué en tannerie est la trempe (ou reverdissage) qui a pour but de faire reprendre à la peau l'eau qu'elle a perdue lors de la conservation. Afin d'accélérer et d'améliorer cette réhydratation, on emploie des tensioactifs qui exercent un effet mouillant et dégraissant (anioniques et non ioniques).

Le dégraissage des peaux est effectué par des solutions d'agents de surface aux propriétés détergentes marquées : combinaison d'anioniques et de non ioniques.

Tannage

Cette opération capitale qui consiste à traiter la peau en tripe par des tanins pour la transformer en cuir est très souvent précédée d'un stade intermédiaire qui n'est ni du travail de rivière, ni du tannage : le picklage qui, par acidification et déshydratation de la peau, permet soit sa conservation, soit sa préparation pour le tannage au chrome qui est le plus répandu.

Lors de cette opération de picklage, l'addition de tensioactifs anioniques (dérivés d'acide alcanesulfonique) résulte en la formation d'un film protecteur sur les fibres de cuir, ce qui apporte un effet lubrifiant pour les peaux.

Corroyage. Finissage

On désigne sous ce terme les opérations réalisées en vue de conférer au cuir

les propriétés nécessaires aux utilisations pour lesquelles on le destine. On transforme ainsi le cuir en cuir fini.

La teinture du cuir nécessite l'utilisation d'agents auxiliaires pour le mordantage (cationiques surtout), pour l'unisson (essentiellement des anioniques) et pour la fixation des colorants.

La nourriture du cuir a pour but de conférer de la souplesse et une certaine imperméabilité au cuir. Elle consiste à lui faire absorber des quantités variables de matières grasses. Pour favoriser la pénétration de ces matières grasses, on réalise des émulsions. Les produits les plus couramment utilisés

sont des anioniques : huiles sulfatées, sulfonées et sulfitées. Certains non ioniques (esters de pentaérythritol) et cationiques (sels d'amine tertiaire, dérivés d'imidazolines) sont aussi employés pour certaines applications spécifiques. La nourriture du cuir est l'opération qui nécessite le plus de tensioactifs.

Le finissage proprement dit consiste à donner au cuir un aspect de surface et des propriétés correspondant à l'utilisation prévue. Pour atteindre cet objectif, on utilise des dispersions de pigments dans des solutions ou émulsions de liants. Ces dispersions et émulsions sont obtenues par

addition d'agents de surface anioniques et non ioniques.

La palette des tensioactifs offerte à l'industrie textile et du cuir est aujourd'hui très vaste. Si l'apparition de nouvelles molécules sur le marché devient de plus en plus difficile, il n'en reste pas moins que le formulateur a à sa disposition une variété de produits dont les possibilités de combinaisons innombrables lui laissent encore prévoir de nouvelles applications inconnues à ce jour. Les connaissances d'ordre toxicologique et environnemental prendront sans doute une part sans cesse croissante dans ces développements.

La Caisse régionale d'assurance maladie du Centre

recrute pour son service de prévention des risques professionnels

1 ingénieur conseil

Conditions requises :

- Etre titulaire d'un diplôme d'ingénieur spécialité Chimie-toxicologie,
- justifier d'une activité professionnelle d'ingénieur d'au moins 5 ans,
- avoir une expérience de l'encadrement,
- avoir le sens de la communication,
- posséder le permis de conduire.

Le candidat retenu devra résider à Orléans.

Les candidatures accompagnées d'un curriculum-vitae et d'une copie des diplômes devront parvenir au service du personnel de la Caisse régionale d'assurance maladie, 30 boulevard Jean Jaurès, 45033 Orléans Cedex 1, avant le 31 mai 1996, dernier délai.

Agents de surface et formulations phytosanitaires

Line Fiquet* ingénieur, directrice des laboratoires Witco

Surfactants and agrochemical formulations

In agrochemicals, surfactants are used as auxiliaries for the formulation and also application of pesticides. Their main interest is related to their emulsifying, dispersing and wetting properties.

A review of the various commercial presentations of agrochemical formulations is given, with comments on their advantages and disadvantages for the end-user, and also some indication of the role of surfactants in these formulations.

The pressure of economic, legal, and environmental aspects is emphasized through various technical and market data, pointing out the trends in agrochemical formulations.

Agent de surface, tensioactif, formulation, phytosanitaire.

Surfactant, formulation, agrochemicals.

Les premiers traitements chimiques utilisés par l'homme pour protéger son environnement et ses récoltes remontent à 1843 avec l'emploi du soufre utilisé en poudre.

Depuis cette époque, des molécules biologiquement actives sur les nuisances apportées par les insectes, champignons, mauvaises herbes ont été développées par la recherche des grands groupes chimiques.

Dès l'apparition de la première molécule pesticide d'importance en 1940, le DDT, s'est posé le problème de sa présentation commerciale et de son mode de diffusion pour une manipulation aisée et une meilleure efficacité. Nombre de substances actives pesticides sont insolubles dans l'eau et l'utilisation d'une grande quantité de solvants pour les disperser entraîne, d'une part, un problème de confort et de santé de l'utilisateur, d'autre part un problème de coût.

Là interviennent donc les agents de

surface, plus couramment appelés tensioactifs, dont les propriétés spécifiques de mouillants, émulsifiants et dispersants sont particulièrement recherchées pour rendre les pesticides facilement utilisables et efficaces à faibles doses. Les doses classiques d'emploi des formulations phytosanitaires vont actuellement de quelques grammes à l'hectare à quelques kilogrammes selon la concentration et l'efficacité de la substance active [5]. La dispersion du produit de traitement et sa pulvérisation en fines gouttelettes au moment de l'emploi permettent à la substance active de se répartir sur les plantes ou sur la cuticule des insectes, d'où l'importance des auxiliaires comme les agents de surface.

Les agents de surface représentaient en Europe de l'Ouest, en 1993, un marché d'environ 77 millions de dollars, pour un volume de l'ordre de 38 000 t. Au niveau mondial, le marché est évalué à environ 130 000 t. Ces chiffres sont faibles comparés à la consommation totale de tensioactifs toutes applications, mais ils se situent sur un créneau de spécialité [5, 14].

Modes d'action des tensioactifs utiles dans les formulations phytosanitaires

De par leur structure, tête polaire ayant de l'affinité pour les phases aqueuses et longue chaîne hydrocarbonnée, de caractère hydrophobe, ayant de l'affinité pour les phases huileuses, les agents de surface présentent une *action émulsifiante*.

Quand un agent de surface se trouve en présence de 2 phases non miscibles comme l'eau et l'huile, il tend à se rassembler à l'interface entre les deux liquides, les têtes polaires se regroupant vers l'eau et les chaînes hydrophobes dans l'huile et, selon la nature de l'agent de surface et les caractéristiques et proportions des 2 phases, eau et huile, il peut réduire suffisamment la tension interfaciale eau/huile pour, avec l'énergie apportée par une agitation du milieu, entraîner la formation de gouttelettes d'une des phases dans l'autre [1]. L'émulsion obtenue comprend donc une phase continue et la phase dispersée constituée des fines gouttelettes stabilisées. Les mécanismes qui régissent la stabilisation des gouttelettes et évitent

* Witco, rue de Gravetel,
76320 Saint-Pierre-les-Elbeuf.
Tél. : 35.81.47.35.
Fax : 35.78.88.41.

leur coalescence sont essentiellement de deux types : répulsion stérique et répulsion électrostatique (figure 1).

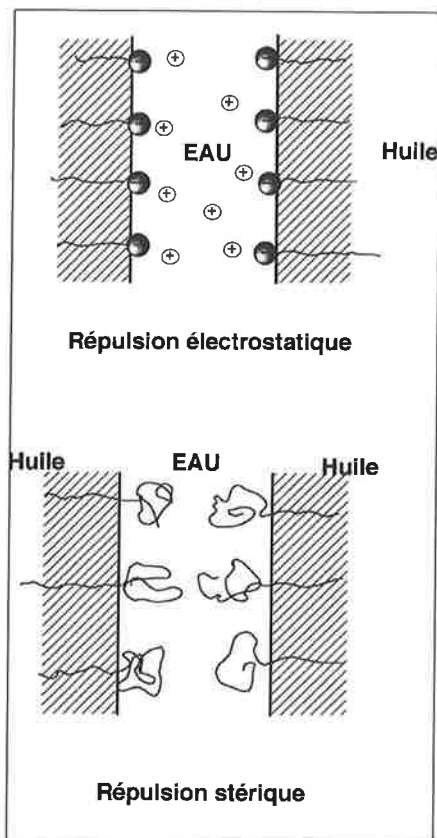


Figure 1 - Mécanismes de stabilisation des gouttelettes dans une émulsion.

De nombreux pesticides sont insolubles dans l'eau et, étant préalablement solubilisés dans un solvant organique, ils pourront être émulsionnés dans l'eau au moment de l'application par un choix approprié de tensioactifs.

Parmi les critères de choix, figure le HLB, ou balance hydrophile-lipophile, nombre conventionnel sans unité qui classe les tensioactifs en fonction de l'importance de leurs chaînes et groupes polaires hydrophiles et de leurs groupes ou chaînes lipophiles. Les tensioactifs les plus hydrophiles ont les HLB les plus élevés sur une gamme courante allant de 1 à 20 : 1 est le HLB de l'acide oléique, 20 celui d'un produit très hydrophile comme l'alkyléthersulfate de sodium qui est la base moussante et lavante des shampoings.

La mise en émulsion d'un liquide huileux nécessite l'utilisation de tensioactifs de HLB donné, fixe et caractéristique de chaque huile. Le choix du tensioactif (ou des mélanges de tensioactifs) qui permettra d'émulsionner l'huile sera donc déterminé par ce HLB requis.

L'autre critère à prendre en compte est la structure de l'agent de surface. Il peut être ionique, avec une tête polaire, soit anionique comprenant un groupement sulfate, phosphate ou carboxylate, soit cationique comprenant un groupement ammonium quaternaire. Quand la tête polaire est non ionique, elle est constituée de motifs éther résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène sur un groupement hydroxyle ou carboxylique. La chaîne hydrophobe peut, quelle que soit la partie polaire, être un radical alkyl linéaire ou branché avec un nombre de carbones allant classiquement de C₈ à C₁₈. Les alkylaromatiques représentent l'autre grande catégorie de chaîne hydrophobe historiquement connue, en particulier les alkylphénols avec des chaînes carbonées sur le noyau de C₈ à C₁₂.

Les émulsifiants de choix pour le domaine phytosanitaire sont essentiellement, en anioniques, le dodécylbenzène sulfonate de calcium, produit phare de ces dernières années, le contre-ion calcium permettant d'obtenir une très bonne solubilité dans les huiles ; les alkylarylsulfonates d'amines, les phosphates esters d'alcools gras éthoxylés ou d'alkylphénols éthoxylés (figure 2).

En non ioniques, les plus usités sont les alkylphénols éthoxylés et alcools gras éthoxylés (figure 3). Les non ioniques du type huiles de ricin et les acides gras éthoxylés figurent aussi parmi les bons émulseurs.

Une catégorie intéressante est celle des bloc-polymères et polymères séquencés. Cette appellation couvre une gamme de composés de poids moléculaire allant de 2 000 à plus de 5 000, constitués de chaînons hydrophiles de molécules d'oxyde d'éthylène condensées et de chaînons lipophiles de molécules d'oxyde de propylène condensées, sur un initiateur à fonction hydroxyle simple ou multiple de petit poids moléculaire. Ces non ioniques particuliers agissent comme des agents couplants, du fait

de leurs longues chaînes polaire et apolaire (figure 4).

Pour obtenir toutes les caractéristiques souhaitées d'une émulsion, il faut généralement formuler des mélanges d'un tensioactif lipophile comme le dodécylbenzènesulfonate de calcium, et d'un ou plusieurs non ioniques, pour développer des effets de synergie. Ces effets s'expliquent en particulier par la stabilisation de l'interface eau-huile grâce à la répartition de molécules encombrées stériquement et de molécules à tête polaire ionique [2] (figure 5).

En dehors de son action émulsifiante, le tensioactif peut être un agent dispersant. Pour disperser une particule solide dans un milieu, par exemple l'eau, il faut vaincre des forces de plusieurs natures : la force gravimétrique qui entraîne les particules lourdes vers le fond du récipient et les forces d'attraction entre particules (van der Waals, stérique, électrostatique).

Dans ce domaine, les agents de surface agissent, d'une part, en assurant un enrobage de la particule par l'adhé-

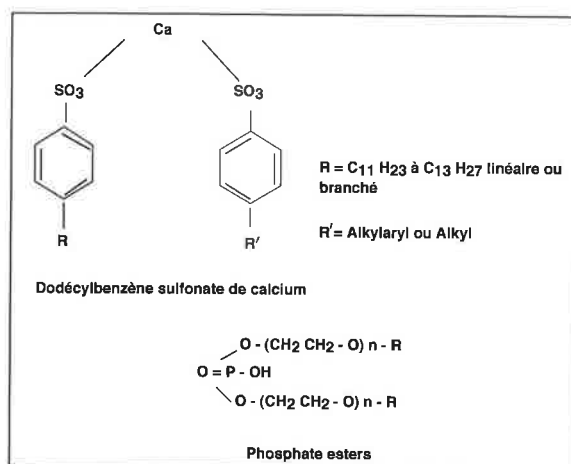


Figure 2 - Émulsifiants anioniques pour phytosanitaires.

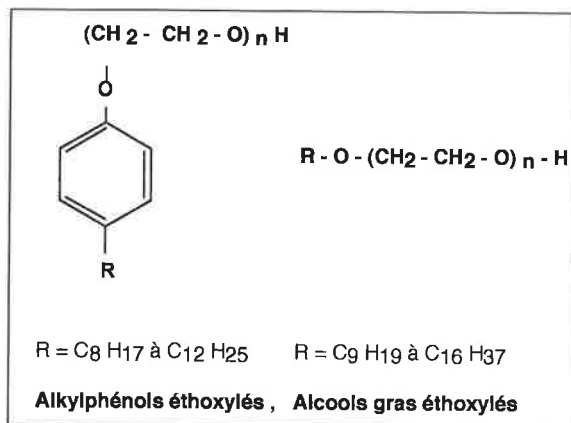


Figure 3 - Émulsifiants non ioniques pour phytosanitaires.

sion de leurs chaînes lipophiles ayant une affinité pour la surface de la particule, modifiant ainsi les forces d'attraction stérique et de van der Waals, d'autre part en assurant une répulsion électrostatique [1-4].

Les agents de surface dispersants de choix sont donc des anioniques, qui permettent par dissociation de charger la particule négativement, et des non ioniques à longue chaîne ou des non ioniques polymères, ou des polymères à caractère tensioactif. En général, le choix se porte sur des produits à chaînes hydrophobes présentant une structure non ordonnée, l'enroulement mobile des chaînes assurant une bonne couverture de la particule.

Les dispersants les plus utilisés dans le domaine sont les alkylnaphtalène sulfonates de sodium, les lignosulfonates de sodium et les phosphate esters (figure 6). Ces tensioactifs sont en général peu moussants, ce qui est favorable dans le cas où la dispersion des particules s'accompagne d'un broyage.

Enfin, une autre propriété importante des tensioactifs pour le domaine phytosanitaire est l'action de mouillage. Les mouillants sont nécessaires quelle que soit la présentation pour assurer une bonne pénétration sur les surfaces à traiter, sol ou plantes, ou insectes ; en particulier, ils aident à la pénétration des substances actives dans les cuticules des insectes pour les insecticides, et dans les cuticules des feuilles ou les racines des plantes pour les herbicides. Ces cuticules sont en effet des structures constituées comme une peau et enduites de substances paraffiniques qui les rendent imperméables à l'eau (figure 7).

La goutte de pluie qui tombe sur une feuille reste sous sa forme hémisphérique, sans s'étaler. Une goutte de solution d'un tensioactif mouillant posée sur la même feuille va s'étaler et occuper une surface plus importante, le liquide formant avec la feuille un angle de contact réduit, grâce aux propriétés d'abaisseur de tension superficielle du tensioactif. Cet étalement va aider à la pénétration de la substance active.

Dans les formulations contenant des particules solides et préparées par broyage, les non ioniques mouillants, par exemple des alcools gras éthoxylés, sont également utilisés pour réguler la viscosité du milieu (ils évitent la formation de

gels en mouillant les petites particules) et assurer la désaération du milieu après broyage.

Enfin, au moment de l'emploi, les mouillants sont nécessaires pour les formes solides ou suspensions de solides broyés pour assurer le mouillage par l'eau de dilution et aider à la dispersion.

Grâce à leurs propriétés particulières, les agents de surface sont donc présents dans tous les types de présentations commerciales du domaine phytosanitaire.

Que peut-on exiger d'une formulation phytosanitaire ? [4, 5]

On demande à un pesticide d'être d'abord efficace biologiquement, l'effet devant être ciblé sur l'objet du traitement. Sa formulation commerciale doit être stable au stockage, sur une période moyenne de 2 ans, dans des conditions climatiques extrêmes de température. Elle doit pouvoir être facilement mise en œuvre : rapidité de dilution dans le réservoir de l'utilisateur, quelles que soient la dureté de l'eau de dilution utilisée et la température ambiante, sous faible agitation ou pas d'agitation (« spontanéité » de la dilution), stabilité sur 24 heures de la forme diluée dans l'eau pour permettre par exemple au fermier de réutiliser un fond de bac. La taille des gouttelettes obtenue lors de l'application est importante pour l'efficacité : pour les insectes volants, elle doit être de 10 à 50 microns, pour le feuillage de 40 à 100 microns et, pour le sol, de 250 à 500 microns.

Côté environnement, les pesticides formulés doivent présenter une innocuité suffisante vis-à-vis des mammifères, des organismes

du sol et de l'eau, ainsi qu'une faible phytotoxicité. Les emballages doivent être facilement éliminables sans traitement particulier et de taille aussi réduite que possible (la législation demande que les résidus dans les emballages ne dépassent pas 0,1% du poids du contenu).

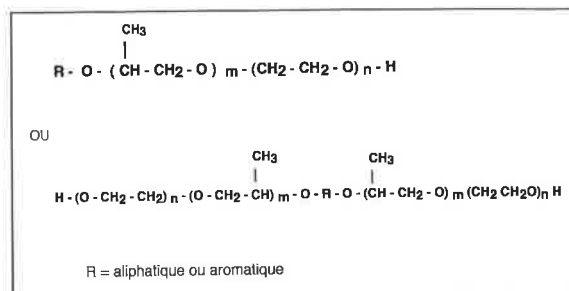


Figure 4 - Bloc-polymères, composés non ioniques agissant comme agents couplants.

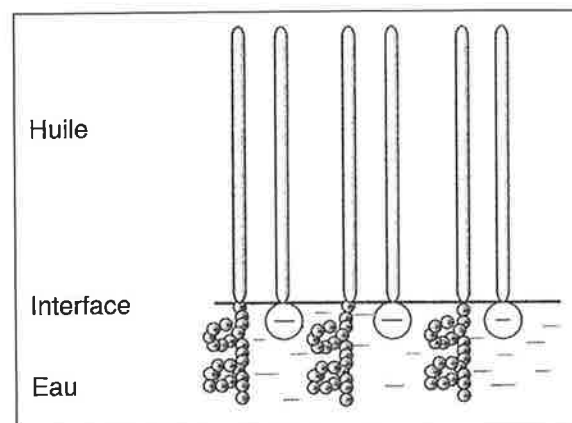


Figure 5 - Répartition de tensioactifs ioniques/non ioniques dans une émulsion.

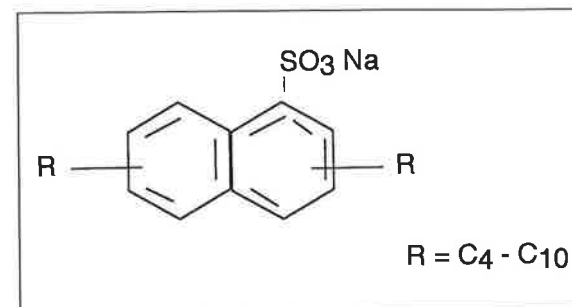


Figure 6 - Le naphthalène sulfonate, un dispersant utilisé en phytosanitaires.

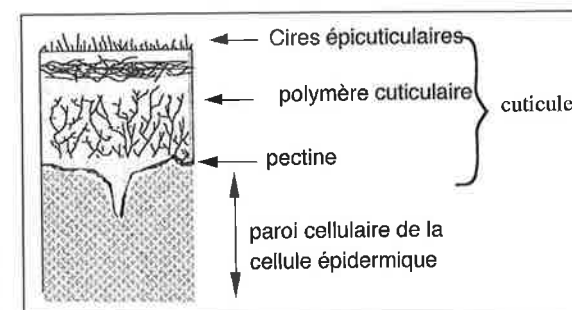


Figure 7 - La cuticule des feuilles.

Ces exigences expliquent la variété des présentations commerciales et leur évolution actuelle.

Le choix de la présentation est lié à différents facteurs : la physico-chimie de la molécule pesticide (en particulier son point de fusion, sa résistance à l'hydrolyse, aux variations de pH, et à la chaleur), l'objet du traitement (air, sol, plantes), le mode de transport et les conditions de stockage ; le mode d'application (pulvérisation, aérosol).

Deux grandes catégories émergent du marché, les présentations sous forme solide et sèche et les présentations liquides.

Présentations solides

Les présentations solides sont réservées aux pesticides à point de fusion élevé, ou susceptibles d'être facilement adsorbés sur des supports inertes solides.

– **La poudre** : c'est la forme la plus ancienne. Le soufre par exemple peut être appliqué en état. Ceci ne permet de traiter que des surfaces limitées, entraîne une nuisance pour l'applicateur, et la consommation de grandes quantités de matière active par unité de surface.

– **Le granulé** : forme de poudre compactée, avec uniquement des adjuvants de procédé pour le compactage.

– **La poudre mouillable** [8] : la substance active est dans ce cas présentée sur un support inerte pulvérulent, par exemple de la silice. Un mouillant, agent de surface non ionique ou ionique, est ajouté à la poudre pour permettre une dispersion stable dans l'eau au moment de l'emploi pour la pulvérisation, et sa pénétration sur la surface à traiter. Il agit également comme anti-mottant. La formulation contient le pesticide, à taux allant de 20 à 70 %, et les tensioactifs à raison de 1 à 3 % de mouillant et de 1 à 4 % de dispersant, le solde étant le support inerte. La taille particulière moyenne est de l'ordre de 5 microns.

Cette présentation est peu coûteuse et a eu la faveur des fermiers pendant longtemps. Toutefois, elle présente un inconvénient majeur : sa manipulation à risques pour l'homme, risques dus à l'inhalation des poussières de la substance ; de plus, elle a une faible densité, nécessitant de ce fait des emballages plus volumineux et plus difficiles à détruire du fait de l'adhérence de la poudre aux parois des sacs.

– **Les granulés dispersibles** [8-9, 15] : cette nouvelle présentation (l'étoile montante) est une agglomération de particules, typiquement de 1 à 2 microns, en bâtonnets cylindriques de 1 à 2 mm, obtenus à partir d'une pâte concentrée de la substance active par extrusion, atomisation, séchage en lit fluidisé ou granulation sur plaque. La matière pesticide est en concentration supérieure à 75 %. La formulation contient généralement un support solide, bentonite par exemple, et des tensioactifs à raison de 1 à 3 % aidant à la dispersion des actifs dans la pâte avant séchage et utiles pour l'application. Ils facilitent la désintégration du bâtonnet en fines particules lors de la dilution des granulés dans l'eau, permettant la pulvérisation ; ils améliorent les propriétés de mouillage et de pénétration de la suspension obtenue dans l'eau, assurant l'efficacité biologique.

Les granulés dispersibles présentent l'avantage de la stabilité au stockage ; ils permettent la réduction de la taille des emballages et la facilité de leur destruction, le granulé n'adhérant pas à l'emballage ; ils sont aisés à manipuler, sans les inconvénients de poussières légères des poudres mouillables, et sans manipulation de solvants. Ils permettent d'utiliser des substances lyophilisées, ainsi les *Nématodes Steinernema*, pesticides naturels lancés par Byosis aux États-Unis [17]. Par contre, ils sont coûteux du fait des technologies sophistiquées nécessaires à leur production ; cette technique est réservée à des pesticides solides, mais certaines techniques comme l'extrusion permettent de mettre en œuvre des produits à point de fusion voisin de l'ambiante.

Les microcapsules [4]

La substance active avec les additifs nécessaires à son emploi (tensioactif mouillant et solubilisant en particulier) sont enrobés dans une capsule de polymère qui libérera les actifs au moment de la dispersion dans l'eau. Cette présentation permet de garantir de bonnes tenues au stockage et une manipulation aisée et très propre, l'utilisateur n'étant pas en contact direct avec le pesticide. Elle est intéressante pour les matières actives présentant une certaine volatilité, et permet de régler des problèmes de compatibilité avec d'autres formulations. Elle est de faible toxicité et la distribu-

tion de l'actif peut être progressive. Toutefois, la technique de préparation des microcapsules est délicate, nécessitant le plus souvent une copolymérisation d'un monomère soluble dans l'eau et d'un monomère soluble dans l'huile. L'épaisseur et la taille de la capsule influencent la phytotoxicité et l'efficacité. Des tensioactifs spécifiques de la polymérisation sont nécessaires à la mise en œuvre et la technologie est délicate. c'est donc une présentation coûteuse.

Présentations liquides

Les présentations liquides concernent les matières actives liquides, ou solides solubilisées dans un solvant organique ou dans l'eau.

– **Les solutions** [5] : si la matière active est soluble et stable dans l'eau, elle est vendue en solution aqueuse, généralement additionnée d'un cosolvant polaire comme un glycol pour assurer sa tenue au froid, avec des adjuvants appropriés pour assurer le mouillage et l'efficacité biologique. Les adjuvants classiques sont les alkylphénols éthoxylés et les amines à longue chaîne carbonée éthoxylées. Cette présentation est techniquement peu coûteuse à réaliser, mais la concentration en matière active est plutôt faible. L'exemple connu d'une solution commerciale est l'herbicide Round Up de Monsanto.

– **Le concentré émulsionnable** [5, 7-8] : c'est la forme la plus courante et encore la plus usitée sur le marché actuel. Le concentrat émulsionnable comprend la matière active diluée dans son meilleur solvant (historiquement solvant aromatique) et les agents de surface en milieu solvant également. D'autres additifs peuvent être nécessaires : colorants, agents de rhéologie... Ce concentrat émulsionnable est un liquide homogène limpide qui, par dilution de 1 à 3 % en volume dans l'eau, donne sous très faible agitation une émulsion stable à taille particulière de l'ordre de quelques dixièmes de micron. La formulation concentrée contient classiquement 250 g/L de pesticide et 50 g/L de tensioactif. Elle est utilisable pour les pesticides à forte densité.

Les solvants utilisés présentent, pour la plupart, un caractère d'inflammabilité et, pour certains, un niveau de toxicité non négligeable. Ce sont donc des

produits qui, bien que peu coûteux et faciles d'emploi pour l'utilisateur, devront évoluer pour satisfaire les exigences actuelles au niveau toxicité et pollution par les emballages.

– **La suspension concentrée** [3-5] : la matière active pesticide, insoluble dans le véhicule (l'eau, quelquefois une huile) et à point de fusion généralement supérieur à 50 °C, est broyée et dispersée dans une solution de tensioactifs dans le véhicule choisi. Les agents de surface sont choisis de façon à assurer une dispersion stable et homogène des particules de solide, un mouillage correct et une facilité de redispersion dans l'eau lors de l'emploi. Il faut pour les formes aqueuses, actuellement les plus courantes, ajouter à la formulation un antimousse, un glycol pour assurer la tenue à basse température et des agents de rhéologie. La concentration en pesticide est en moyenne de 500 à 600 g/L et, en agents de surface, de 10 g/L de mouillant et de 30 g/L de dispersant. La taille des particules après broyage est de l'ordre du micron, ce qui assure une efficacité biologique meilleure que celle des poudres mouillables par exemple. Le broyage est classiquement réalisé en phase humide.

Avec cette présentation, on évite les problèmes de poussières, et également de solvants à risques. Le coût est supérieur à celui des concentrats émulsionnables et les emballages restent un problème : volume et difficulté à les vider.

Les suspensions concentrées en phase huileuse sont de développement plus récent et correspondent à la génération des formulations dites « ultra low volume », permettant d'appliquer de très faibles doses à l'hectare (moins de 5 L/ha sur récolte et 50 L/ha pour les arbres).

L'arrivée sur le marché des suspensions concentrées date de 1970 et elles connaissent un développement important sur le marché européen.

– **L'émulsion concentrée** [4, 10] : la matière active, sous forme liquide, lipophile et stable à l'hydrolyse est mise en émulsion dans l'eau, à l'aide de tensioactifs qui assurent une bonne stabilité de l'émulsion concentrée au stockage, une spontanéité et une stabilité correcte de l'émulsion obtenue à la dilution d'emploi. Elle présente les mêmes facilités de manipulation que le concentrat émulsionnable, avec l'avantage majeur du

véhicule aqueux au lieu d'un solvant, assurant une bonne sécurité, pas de problème d'inflammabilité en particulier. La difficulté réside dans l'obtention de l'émulsion concentrée stable. Les formulations sont délicates à mettre au point et, pour obtenir la finesse souhaitée de l'émulsion, avec des tailles particulières de l'ordre de quelques dixièmes de micron, il faut apporter une énergie supplémentaire lors de la préparation par utilisation d'un disperser à haute vitesse ou d'un homogénéiseur, rendant ces présentations coûteuses.

Une composition typique est 400 à 600 g/L typiquement de pesticide, 50 à 100 g/L de tensioactifs, un glycol pour la tenue au froid, un agent pour régler la rhéologie.

Une des applications actuelles est la présentation des insecticides à faible toxicité de la famille des pyréthroïdes.

– **La microémulsion** [1, 3, 11] : la microémulsion est un système thermodynamiquement stable, contrairement aux autres présentations, donc très intéressant sur le plan de la stabilité au stockage. Cette microémulsion est un liquide transparent, optiquement clair lorsqu'on le regarde à travers des filtres croisés polarisés, formé de micelles gonflées d'une taille inférieure au dixième de micron, et susceptible de donner par dilution dans l'eau des émulsions ou microémulsions de bonne stabilité.

Pour préparer une microémulsion, la partie délicate est le choix des tensioactifs, mais aussi du composé appelé le cotensioactif, qui est généralement un alcool de longueur de chaîne moyenne (C₄ à C₈). Un nombre important d'expérimentations est nécessaire pour trouver la zone de microémulsion dans un système ternaire comprenant le pesticide, liquide ou solvanté, l'eau, et le système tensioactif /cotensioactif. Cette opération de repérage de la zone de microémulsion consiste à tracer le diagramme de phases de ce système ternaire, en examinant l'état physique des mélanges en divers points du diagramme, immiscibilité, émulsion, isotropie... (figure 8).

Un des problèmes du diagramme de phases est

qu'il évolue avec la température et donc, pour obtenir la microémulsion sur l'ensemble du domaine des températures possibles de stockage, le formulateur devra étudier de nombreuses possibilités de mélanges de tensioactifs.

Les microémulsions sont intéressantes pour les formules à faible toxicité ; elles sont non inflammables, d'emploi très aisé car peu visqueuses ; les emballages peuvent être facilement vidés. Il est généralement admis que, du fait de la petite taille particulière des gouttelettes, elles présentent une meilleure bioefficacité. Un de leur désavantage est leur coût assez élevé, bien qu'il n'y ait pour les préparer besoin d'aucune énergie, et donc une agitation ordinaire suffit : il faut en général 150 à 200 g/L de tensioactif pour obtenir une microémulsion contenant typiquement 400 g/L de pesticide.

– **Les suspo-émulsions** [4] : ce sont des formules hybrides entre les suspensions concentrées et les émulsions concentrées. L'objectif est d'introduire deux matières actives en un seul produit, réduisant le nombre de traitements, donc le coût pour le fermier. Elles sont triphasiques, avec une phase dispersée solide, une phase continue aqueuse et une phase dispersée liquide huileuse. Techniquement, elles sont difficiles à réaliser du fait des interactions possibles entre les 3 phases et des échanges et recristallisations des actifs d'une phase dans l'autre. De ce fait, elles peuvent rarement être préparées par simple mélange d'une émulsion concentrée et d'une suspension concentrée, ce mélange entraînant une déstabilisation du système. Il existe plusieurs voies pour les préparer, selon les matières actives. On peut, par exemple, broyer la matière active solide dans l'émulsion de l'autre pesticide en rééquilibrant le

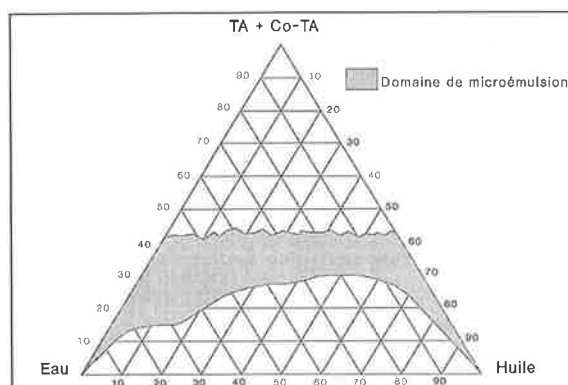


Figure 8 - Diagramme de phases d'une microémulsion de pyréthroïdes.

mélange tensioactif. Il est en général nécessaire, en dehors de dispersants et mouillants classiques, d'utiliser des agents couplants et des agents de surface très hydrophiles. Les polymères à caractère tensioactif sont intéressants pour ces cas difficiles. La formulation comporte, là aussi, le glycol antigel et des agents de réglage de la rhéologie.

En dehors de la diminution du nombre de traitements, elles présentent les mêmes caractéristiques de sécurité d'emploi que les suspensions concentrées et permettent de réduire les emballages.

Adjuvants

Enfin, il reste une catégorie commerciale dans le domaine phytosanitaire d'importance croissante, les adjuvants [6, 12-13].

Le terme adjuvant concerne les produits qui sont ajoutés par l'utilisateur au moment de l'emploi, en suivant les recommandations propres à chaque substance active. Ils sont surtout utilisés pour les herbicides systémiques et également pour les fongicides. L'objet de ces adjuvants est de permettre de réduire les doses d'utilisation, donc le coût, et d'améliorer l'efficacité biologique de la substance active par copénétration avec l'actif, augmentation de la solubilisation du pesticide, modification de la pénétration cuticulaire et rétention de l'humidité après dépôt du produit sur la cuticule.

Les coûts de recherche pour la mise au point de nouvelles molécules, et le coût et la difficulté de faire homologuer de nouvelles structures, conduisent à potentialiser au mieux les molécules efficaces existantes [17].

L'emploi des agents de surface comme adjuvants est donc en croissance. Pour cette application, leur caractéristique de mouillant est ce qui a prévalu jusqu'à présent, mais on recherche aussi des effets complémentaires amenés par des structures tensioactives équilibrées en longues chaînes hydrophiles et lipophiles, susceptibles plus particulièrement de pénétrer la cuticule. Ces structures peuvent être utilisées seules, ou couplées avec des huiles minérales ou préférentiellement végétales.

Un exemple commercial est l'emploi d'amines à longue chaîne éthoxylées comme adjuvant de l'herbicide Round Up pour améliorer sa bioefficacité. Une

autre catégorie intéressante est la famille des tensioactifs à squelette siliconé.

Parmi les adjuvants, on trouve aussi des agents de compatibilité, qui permettent d'appliquer en même temps un engrais et un herbicide systémique par exemple, en assurant au moment de la mise en œuvre des 2 formules dans un même réservoir de traitement un liquide sinon homogène, du moins ne se séparant pas rapidement en plusieurs phases. Pour cette application, des structures hydrophiles, comme les sels d'amine de phosphate esters d'alcools ou d'alkylphénols éthoxylés, ou les oxydes d'amine par exemple, donnent de bons résultats.

Évolution actuelle du marché des produits phytosanitaires

Ces dernières années ont vu les préoccupations de santé et d'environnement s'accroître notablement, entraînant dans le domaine phytosanitaire, comme dans d'autres, de profonds changements.

La comparaison de la répartition des ventes selon la présentation commerciale en Europe, entre 1988 et 1993, montre l'émergence des formes solides compactes à haute teneur en actif, et des formulations aqueuses (*figures 9a et 9b*). En particulier, les suspensions concentrées et les granulés dispersibles augmentent en volume au détriment des concentrats émulsionnables et des poudres mouillables [14].

Cette évolution est plus sensible en Europe que dans d'autres régions. Si on regarde les ventes mondiales 1994 de différentes présentations, on constate une nette domination des concentrats émulsionnables par rapport aux autres formes, supérieure à ce qu'elle est en Europe de l'Ouest [15] (*figure 10*).

Cette tendance confirme que les formulations du futur seront celles qui contiendront une substance active efficace à faible dose sur l'objet du traitement, seront moins phytotoxiques, moins toxiques et moins irritantes pour l'homme, moins polluantes pour les sols et l'eau - et leurs organismes tels que vers, bactéries, poissons, daphnies ; les emballages seront réduits, faciles à éliminer par les voies habituelles des déchets ménagers, eau ou incinération ; le coût global du traitement restera un autre paramètre important.

Dans cette optique, le développement des formulations utilisables à très petite dose de pesticide (les ultra low volume) est significatif. Une famille récente d'herbicides, les sulfonilurées, peut être appliquée à des doses de l'ordre de 20 grammes par hectare en restant efficace. Les générations précédentes pour le blé ou le maïs étaient appliquées à doses de l'ordre du kilogramme [16].

Beaucoup de travaux sont faits également pour développer des concentrats émulsionnables, des émulsions concentrées et des suspensions en milieu huile végétale ou ester méthylique d'acides gras, ces substrats naturels ayant fait de longue date la preuve de leur innocuité ; il est à noter d'ailleurs que les huiles végétales, et plus encore les esters méthyliques, ont des propriétés adjuvantes par modification des cires cuticulaires des feuilles lors de l'emploi des herbicides. Ils améliorent donc la bioefficacité [12]. Par contre, leur pouvoir solvant vis-à-vis des pesticides est généralement inférieur à celui des solvants classiques, et les présenter en émulsion demande également au formateur de revoir totalement les systèmes tensioactifs existants.

Dans le domaine des agents de surface, les recherches visent à utiliser des structures biodégradables, et présentant un caractère d'innocuité connu par leurs usages dans d'autres domaines, comme les dérivés de corps gras végétaux ou de sucre, ou les émulseurs alimentaires. Le remplacement des alkylphénols par les alcools gras éthoxylés ou les huiles de ricin éthoxylées est un exemple de cette évolution.

Conclusion

La formulation phytosanitaire s'est développée de façon empirique au cours des quarante dernières années. Les solutions trouvées pour résoudre les problèmes posés par la diversité des matières actives, des types de formulation et des cibles visées ont conduit à l'utilisation dans ce domaine d'une très large palette d'agents de surface utilisés.

On assiste actuellement à une évolution profonde dans ce secteur. L'influence des tensioactifs sur l'activité biologique des matières actives et sur l'écotoxicité est maintenant reconnue et les agrochimistes souhaitent maîtriser

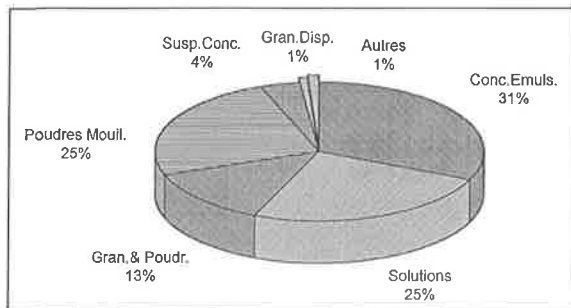


Figure 9 a - Volume des ventes de pesticides, par formulation, en Europe de l'Ouest en 1988.

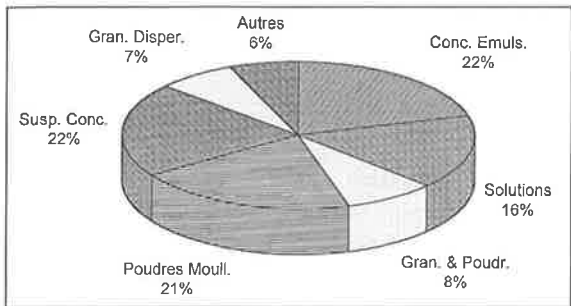


Figure 9 b - Volume des ventes de pesticides, par formulation, en Europe de l'Ouest en 1993.

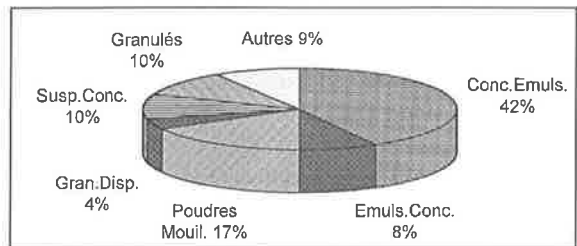


Figure 10 - Volume des ventes mondiales de pesticides, par formulation, en 1994.

tous les produits présents dans leurs formulations.

Ainsi, le formulateur doit composer avec des facteurs de plus en plus nombreux et satisfaire à différents impératifs comme les critères de présentation, par exemple la stabilité physico-

chimique, les conditions d'application et la facilité de mise en œuvre. Il doit tenir compte également de l'impact de la structure du tensioactif sur le comportement de la formulation en matière d'environnement, entre autres inflammabilité toxicologie, écotoxicologie, biodégradabilité. Enfin, il doit aussi intégrer dans ses études les contraintes législatives et surtout le coût final du traitement.

Le secteur phytosanitaire évolue donc d'un domaine empirique vers une approche plus scientifique, tournée vers la compréhension des phénomènes mis en jeu et dans laquelle il est tenu compte des exigences de tous les acteurs impliqués, du biologiste et chimiste qui développent la molécule, au fermier qui l'emploie et au consommateur qui ne souhaite plus retrouver les composés dans l'environnement une fois leur rôle rempli.

Références

[1] Taupin C., Mécanisme de la stabilité des émulsions et micro-émulsions, *Galenica*, **1983**, 5, p. 303-307.
 [2] Lomax E., Making the best use of surfactant interactions, *Speciality Chemicals*, July/August **1993**, p. 223-224.
 [3] Tadros T., Considérations sur les aspects actuels des émulsions et dispersions, *Inf.*

Chim., **1988**, 294, p. 291-304.

[4] Tadros T., Dispersions and dispersible systems, ACS Symposium, **1995**, 8th International Congress of Pesticide Chemistry, p. 76-86.
 [5] Mulqueen P.J., Surfactants for agrochemical formulation, *B. Soc. Chem.*, **1990**, 77, p. 276-302.
 [6] Coret J., Chamel A., Surfactants et pénétration cuticulaire des herbicides, *Phytoma*, **1994**, 464, p. 15-18.
 [7] Becher D.Z., Applications in agriculture, *Encyclopaedia of Emulsion Technology*, **1985**, 2, p. 239-320.
 [8] Karsa D.R., Surfactants in agrochemical formulations, *Crit. Rep. Appl. Chem.*, **1990**, 30, p. 7-33.
 [9] Robson J., New approaches to agro-chemical formulation, *Speciality Chemicals*, June **1994**, p. 204-205.
 [10] Chasin D.G., Pesticide concentrated emulsion formulations, *ASTM STP 943*, **1987**, 6, p. 32-34.
 [11] Rebmann V., Fiquet L., Pyrethroid microemulsions, *ASTM STP 1183*, **1993**, 13, p. 30-44.
 [12] Gauvrit C., Les huiles en phytosanitaire : le cas des herbicides, *Phytoma*, **1994**, 458, p. 37-42.
 [13] Zabkiewicz J.A., Coupland D., Ede F., Effect of surfactants on droplet spreading and drying rates in relation to foliar uptake, *ACS, Pesticide formulation*, **1988**, p. 76-89.
 [14] Hochberg and Company Inc., Additives for pesticide formulations, *Enigma Marketing Research*, **1995**, p. 8-39.
 [15] Smith A., The ultimate solution, *Agrow*, **1995**, 230, p. 24.
 [16] Laperrousaz P., La course aux nouveaux pesticides respectueux de l'environnement, *L'Usine Nouvelle*, **1993**, 2404, p. 53-54.
 [17] My J., Les orientations de la recherche de l'industrie phytosanitaire, *Phytoma*, **1993**, 452, p. 46-48.

Tendances dans les détergents et les produits d'hygiène corporelle

Catherine Le Hen Ferrenbach* *directeur laboratoires*, Bernd Brackmann** *directeur division Oleochemicals*, Paul Hövelmann** *vice président division Oleochemicals*

Recent trends in detergents and personal care products-chances for surfactants

The market for detergents and cosmetics is in a constant change, thus offering excellent opportunities for surfactants especially when not only the washing performance is increased but also the ecological aspects are improved.

Détergents, tensioactifs, produits d'hygiène, oléochimie, marché.

Detergents, surfactant, care products, oleochemicals, market.

L'objectif de cet article est de montrer l'influence du changement dans les habitudes du consommateur sur la formulation de produits de consommation et comment ces changements conduisent à des modifications dans les systèmes tensioactifs, les substances chimiques et les matières premières. En résumé, les perspectives sont particulièrement bonnes pour les tensioactifs basés sur l'oléochimie à compétition entre les différents systèmes tensioactifs. La disponibilité des produits oléochimiques, l'influence du prix des matières premières sont les raisons de cet optimisme et ces points seront détaillés.

Données générales

Relation entre évolutions sociologiques et probabilités pour certaines classes de tensioactifs sur la population et ses besoins.

La population

Il y a plus de 300 ans, le scientifique hollandais Antoni van Leeuwenhoek a fait une estimation fantastique. En 1679, il estimait que la planète ne serait pas capable de supporter plus de 13,4 milliards de personnes.

Aujourd'hui la population mondiale est de 5,7 milliards, avec une croissance dramatique depuis 150 ans. Conformément à la dernière estimation de la fondation pour la population de l'organisation des Nations Unis, la population mondiale aura une croissance de 86 millions de personnes par an. Si cette tendance s'avère exacte il y aura 7,1 à 7,8 milliards de personnes sur la terre en 2015.

Les estimations de la population pour l'année 2050 varie entre 7,7 et 12,5 milliards. Les conclusions de A. van Leeuwenhoek et les estimations des Nations Unis semblent s'accorder.

Il est important d'évaluer la croissance de la population par région. La plus forte croissance, bien sûr, est en Asie. Toutefois, si la croissance de la

population est indexée et si toutes les régions ont une valeur arbitraire de 100 pour l'année 1900, les résultats sont différents. Les régions de plus forte croissance sont l'Amérique latine et l'Afrique. L'indice de croissance dans les régions limitrophes du pacifique n'est pas aussi important que celui de l'Amérique du Nord.

La question est de savoir si toute la croissance de la population mondiale aura pour effet une consommation supérieure dans les détergents, les produits de nettoyage et les produits cosmétiques. Bien qu'il semble logique de croire qu'une croissance de 2 milliards de personnes sur la terre en 15 ans créerait de nouveaux consommateurs potentiels, les effets sur le marché de la détergence et des articles de toilette ne correspondra pas à la croissance de la population.

Il y a deux raisons pour cela. Aujourd'hui, seulement 14 % de la population dans les régions habitées ont une consommation significative de produits tensioactifs. Ces régions sont les pays industrialisés : les États-Unis, l'Europe de l'Ouest et le Japon.

Pour les autres régions, l'objectif principal est, pour la plupart, de remplir le bol de nourriture plutôt que de le nettoyer. Il est probable que la production agricole sera suffisante pour subvenir globalement aux besoins de la popu-

* Sidobre Sinnova, 185, bd de Fontainebleau, 77981 Saint Fargeau-Ponthierry Cedex. Tél. : (1) 60.65.21.80. Fax : (1) 60.65.21.05.

** Henkel KGaA, Henkelstrasse 67, D-40191 Düsseldorf, Allemagne. Tél. : +49 (211) 797 4712. Fax : +49 (211) 798 2469.

lation en expansion. Par exemple, les huiles et corps gras seront disponibles en quantités suffisantes. Par contre, il sera beaucoup plus difficile de produire assez des protéines. Le plus grand problème sera non pas la production, mais la distribution de ces produits. Le challenge sera de trouver des solutions logistiques pour fournir de la nourriture à une population croissante.

Production et consommation des huiles et corps gras

80 % de la production des huiles et des corps gras est utilisée pour la consommation humaine. Cette production a augmenté plus vite que la population mondiale dans les quarante dernières années.

En d'autres termes, la quantité disponible par habitant aura pratiquement doublé en l'an 2000.

Les changements dans les habitudes alimentaires ont créé une demande supplémentaire substantielle pour les huiles et les graisses. L'alimentation contient aujourd'hui plus de graisses qu'auparavant. Pour des raisons de santé, il y a une nette tendance vers les huiles végétales contenant une haute teneur en acide gras insaturé.

Si un changement dans les habitudes alimentaires des nations conduit à une plus faible consommation, l'impact sur le marché mondial des huiles et des graisses peut être substantiel. La consommation en huiles et graisses par an pour les Européens de l'Ouest est de 40 kg par an, alors que la consommation moyenne chinoise est de 8 kg. Une croissance de juste 1 kg par habitant en Chine, soit une cuillère pleine par jour en plus, aura pour conséquence une consommation supplémentaire en huile végétale d'un million de tonnes. Ceci a correspond à 1/8e de la production d'huile de palme dans un pays tel que la Malaisie.

Les données financières

Une autre influence majeure sur la consommation et les habitudes du consommateur est le pouvoir d'achat.

Le revenu par personne aux États-Unis est de 25 000 dollars, et de 17 000 dollars US pour l'Europe de l'Ouest. Ces revenus sont de multiples fois supérieurs à la plupart des pays du monde. Dans les îles du Pacifique, seul le Japon avec

34 000 dollars par habitant est parmi les pays à haut revenu. Seule la Suisse avec 36 000 dollars par tête dépasse le Japon.

Temps de loisirs

Le marché est influencé par des changements de conditions de travail. L'augmentation de la disponibilité et du temps des loisirs ont une forte influence sur les habitudes d'hygiène et la consommation des cosmétiques et des articles de toilette.

Particulièrement, dans les pays industriels, les employés ont plus de temps libre, en raison des congés payés. En 1994, les États-Unis avaient 23 jours de vacances, le Japon 25, l'Allemagne 39 jours et, l'Italie, avec 42 jours, a le plus haut score. En bas du classement de l'Europe de l'Ouest se trouvait la Norvège, avec néanmoins 29 jours de vacances.

Ce temps libre est employé pour les voyages, faire du sport, des hobbies, des jeux et des activités en plein air, des loisirs pour lesquels les goûts personnels sont requis. Une industrie entière se focalise sur les soins personnels et sur les besoins de propreté.

Détergents

Historique

À l'origine, et jusqu'au 16e siècle, les matières utilisées pour le lavage étaient naturelles telles les cendres, etc. À ce moment, le savon a connu une importance croissante ; c'est seulement en 1907 que le premier détergent universel est devenu le précurseur de nouvelles classes d'agents de surface qui se sont ensuite développés.

Au début, le tensioactif de base fut le savon, mais déjà, en 1932, le premier détergent ménager qui n'était pas du savon, basé sur le sulfate d'alcool gras, fit son apparition sur le marché. Cette classe de détergents joue encore un rôle majeur et est un constituant important de la formulation des détergents modernes.

Europe de l'Ouest

En 1994, 6,5 millions de tonnes de détergents et de produits de nettoyage ont été fabriqués et vendus. Ces produits contenaient 1,1 million de tonnes de tensioactifs.

Plus de la moitié des produits étaient des détergents contenant 47 % de tensioactifs.

Si l'on mélangeait tous les détergents disponibles en Europe, il en résulterait une formule moyenne d'un détergent européen. L'analyse de cette formule montrerait les composants suivants :

Les tensioactifs

Ils représentent un pourcentage de 15,2 % où l'alkyl benzène sulfonate linéaire demeure le numéro 1 avec 6,4 %. Le sulfate d'alcool gras mentionné précédemment réapparaît avec un pourcentage de 1,5 %. Ce 1,5 % représente 50 000 tonnes et est de plus en plus utilisé dans les détergents. Le savon est encore utilisé à raison de 1,5 % et les non ioniques représentent 5,8 %.

Cette « euro-formule » ne durera pas très longtemps en raison des changements rapides et significatifs dans les marchés de la détergence.

Les détergents

Les cycles de produits des marchandises consommables deviennent de plus en plus courts, les activités de promotions de plus en plus fortes et les produits eux-mêmes de plus en plus actifs. À l'heure actuelle, les détergents compacts dominent la scène. Le volume de détergents diminue de plus en plus depuis les six dernières années. La première génération de poudres compactes représentait environ 50 % du volume des poudres normales. La génération suivante d'extrudés et de granulés représente environ 30 %.

Le consommateur achète maintenant des emballages beaucoup plus petits et utilisent de plus petites quantités de détergents par charge de lavage. Un lavage de 4,5 kg de linge sale nécessitait 200 mL de poudre à laver, alors que maintenant 100 mL suffisent.

Changements

Dernièrement, des changements sont intervenus lors du passage des compacts aux agglomérats et granulés/extrudés :

- Une densité nettement plus élevée du produit.
- Une augmentation substantielle de la teneur en matière active.
- Une augmentation de la performance de lavage.
- Comme mentionné ci-dessus, une réduction du poids et du volume du dosage recommandée par le fabricant.
- Moins d'emballage en volume et en poids.

– Une quantité constante de doses de lavage par emballage. Ceci est un critère très important pour le consommateur et la base de l'acceptation du processus complet de réduction et de concentration.

– Augmentation du coût global par emballage pour le fabricant du fait de l'amélioration des performances.

On oublie facilement que, même si le détergent est basé sur une formulation parfaite, il en faut d'avantage pour laver le linge. Par exemple un lave-linge et... de l'eau.

Les lave-linge modernes nécessitent seulement 52 litres d'eau par charge de lavage : 16 litres pour le cycle de lavage et 3 x 12 litres pour le cycle de rinçage. Une réduction supplémentaire est difficile à imaginer puisque l'on peut laver seulement des vêtements humides et ce critère ne s'accommode pas d'une diminution de la quantité d'eau.

Les chances

On peut s'attendre à des changements visibles dans le domaine des détergents :

– La teneur en agents de surface augmenterait par suite du processus continu de la concentration du produit fini.

– L'évolution technique entraînera une nouvelle réduction possible de l'énergie nécessaire pour le lavage.

– Les non ioniques ont encore une grande importance puisqu'ils rendent possible la solubilité des poudres compactes à basses température.

– L'alcool gras sulfaté remplacera l'alkyl benzène sulfonate linéaire pour plusieurs raisons:

- meilleure compatibilité écologique,
- meilleures propriétés de cristallisation,

- manutention plus facile pendant le procédé de production.

– la longueur de chaîne carbonée des alkyl sulfates sera un compromis entre les propriétés de bonne solubilité des C₁₂ C₁₄ et l'excellente performance de lavage C₁₆ C₁₈.

– L'alkylpolyglucoside convient particulièrement aux spécialités et aux détergents pour lavage manuel grâce à ses bonnes propriétés de moussage. Ses propriétés écologiques remarquables font de cet agent de surface entièrement naturel, basé sur les huiles et les graisses, aussi bien que sur le glucose, l'agent de surface idéal pour les produits orientés vers l'écologie.

Les détergents compacts

On s'oriente de plus en plus vers des détergents compacts et concentrés.

Aujourd'hui (figure 1), la poudre conventionnelle et la poudre compacte se partagent également le marché en Europe avec environ 45 %. Les détergents liquides représentent seulement 15 %. Mais ceci n'est qu'une représentation grossière du marché. En réalité, il y a d'énormes différences régionales. L'Europe du Sud par exemple préfère la poudre conventionnelle, la Grande Bretagne a le plus grand pourcentage de détergents liquides avec 29 % du marché, les Hollandais préfèrent les détergents compacts et les Pays Scandinaves donnent leur préférence aux produits tournés vers l'écologie et l'environnement.

La concentration des détergents tout usage est la cause de plusieurs problèmes. Le pourcentage plus élevé en agents de surface ne devrait pas influencer les propriétés dermatologiques et écotoxicologiques jusqu'à un niveau où il pourrait être dangereux pour le consommateur et devrait être étiqueté en conséquence.

Liquides vaisselle

Le liquide vaisselle classique pour lavage manuel garde sa position dans le marché de l'Europe de l'Ouest. 1,1 million de tonnes de liquide vaisselle contient au moins 300 000 tonnes de tensioactifs.

Aucun changement notable ou nouvelle tendance ne sont prévus pour le marché des liquides vaisselle pour les cinq prochaines années. Les changements furent achevés avec la percée des produits à concentration plus élevée.

La croissance en volume est très modérée et est inférieure à 1 %. Cette croissance est identique pour les tensioactifs contenus dans les liquides de rinçage des lave-vaisselle automatiques.

L'alkyl benzène sulfonate linéaire qui do-

mine encore le marché avec une part de pratiquement 1/3, perdra un peu de son importance. Les tensioactifs meilleurs d'un point de vue écologique et les mélanges de tensioactifs ayant une meilleure compatibilité dermique gagnent du terrain.

Les co-tensioactifs, comme les alkylpolyglucosides, augmentent énormément les performances des liquides vaisselle, même s'ils ne représentent qu'un faible pourcentage de la formule. S'ils étaient ajoutés à plus forts dosages, cela ne signifierait pas que la formulation serait plus chère pour l'utilisateur final, même si la formule contenait des matières premières bon marché, jusqu'ici utilisées pour fabrication des liquides vaisselles traditionnels.

Tendances.

Les mélanges alcools gras sulfatés/alcool gras éthoxylés sulfatés, associés de plus en plus avec des alkylpolyglucosides, joueront un rôle de plus en plus grand dans les formulations d'aujourd'hui parce qu'ils correspondent aux besoins courants pour les liquides vaisselle en Europe de l'Ouest :

- très bonne compatibilité dermique,
- mélanges de tensioactifs doux,
- biodégradabilité optimale,
- accord avec l'Éco Label,
- formes concentrées,
- utilisation de sources renouvelables,
- performances nettoyantes excellentes.

Amérique du Nord

En Amérique du Nord, le marché pour les détergents tout usage est partagé entre la poudre et les liquides (figure 2).

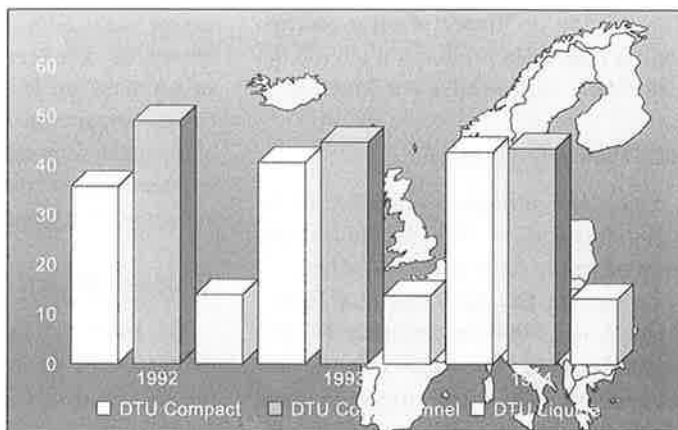


Figure 1 - Part du marché européen (de l'Ouest) des détergents tout usage (DTU).

Le marché total a un volume de 3,1 millions de tonnes contenant 600 000 tonnes de tensioactifs parmi lesquels 30 % environ sont des alkylbenzènes sulfonates linéaires, 20 % pour les alcools gras sulfatés, 20 % pour les alcools gras éthoxylés sulfatés et 20 % pour les alcools gras éthoxylés. La croissance en volume sera nulle à cause de l'évolution vers les produits concentrés.

Les détergents

Les compacts ont déjà une part de marché de 80 %. Pour des raisons écologiques, les alkylphénols éthoxylés seront remplacés par les alcools gras éthoxylés dans un avenir proche.

De plus, les phosphates sont retirés progressivement des formulations, tendance qui a été renforcée en Europe. Les lois gouvernementales accélèrent encore plus le processus.

Les alkylpolyglucosides entreront sur le marché avec succès et seront présents en tant que co-tensioactif dans les formules en l'an 2000.

Les liquides vaisselle

L'Amérique du Nord consomme légèrement plus que la moitié du volume européen. La tendance vers les familles moins nombreuses et des ménages seuls ayant comme conséquence la tendance de prendre plus souvent ses repas à l'extérieur est clairement visible : par exemple, en Amérique du Nord, le marché des liquides vaisselle stagne. La prévision pour l'an 2000 est, en volume, le même qu'en 1994. Les changements sont les mêmes qu'en Europe de l'Ouest avec comme tendance principale de se diriger vers formules plus douces.

Asie/Pacifique

L'Asie correspond à la moitié de la population de la planète avec un marché de la détergence très hétérogène (figure 3).

Excepté pour le Japon, le savon reste le tensioactif dominant de cette région. 50 % de la production mondiale des savons est utilisé en Asie, mais le changement vers des systèmes modernes de tensioactifs viendra (figure 4).

Les détergents

La Chine, l'Indonésie et la Malaisie essaient d'utiliser leurs propres bases végétales. Cela leur permet de produire les dérivés dans leurs propres industries

et réaliser ainsi leur but de devenir un pays plus industrialisé.

Les Philippines réalisent cette transformation depuis très longtemps. Dans d'autres pays asiatiques, il existe aussi des usines d'extraction et de transformation des matières oléochimiques.

Dans les autres pays les systèmes de tensioactifs modernes sont déjà bien développés et peu de changements sont attendus.

Les parts de marchés des produits compacts dans ces pays sont très différentes. Le Japon a la part de marché des compacts la plus importante, où seulement 5 % des ventes totales sont des poudres conventionnelles.

Liquide vaisselle

Les habitudes de nettoyage sont vraiment différentes de celles de l'Europe dans la plupart des régions d'Asie, et tout est pratiquement lavé à l'eau courante.

700 000 tonnes de liquide vaisselle dont 270 000 tonnes sont vendues au Japon, contiennent 160 000 tonnes de tensioactifs. Le plus important tensioactif est l'éther sulfate d'alcools gras avec 30 % et l'alkyl benzène sulfonate avec 20 %.

En Chine, le marché des liquides vaisselle est dominé par le savon. Il y a pratiquement pas d'autres bases tensioactives disponibles. Mais l'entrée sur le marché de grandes compagnies internationales

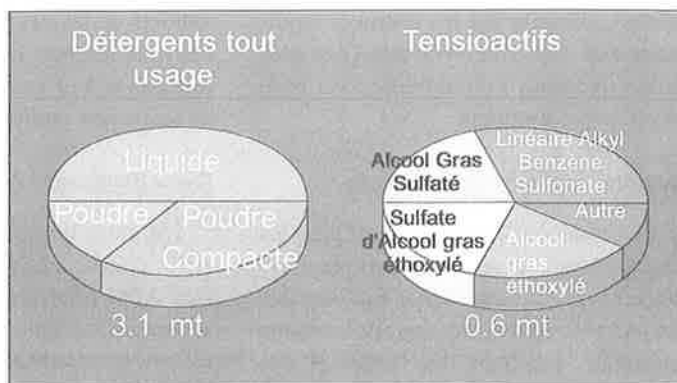


Figure 2 - Part du marché des détergents pour les États-Unis.

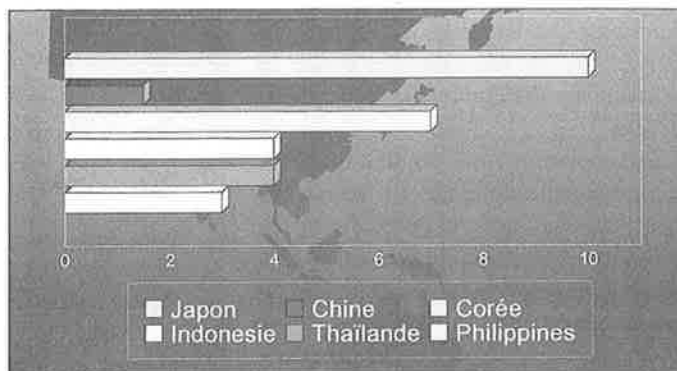


Figure 3 - Consommation des détergents par habitant (en kg) en Asie/Pacifique.

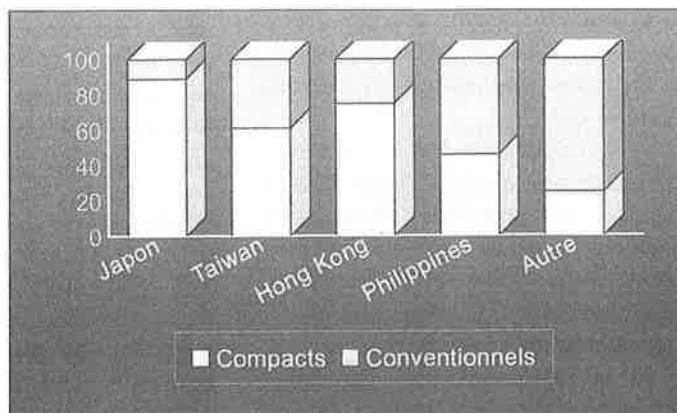


Figure 4 - Asie/Pacifique : détergents - poudres compacts.

dans les 2 ou 3 prochaines années changeront cette image. Il est possible que des liquides vaisselle seront disponibles contenant un compound à 15 % d'alkyl benzène linéaire sulfonate/éther sulfate d'alcool gras.

Hygiène corporelle

Les shampoings et les gels douches représentent en volume le segment le plus important mais les dentifrices, les

crèmes, les lotions, les produits capillaires etc., en contiennent aussi une plus faible quantité. Les ingrédients à base végétale prédominent.

Hygiène capillaire et corporelle

Le tensioactif plus important pour les shampooings et les préparations d'hygiène corporelle est l'éther basé sur des alcools gras dont la longueur de la chaîne carbonée provient des huiles et des graisses.

Le second tensioactif le plus important, l'alcool gras sulfaté, n'a pratiquement aucune utilisation pour la préparation des produits d'hygiène corporelle dans les pays germaniques. Par contre, la situation est différente aux États-Unis, en Asie.

La tendance vis-à-vis des matières premières peu colorées est inévitable. De plus, seules les matières premières prises individuellement font l'objet d'intensifs tests de compatibilité et non pas le système tensioactif utilisé.

De nos jours, de nombreux co-tensioactifs sont disponibles qui, non seulement mettent en valeur les propriétés désirées des tensioactifs, mais aussi sont essentiels : à mettre au premier rang, par exemple les effets antistatiques, plus de brillance, peignabilité sur cheveux mouillés, etc.

La bonne sélection des co-tensioactifs devient de plus en plus pointue avec la tendance de segmentation des gammes de produits. De plus, l'expansion internationale, d'une manière générale, conduit à la distribution de la même formule sur pratiquement tous les marchés.

Le co-tensioactif est l'agent qui permet d'atteindre la propriété désirée de la formule en donnant à la fois un toucher idéal et un bon effet soignant - en résumé un bon toucher, tout en sachant que la compatibilité est une donnée et que celle-ci doit être idéale dans la formule.

Les alkylpolyglucosides (APG) en tant que nouvelle classe de tensioactifs conviennent comme co-tensioactifs pour des formulations douces. Les shampooings et les gel douches contenant des APG auront un bel avenir. En plus d'un changement dans la structure de la mousse qui est plus crémeuse, les APG stabilisent la mousse. Ainsi les APG ne sont pas seulement attractifs pour les shampooings mais aussi pour les

syndets et les savons. Dans le cas des cheveux abîmés, les APG améliorent et renforcent leur structure et évitent qu'ils ne se cassent rapidement.

Soins dentaires

Un autre domaine d'application des APG concernerait les soins dentaires. Les APG pourraient être une base de tensioactifs idéale, substituant les alcools gras sulfatés classiques de part leur très bonne compatibilité avec les muqueuses. Mais ceux-ci devraient être disponibles à des concentrations très élevées et sous une forme solide et pure. Ceci est encore à l'étude. Néanmoins, ils ont déjà été utilisés comme co-tensioactifs dans des formules de dentifrices.

Tendances

Dans tous les pays, la tendance est générale pour des formules douces. Les produits concentrés n'auront pas de succès dans un avenir proche. Aussi longtemps que les produits cosmétiques seront visibles dans la salle de bain, qu'ils seront l'expression d'un certain mode de vie et d'une certaine image, où le nom de marque est important et où l'emballage « familial » correspond à une image bon marché, la taille de l'emballage ne sera pas réduit pour un aspect écologique. Comme mentionné précédemment, l'important est l'origine de la matière première, qui est visiblement prise comme venant de la nature.

Il est très difficile de dire si oui ou non les cycles seront observés comme dans le passé. Le premier changement était :

- le shampooing sans soude "Onalkali" de Schwarzkopf dans les années trente, premier shampooing contenant un tensioactif du type alcool sulfaté à la place du savon ;
- le shampooing aux œufs était très populaire dans les années soixante dans des emballages souples, les premiers produits de soins étaient nés ;
- la vague antistatique atteint une part de marché supérieure à 20 % à la fin des années soixante-dix ;
- elle fut suivie par la vague « fruité ». On trouvait la couleur et l'odeur de la pomme verte sur toutes les chevelures.

Les changements apparaissent dans les bouteilles mais sous quelle forme ? Les formulations « cristal » à l'origine

utilisées pour les liquides vaisselle se sont développées dans les shampooings 2 en 1 en tant qu'extension de gamme, mais ne devraient pas être présents très longtemps.

Le développement des détergents, cosmétiques et produits de toilette vers les formulations douces et écologiques conduira à une évolution clairement visible dans chaque classe de tensioactifs.

La douceur pour la peau, le comportement de la mousse et les performances de lavage soutiendront l'utilisation des alternatives. Comme toujours le meilleur est l'ennemi du bien :

- l'alkylbenzène sulfonate linéaire est concurrencé par l'alcool gras sulfate/éther sulfate ;
- les alcools gras sulfatés sont confrontés aux alcools gras éther sulfatés ;
- et ces derniers sont confrontés aux amphotères, dérivés de protéines, les compounds d'alcool gras sulfatés et d'éther sulfatés améliorés par le nouveau tensioactif APG.

Écologie

Il en va de l'écologie comme des autres critères. Avec une fluctuation croissante, le souci que l'une de ces matières premières puissent rentrer dans la ligne de mire de l'écologie, augmente. De nombreuses alternatives sont disponibles.

Mais on peut observer un phénomène identique dans toutes les régions, les groupes de produits et champs d'application : la tendance vers les ressources naturelles et renouvelables.

Tensioactifs

Savon

5 millions de tonnes de savon en morceaux sont utilisés dans le monde pour le lavage des vêtements. Selon une estimation grossière, 2,5 millions de tonnes de savon de toilette étaient utilisés de telle sorte que la consommation totale, toutes sortes de savons confondus, s'élevait à 7,5 millions de tonnes.

Il y a de grandes différences d'une région à l'autre. Dans les pays industrialisés, le savon n'a presque pas d'importance. Il est principalement utilisé en Inde et au Brésil.

ABS (alkylbenzènes sulfonates linéaires et ramifiés)

De plus grandes quantités d'alkylbenzènes sulfonates ramifiés ne sont pas seulement utilisés dans certains pays d'Asie/Pacifique, mais aussi en Amérique latine.

Pour des raisons écologiques, il est essentiel que ces alkylbenzène sulfonates ramifiés, non biodégradables, soient remplacés par des produits plus écologiques.

Alcool gras sulfatés

Le taux de croissance de 5 % pour les sulfates d'alcool gras résulte du taux de substitution toujours en augmentation de sulfonate d'alkyl benzène linéaire dans les détergents et de l'usage croissant de sulfate d'alcool gras comme co-surfactant en combinaison avec l'éther sulfate d'alcool gras et l'alkylpolyglucoside dans les liquides vaisselle.

En Asie, la principale source de croissance résultera des détergents. Les mélanges d'agents de surface les plus puissants remplaceront de plus en plus le savon traditionnel et spécialement parce qu'ils sont 3 fois plus efficaces que le savon.

Alcool gras éther sulfatés

Les liquides vaisselle, l'utilisation croissante de shampooings et de préparations pour le bain basés sur les agents de surface, surtout en Asie, sont les principaux facteurs qui contribuent à une croissance annuelle de 4,5 % pour les éthers sulfatés d'alcools gras.

Alkylpolyglycosides

Avec cet agent de surface, qui est connu depuis plus de 100 ans, mais qui a seulement été fabriqué à l'échelle commerciale depuis les quelques dernières années, nous possédons pour la première fois un agent de surface 100 % naturel et totalement basé sur des ressources renouvelables et d'un rapport efficacité/prix intéressant. Comme non ionique, c'est le co-surfactant idéal qui a beaucoup d'avantages déjà mentionnés :

- très doux pour la peau,
- bonnes propriétés moussantes,
- biodégradabilité totale et très rapide en conditions aérobie et anaérobie.
- même performance avec moins de matières actives.
- excellente comptabilité avec les muqueuses.

- peut être mélangé à froid avec un éther sulfate d'alcool gras concentré.

Les capacités couramment disponibles de 60 000 tonnes augmenteront visiblement en l'an 2000 pour faire face à la demande croissante d'une part, du marché des détergents et d'agents de nettoyage et, d'autre part, des cosmétiques et produits de toilette.

Le glucamide est aussi basé sur un sucre, mais il contient de l'azote. Cet agent de surface n'est utilisé couramment que dans le secteur détergents et agents de nettoyage.

Les produits de base de l'oléochimie

Les produits essentiels pour la production des agents de surface sont disponibles en abondance (figure 5). L'industrie est étranglée par ses surcapacités.

Les matières premières nécessaires pour la production des produits oléochimiques peuvent être obtenues soit par le pompage des réserves de pétrole fossile ou à partir de la biomasse renouvelée chaque année.

Les alcools gras

Ceci est spécialement vrai pour les alcools gras où le rapport entre les alcools sur base naturelle et sur base synthétique s'est élevé jusqu'à 40 : 60 en faveur des alcools naturels.

Un facteur qui a influé fortement cette poussée est le démarrage d'unités de production dans des pays asiatiques, comme l'Indonésie et la Malaisie, dans le but d'utiliser leurs propres matières premières.

La capacité

mondiale de production des alcools gras (figure 6) est de 1,6 million de tonnes tandis que la demande est seulement de 1,3 million, ceci signifie que l'utilisation est seulement de 81 %.

La situation est de nouveau en train de se stabiliser. Le marché est entré en turbulence lorsque de nouvelles capacités de 200 000 tonnes ont été créées en Asie et disséminées sur les autres continents.

Les capacités inemployées ont provoqué l'effondrement des prix.

Le taux d'utilisation n'est pas encore satisfaisant mais s'est amélioré.

Les acides gras

En Europe, Amérique et en Asie, les acides gras sont obtenus seulement à partir de ressources naturelles renouvelables. La production d'acides gras synthétiques est possible, c'est le cas en Russie, mais la qualité et le prix ne sont pas concurrentiels par rapport à ceux des acides gras basés sur les matières premières naturelles.

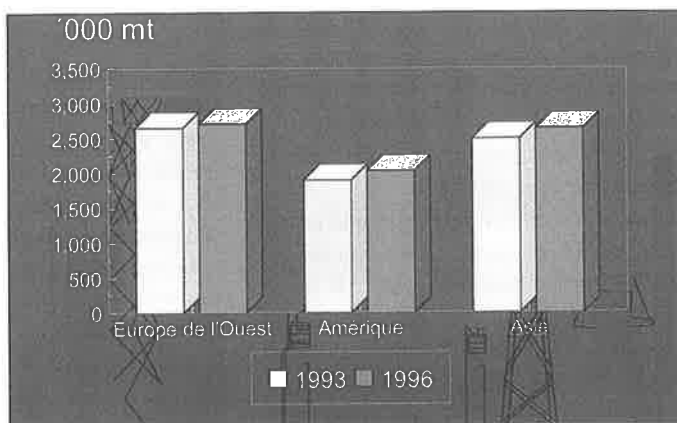


Figure 5 - Oléochimie. Capacité mondiale.

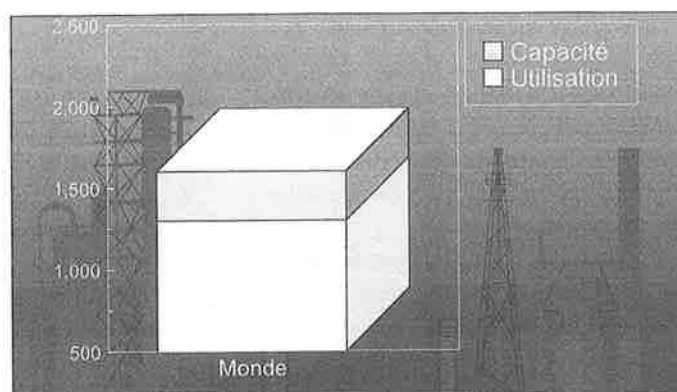


Figure 6 - Capacité mondiale et excédent des alcools gras (en milliers de tonnes).

Sur les 3,7 millions de tonnes de capacité disponible de par le monde (figure 7) seulement 65 % sont utilisés. Le problème des capacités inemployées est également présent ici.

La glycérine

Le marché de la glycérine a ses propres règles depuis qu'il dépend de facteurs extérieurs. Le volume de la production dépend de la quantité obtenue à partir des procédés de dégradation des huiles et graisses naturelles. Une source difficile à évaluer est la quantité de glycérine obtenue comme sous-produit de la production de biodiesel. L'augmentation des quantités de biodiesels subventionnés par le gouvernement produit automatiquement 10 % de glycérine, aussi longtemps que demeurera la politique de soutien de cette activité.

Les producteurs de glycérine synthétique se retirent lentement du marché parce que, pour eux, il est plus profitable de faire des affaires avec d'autres produits que la glycérine.

Les produits de substitution de la glycérine comme le propylène glycol, l'éthylèneglycol ou le sorbitol sont également sensibles aux fluctuations de prix et de quantités, de sorte que ces produits ont aussi une influence sur les potentiels de vente de la glycérine.

Il est très difficile de faire une prévision sur la glycérine avec toutes ces inconnues. En tenant compte des croissances historiques, l'offre et la demande seraient égales en l'an 2000 (figure 8). Si toutes les spéculations se réalisaient, l'offre excéderait la demande de 90 000 à 200 000 tonnes. La capacité actuelle serait supérieure au besoin (environ 20 %).

Les esters méthyliques d'acide gras

Les esters méthyliques d'acide gras sont principalement utilisés pour la production d'alcools gras naturels et ne peuvent pas être produits synthétiquement. Par contre, les capacités ont été construites pour une demande souhaitée qui n'a pas suivie.

La demande de 0,8 million de tonnes est confrontée à une capacité de 1,2 million de tonnes.

Maintenant, d'autres débouchés ne faisant pas appel à la fabrication d'alcools gras se développent.

Matières premières

En général, les ressources d'origine naturelle ne peuvent pas être comparées à celles d'origine pétrolière.

Huiles et graisses

Pendant l'année 1994, 89,2 millions de tonnes d'huiles naturelles et de graisses ont été produites, ce qui correspond à un accroissement de 3,7 % comparé à l'année 1993. De ces 89,2 millions de tonnes, les huiles végétales représentaient 69,5 millions de tonnes.

L'huile de soja est la plus importante des huiles avec une part de production de 20 % suivi par l'huile de palme et colza (figure 9). Les huiles utilisées principalement en *oléochimie* étaient l'huile de coprah et l'huile de palmiste avec 4,7 millions de tonnes pour la coupe moyenne $C_{12}-C_{14}$. La coupe $C_{16}-C_{18}$ provient de l'huile de palme et de suif avec une production de 6,9 millions de tonnes.

L'huile de palme a eu le plus fort taux de croissance durant ces dernières années et a atteint 15 % en volume grâce à des améliorations de procédés agricoles et aussi une augmentation des plantations particulièrement en Indonésie.

La Banque Mondiale prévoit un avenir brillant pour ce pays. Au cours des

années 2020, l'Indonésie pourrait atteindre la 5e place mondiale.

Consommation

80 % des huiles et graisses produites sont utilisés pour l'alimentation humaine, 6 % pour l'alimentation animale et le reste de 14 % est utilisé à des fins chimiques.

67 % sont d'origine végétale et 23 %

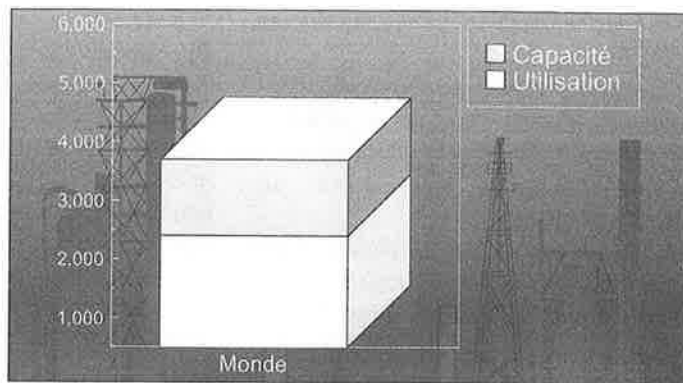


Figure 7 - Capacité mondiale des acides gras (en milliers de tonnes).

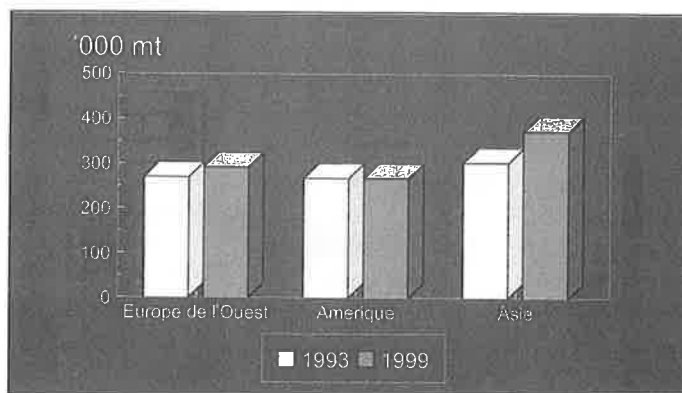


Figure 8 - Capacité mondiale de la glycérine.

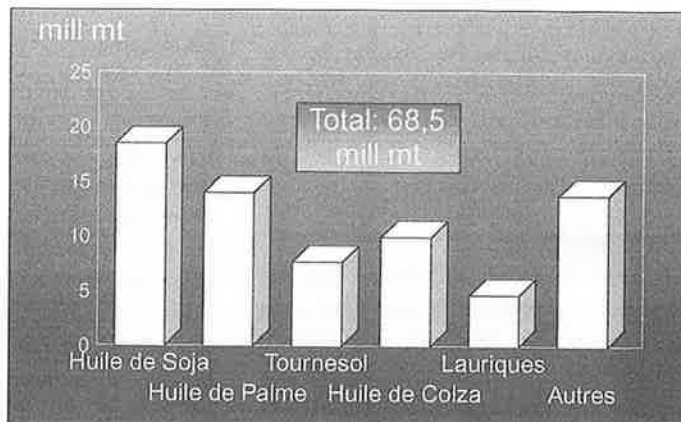


Figure 9 - Production mondiale des huiles végétales en 1994.

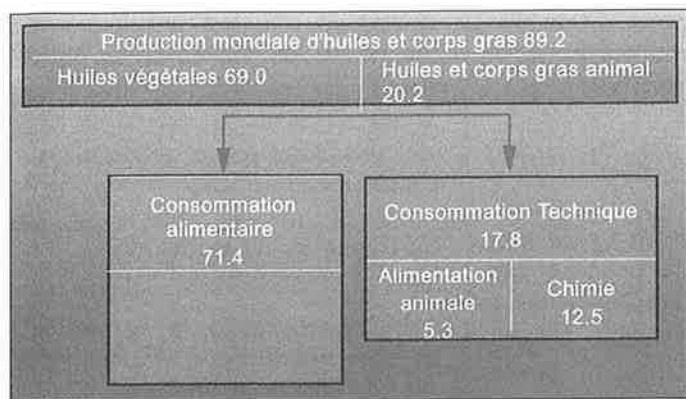


Figure 10 - Consommation mondiale des huiles et corps gras.

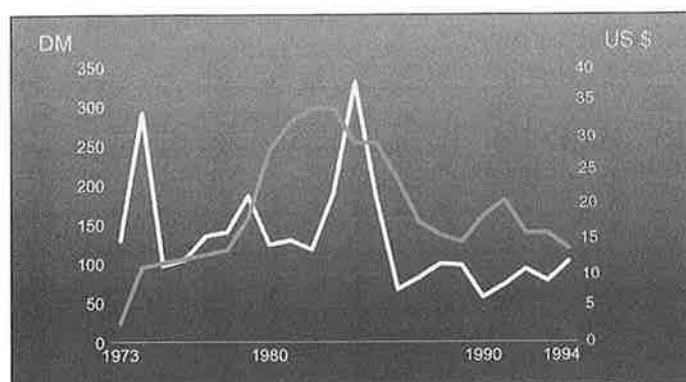


Figure 11 - Comparaison des prix entre le pétrole brut et les huiles et graisses d'origine naturelle).

sont des huiles et graisses d'origine animale.

Prix

L'huile de coprah illustre aisément l'évolution du prix des huiles et des graisses. Dans des périodes cycliques le prix a énormément fluctué à partir des 25 dernières années. Le prix annuel le plus élevé était en 1989 quand l'huile de coprah coûtait 331 DM par 100 kg, mais suivi l'année suivante par une chute brutale de 57 DM par kg.

En moyenne, le prix de l'huile de coprah s'est maintenu stable en Allemagne grâce à une faible augmentation du prix dans les pays d'origine et un taux de change paritaire vis-à-vis du dollar.

Chances

L'avenir des huiles et graisses est bonne et de nombreuses possibilités sont en réserve, par exemple : la culture au niveau industriel de variétés sélectionnées.

Ici, le processus chimique se déroulera à l'intérieur de la plante, cette technologie n'est pas encore arrivée à maturité en Europe de l'Ouest, mais l'on a obtenu des premiers résultats :

- les tournesols ont déjà produits des huiles avec une teneur en acide oléique de 80 % et le but est de sélectionner des variétés avec 90 % d'acide oléique dans les trois prochaines années,
- le colza est planté sur les terres en jachère produisant une teneur en acide érucique d'environ 50 %.

Les chercheurs espèrent obtenir de l'acide laurique

à partir d'une variété de colza de Calgène « Laurate Canol » avec une teneur supérieure à 40 %.

Pétrole brut

Production

Elle s'élevait en 1994 à 3,2 milliards de tonnes, 37 fois le montant des huiles et graisses naturelles. L'Arabie Saoudite et les États-Unis ont été les deux premiers producteurs avec environ 400 millions de tonnes chacun, suivis par les États de l'ex-URSS dont la production était 40 % inférieure à leur record de 1988.

L'Europe de l'Ouest a extrait, au total 284 millions de tonnes dont 90 % en provenance de la Grande-Bretagne et de la Norvège.

Consommation

Les États-Unis consomment 1/4 de la production mondiale (806 millions de tonnes). Le second plus gros consommateur est l'Europe de l'Ouest avec 622

millions de tonnes. Ces deux régions consomment plus du double de ce qu'elles produisent. Le Japon doit acheter la totalité de sa consommation qui s'élève à 264 millions de tonnes sur le marché mondial parce qu'il n'a presque pas de ressources.

Réserves

Les réserves de pétrole des champs pétrolifères en exploitation et de ceux que l'on peut exploiter avec la technologie courante à des prix raisonnables sont estimées à 136 milliards de tonnes. Cela nous donnerait suffisamment de pétrole pour les 45 prochaines années ; en ajoutant les sources non conventionnelles d'huile de schiste et de bitume, il y aurait suffisamment de réserves pour plusieurs siècles.

77 % de toutes les réserves sont concentrées dans les pays de l'Opep.

Projection en 2000

Le développement du marché automobile dans les pays, hors les nations industrialisées classiques, exercera une forte influence sur la demande de pétrole.

Si toutes les prévisions et estimations pour un pays comme la Chine se réalisent, le résultat serait une augmentation drastique de la demande en pétrole. Selon une prévision de la Shell, on s'attend à une consommation de carburant atteignant les 5 milliards de tonnes par an. Ce serait cinq fois la demande actuelle de 800 millions de tonnes.

Prix.

Une disponibilité importante et une demande constante ont conduit à une chute des prix en 1994. Le prix moyen était de 15,5 dollars US le baril (158,99 L) alors que l'objectif de l'Opep était de 21 dollars.

Le pétrole a connu aussi des fluctuations en montagnes russes par rapport aux prix des huiles et graisses naturelles. Le record absolu a eu lieu en 1982/1983 à 34 dollars et, en 1986, le plus bas prix a été atteint à 8 dollars le baril.

Comparaison huile/pétrole

Une comparaison du développement des prix montre clairement que les prix de ces matières premières dépendent plus ou moins l'une de l'autre (figure 11). Les hauts et les bas surviennent à peu près au même moment.

Écologie

Il y a un rapport entre le consommateur, les produits finis, les agents de surface, les produits oléochimiques nécessaires et les matières premières : c'est l'écologie.

Non seulement les propriétés écologiques générales, comme la réduction des emballages, l'utilisation des matières premières essentielles et strictement nécessaires, etc. jouent un rôle important, mais aussi le comportement des produits après leur utilisation planifiée, principalement le lavage dans l'environnement et ceci dès l'origine.

On pourrait penser que le lavage lui-même est une invasion de la nature parce que les salissures des vêtements sont déversées dans les rivières grâce à l'aide des agents de surface. La propreté humaine a été une préoccupation depuis les premiers temps de l'humanité. Ce qui était le savon dans le passé correspond maintenant à des systèmes d'agents de surface efficaces qui sont au moins aussi biodégradables que le savon qui, en fait, n'est pas si réellement biodégradable que cela.

Alcools gras sulfatés

L'analyse du cycle de vie est utilisée pour déterminer les propriétés d'un produit, des matières premières à la porte des usines. Grâce à cette méthode, par exemple, il est possible de comparer différents tensioactifs comme les alcools gras sulfatés base naturelle ou synthétique. Toutes les étapes, à partir des plantations de palmiers à huile ou de colza et de leurs récoltes jusqu'à la production

des détergents, ou à partir de la production du pétrole brut jusqu'à la production de détergents synthétiques sont jugées et évaluées.

Ressources

Les tensioactifs issus de l'oléochimie, comme par exemple l'alcool gras sulfaté obtenu à partir de l'huile de palmiste, de coprah et de palme utilisent moins de ressources que son alternative pétrochimique :

- 82 % de moins de gaz naturel.
- 80 % de moins de pétrole brut.
- 27 % de moins de charbon.

Assurément, les matières premières oléochimiques, les rafles des palmiers à huile et des noix de coco doivent être prises en considération, mais leur disponibilité est inépuisable ; elles sont produites par les végétaux via la photosynthèse, l'eau et l'engrais utilisant l'énergie solaire qui est gratuite.

Énergie

En comparaison à l'alcool gras sulfaté d'origine pétrochimique, celui issu de l'oléochimie nécessite 29 % d'énergie en moins. Cette valeur est encore meilleure si l'on prend en compte le fait que le EMR (energy of material resource) associé au dérivé oléochimique est égal à l'énergie photosynthétique.

Émissions

Une comparaison des émissions atmosphériques lors de la production des sulfates d'alcools gras montre que le produit base naturelle conduit à un niveau plus faible d'émission que celui base

synthétique, cela est dû principalement à une proportion plus élevée en énergie dans le procédé du tensioactif pétrochimique qui a pour conséquence une émission plus élevée par une combustion des sources d'énergie fossile.

On doit aussi prendre en compte que les valeurs d'émission de CO₂ pour les sulfates d'alcools gras naturels sont nettement meilleures que ce qu'elles paraissent parce que le CO₂ non fossile qui est majoritairement produit lors de la combustion de déchets végétaux pour la production d'énergie (les coques de palmiste et les fibres de palme) participe à un cycle biologique continu et est utilisé à nouveau comme substrats nourriciers dans la photosynthèse. Néanmoins les émissions de CO₂ non fossile (dans le sens précédemment décrit) sont à l'état d'étude pour les sulfates d'alcools gras naturels.

Il faut aussi mentionner que la production d'alcools gras sulfatés issus de l'oléochimie émet une plus grande quantité de rejet aqueux que celui issu de la pétrochimie.

Cela est dû à la décentralisation des huileries sur les plantations, ce qui nécessite une grande quantité d'eau pour séparer et nettoyer l'huile de palme des fruits et autres déchets organiques. Cette eau est traitée dans de simples bassins de clarification.

L'huile de coprah génère de grandes quantités de rejets aqueux à cause de l'inutilisation du « lait de coco » qui est simplement évacué dans le sol pendant la récolte des noix.

SFC 97

Congrès de la Société Française de Chimie

8 - 12 septembre 1997
Bordeaux

Aspa, l'organisation professionnelle des producteurs d'agents de surface en France

Jean-Pierre Charnay* *président*, Alexandre Colin* *secrétaire général*

Aspa, the producer association of surfactants in France

The article describes Aspa which is the producer association of surfactants in France. It presents its main tasks and the several working groups which study the problems the profession is faced with. These groups work in close connection with the equivalent working groups of Cesio which is the European Federation of the National Associations.

Agents de surface, détergents, réglementation technique, méthodes d'essais et normalisation, Cesio (association européenne).

Surfactants, detergents, technical and regulatory affairs, test methods and standardization, Cesio (European Association).

Le syndicat Aspa rassemble les sociétés qui fabriquent en France des agents de surface et des produits auxiliaires industriels.

L'objet de cette association professionnelle est d'assurer à ses adhérents l'ensemble des services qui sont normalement du ressort d'un organisme syndical :

- faciliter les rapports techniques entre ses membres et resserrer les liens de confraternité qui existent entre eux,
- assurer la représentation de la profession vis-à-vis des pouvoirs publics et des autres organismes professionnels, tant dans le cadre national qu'international,
- participer à l'élaboration ou aux modifications des réglementations relatives aux produits fabriqués par ses adhérents et qui relèvent des compétences du syndicat,
- sensibiliser ses membres sur les évolutions des exigences croissantes du

marché sur la qualité toxicologique et écotoxicologique des produits,

- dresser les statistiques qui intéressent la profession,
- établir et présenter tous dossiers d'homologation qui peuvent être nécessaires,
- contribuer à veiller aux intérêts professionnels de ses membres en étudiant, proposant et faisant adopter toutes mesures pouvant leur être utiles,
- offrir à ses membres ainsi qu'aux tribunaux qui ont à juger des affaires portant sur de telles activités, des possibilités de choix d'arbitres ou d'amiables compositeurs en cas de litiges survenant entre eux ou avec des tiers extérieurs.

Dans ce cadre, Aspa est, en France, membre de l'Union des Industries Chimiques et, en Europe, du Comité Européen des Agents de surface et leurs intermédiaires organiques (Cesio), lui même rattaché au Cefic (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) qui a son siège à Bruxelles.

Aspa adhère également à l'Association des Industries des Savons et Détergents (AISD), à l'Association Chimie et Écologie et est membre de l'Association Française de Normalisation (Afnor). Avec cette dernière, Aspa mène une coopération étroite dans l'animation de la commission française T 73 C « Agents

de surface - Détergents » et du comité technique équivalent au niveau européen, le CEN/TC 276.

Différentes commissions fonctionnent au sein d'Aspa :

- la commission d'analyses qui examine plus particulièrement les problèmes de détermination et de dosage (constituants, impuretés) dans les agents de surface et participe à l'élaboration des normes correspondantes ;
- la commission des méthodes d'essais qui traite des questions relatives aux propriétés des produits et leur normalisation ;
- la commission environnement qui étudie les diverses questions liées à la protection de l'environnement et à la prévention des risques éventuels lors de l'utilisation des agents de surface ;
- la commission technique qui étudie les problèmes de sécurité des installations de production ;

Ces commissions travaillent en liaison étroite avec leurs homologues du Cesio. En ce qui concerne le Cesio, il convient de signaler la très intéressante coopération qu'il a initiée avec son homologue, l'Association Internationale des Savons (AIS), au sein d'un groupe conjoint dénommé Erasm (Environmental Risk Assessment Steering Manage-

* Aspa, Syndicat national des fabricants d'Agents de Surface et de Produits auxiliaires industriels, 14, rue de la République, le Diamant A, 92909 Paris-La Défense Cedex. Tél. : (1) 46.53.11.71. Fax (1) 46.53.11.04.

ment Committee). Cette commission conduit de nombreuses études techniques sur la détermination des caractéristiques des produits tensioactifs utilisés dans la détergence et leur évaluation, avec comme préoccupation plus particulière leur devenir dans l'environnement.

Le syndicat Aspa rassemble 23 adhérents qui produisent :

- Des matières premières et intermédiaires :
 - acides gras naturels,
 - alcools gras, naturels et de synthèse,
 - amines et polyamines,
 - amides gras ;
- des produits finis :
 - anioniques :
 - . sulfates d'alcools gras,
 - . sulfates d'alcools gras éthoxylés (éther-

- sulfates),
- . alkylarènes sulfonates...
 - non ioniques :
 - . éthoxylats et propoxylats,
 - . alkylolamides,
 - . esters...
 - cationiques :
 - . sels d'amines et polyamines grasses acycliques et hétérocycliques,
 - . sels d'ammonium quaternaire,
 - . oxydes d'amines...
 - amphotères :
 - . bétaïnes...

Le chiffre d'affaires des adhérents du syndicat est de l'ordre de 1,6 milliard de francs pour une production d'environ 227 000 tonnes de produits (à 100 % de matière active), chiffre ne tenant pas compte des produits de grande consommation confectionnés à partir des

produits de base du syndicat.

Ces activités donnent lieu à des échanges importants ; les importations en France de ces produits sont d'un montant proche de celui de la production intérieure.

L'importance au sein de la chimie de la branche d'activité constituée par les agents de surface est concrétisée par les congrès mondiaux qu'organise le Cesio depuis 1984. Ayant lieu tous les quatre ans, ils rassemblent plus de 1 000 participants. Le deuxième Congrès, dont l'organisation a été assurée par Aspa s'est déroulé à Paris en 1988. Le premier a eu lieu à Munich et le troisième à Londres ; le quatrième se tiendra en juin 1996 à Barcelone à l'instigation d'Aepsat, l'homologue espagnol d'Aspa.

COLLECTION DOSSIERS POUR «L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE» de la division Enseignement de la chimie de la SFC

• LA NOMENCLATURE DES STÉRÉOISOMÈRES ORGANIQUES (par D. Plouin)

Ce fascicule comporte cinq chapitres :

- A. Lexique de stéréochimie dans lequel sont données quelques définitions.
 - B. Les règles séquentielles, règles qui permettent d'établir les configurations.
 - C, D et E. Dans lesquels sont fixées les règles de nomenclature des molécules chirales, des stéréoisomères éthyléniques et des stéréoisomères cycloalcaniques.
 - F. Dans lequel sont développées quelques notions sur les conformations.
- Par ailleurs, il est tenu compte des recommandations pour l'écriture des noms en langue française, cela concerne essentiellement les indices de positions et les affixes.
- 51 pages : 44 FF TTC (port inclus).

• LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE (par M. Bernard et D. Plouin)

La nomenclature en chimie organique : hydrocarbures saturés et insaturés, acycliques, cycliques et polycycliques, hétérocycliques ; fonctions oxygénées, azotées, sulfurées ; composés organométalliques ; dérivés halogénés.

La nomenclature en chimie inorganique : éléments, corps simples et composés, ions et radicaux, acides, sels, composés de coordination, composés non stoechiométriques.

De nombreux exemples sont traités.

74 pages : 50 FF TTC (port inclus).

• ABC DE LA CHIMIE THÉORIQUE, POSTULATS ET APPLICATIONS (Par R. Lissilour, A. Botrel, F. Corre et F. Texier-Boullet)

Premier postulat et probabilité : probabilité de présence ; densité de probabilité ; les fonctions hydrogéoïdes ; état : fonction 1s ; états excités de l'électron : fonction 2s et 2p.

Deuxième postulat et mesure : les opérateurs ; le deuxième postulat ; interprétation de la mesure ; les inégalités de Heisenberg.

Postulats de Planck, Einstein et de Broglie : les postulats fondamentaux ; principe de correspondance ; écriture des opérateurs ; l'équation de Schrödinger.

Annexes et bibliographies.

63 pages : 28 FF TTC (port inclus).

Les commandes sont à adresser, avec le chèque correspondant, à la SOCIÉTÉ FRANÇAISE de CHIMIE, 250, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS. Tél. (1) 43.25.20.78.
(Il n'est pas délivré de facture pour une somme inférieure à 100 F)

Un nouveau DESS à l'UTC :

Physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites

Werner Kunz* professeur

New one year's taught courses in the field of colloids and interfaces

A new type of one year's graduate taught courses (diplôme d'études supérieures spécialisées, DESS) is proposed at the university of technology of Compiègne, France. The courses are designed to provide practical experience and advanced training for undergraduate and graduate students who require special knowledge in the field of the chemistry and physics of interfaces, colloidal systems and complex liquids. Special attention is paid to the applications of these systems in a wide range of industrial activities.

Diplôme d'études supérieures spécialisées (DESS), formation continue, colloïdes, surfaces, fluides composites.

Graduate courses (DESS), training, colloids, surface, complexe fluids.

La discussion actuelle sur l'enseignement supérieur et le taux de chômage des jeunes entre 18 et 25 ans soulève régulièrement la question de savoir si les formations universitaires sont vraiment adaptées aux exigences d'un premier emploi.

Mise à part des problèmes budgétaires chroniques des établissements supérieurs étroitement liés au nombre croissant d'étudiants, il y a incontestablement des faiblesses inhérentes dans le système d'éducation. Citons quelques exemples :

- Une formation universitaire souvent trop théorique et trop scolaire qui ne prépare pas suffisamment les étudiants aux problèmes réels du travail professionnel.
- Le problème du second cycle. Concrètement, que faire avec une

maîtrise de chimie si l'on n'est pas admis à une des rares formations spécialisées derrière (DEA, DESS, mastère, etc.) ou si l'on ne réussit pas un des concours de la fonction publique ? Le chômage assuré après quatre ans d'études terminées avec succès ?

- Le découpage trop rigide du système d'enseignement supérieur en « fac » et « grande école » créant deux classes de diplômés, des classes qui persistent trop souvent et trop longtemps dans la vie active ultérieure.

Évidemment, ces problèmes ne sont pas nouveaux et des tentatives de remède ne manquent pas :

- la création des IUT était incontestablement un succès. A un niveau bac + 2, les IUT délivrent des diplômes qui sont, dans leur majorité, bien appréciés par les industriels.
- Des formations comme celles dispensées à l'université de technologie de Compiègne (UTC) semblent, au moins dans certains secteurs, plus flexibles et mieux adaptées aux besoins de formation des jeunes d'aujourd'hui que certaines des grandes écoles classiques.

– Des formations courtes et spécialisées au niveau troisième cycle du type diplôme d'études supérieures spécialisées (DESS) peuvent jouer le rôle d'une alternative valable aux formations longues du genre DEA plus thèse de doctorat. Dans cet article, nous présentons une de ces formations, récemment créée à l'UTC, dans le domaine de la physico-chimie de la formulation.

Les DESS à l'UTC

Toutes les formations du type DESS délivrent des diplômes nationaux de troisième cycle, reconnus par le ministère de l'Éducation nationale. Elles ont pour objectif de fournir aux entreprises des cadres ayant acquis, dans un domaine particulier, des connaissances approfondies et des techniques destinées à favoriser l'exercice d'une activité professionnelle déterminée. Contrairement à d'autres formations universitaires et d'ingénieur, les diplômés sont, dans leur domaine, très rapidement opérationnels.

La durée de la formation est d'un an.

* Université de technologie de Compiègne, Département génie chimique, BP 529, 60205 Compiègne Cedex. Tél. : 44.23.46.14. Fax : 44.23.19.80. E.mail : werner.kunz@mx.univ-compiegne.fr

Actuellement, l'université de technologie de Compiègne propose cinq DESS :

- Design industriel et conception de produits,
 - Technologies biomédicales hospitalières,
 - Informatique pour la ville,
 - Gestion de la technologie et de l'innovation,
- et, le dernier né en 1993 :
- Physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites.

Le DESS « physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites »

Son origine

A l'UTC, plusieurs équipes de recherche sont reconnues dans le domaine des systèmes colloïdaux, de la physico-chimie et de la mise en œuvre des liquides complexes. Ces équipes entretiennent un contact étroit avec le monde industriel. En particulier, les professeurs Marc et Danièle Clause ont développé, fin des années 80 et en collaboration avec des industriels, l'idée d'un DESS dans ce domaine à l'UTC. Ils ont également mis au point l'essentiel du contenu de cette nouvelle formation.

L'UTC a obtenu l'habilitation pour ce nouveau DESS au printemps 1993. Il se déroule depuis sous ma responsabilité et avec l'aide constante de quelques collègues, en particulier, d'Isabelle Pezron, maître de conférence à l'UTC.

Les détails de la formation ont été définis après une réflexion approfondie sur les besoins industriels des secteurs concernés, d'un côté, et sur les faiblesses des formations de second cycle d'un autre côté.

En particulier, il était constaté que :

- En dépit de l'importance de la chimie fine et des problèmes d'interfaces dans de nombreux secteurs industriels, la formation des étudiants au niveau second cycle est insuffisante dans les domaines des agents de surfaces, des polymères en solutions, de la physico-chimie des systèmes dispersés et de leurs propriétés d'usage. Lorsque ces domaines sont abordés en maîtrise, leur

enseignement est souvent très académique et les aspects pratiques sont négligés.

- Le nombre de formations spécialisées de troisième cycle est toujours insuffisant par rapport au nombre de maîtres ès sciences désirant travailler dans les secteurs concernés, bien qu'il y ait maintenant un certain nombre de DESS dans le domaine de la chimie de formulation (citons à titre d'exemple le DESS « formulation » à Lille).

- Au niveau de la formulation industrielle, les recettes restent trop souvent empiriques. Il est donc souhaitable de donner aux futurs professionnels une formation solide au niveau de la physico-chimie des systèmes complexes. Cette formation doit inclure une grande diversité au niveau des paramètres physico-chimiques (par exemple la thermodynamique des interfaces, la rhéologie des systèmes colloïdaux, les interactions polymères-surfactants, etc.), tout en allant des modèles simples jusqu'aux systèmes complexes d'un intérêt industriel réel. Les méthodes expérimentales modernes de caractérisation des systèmes complexes doivent être enseignées et pratiquées en détail.

- Il est souhaitable de couvrir un vaste domaine de la chimie fine et des traitements des surfaces plutôt que de se concentrer sur un aspect particulier, par exemple la cosmétologie. L'ouverture vers différents secteurs d'application permettra aux futurs diplômés d'éviter le piège d'une formation trop spécialisée et de viser, au contraire, différents secteurs industriels.

Le DESS « physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites » tente de répondre aux exigences qui sont ainsi clairement identifiées.

Environnement et encadrement

La première partie de la formation se déroule au sein de la division « thermodynamique et physico-chimie de procédés industriels » du département Génie chimique de l'UTC, en collaboration avec des enseignants de l'UTC et d'autres établissements universitaires. Une large partie de l'enseignement est assurée par les industriels. Les étudiants bénéficient également de l'entourage des centres de recherche et de transfert de

technologie de Royallieu à Compiègne, qui abritent environ 200 enseignants-chercheurs et 800 étudiants de 3e cycle.

Après la partie « enseignement », les étudiants doivent suivre un stage de quatre mois et demi dans un environnement industriel. Ce stage leur permet d'appliquer leurs connaissances acquises lors de la première partie et de découvrir le contexte professionnel. Les étudiants peuvent choisir parmi les sujets proposés par les industriels. Selon la qualification de l'étudiant et les possibilités des entreprises, le stage peut se transformer en un contrat à durée déterminée ou en une embauche définitive.

Afin de garantir un encadrement efficace des étudiants en DESS, leur nombre est limité à une quinzaine par an.

Dans une même promotion, les formations antérieures des étudiants sont volontairement diverses. Il s'est avéré souhaitable d'ouvrir ce DESS à des maîtres ès sciences (chimie, chimie-physique, sciences et techniques, biotechnologie), à quelques ingénieurs (à un nombre nettement inférieur à celui des maîtres ès sciences), et, par la voie de la formation continue, à des personnes déjà engagées dans la vie active, par exemple à des techniciens supérieurs. Les différentes formules qui permettent l'accès par la formation continue seront présentées ultérieurement. La provenance des étudiants de différents horizons crée une synergie, grâce à l'échange intensif de connaissances au sein du groupe.

Admission et rentrée

Pour l'admission au DESS, les candidats doivent avoir un niveau bac + 4 ou des compétences équivalentes jugées suffisantes. Il est donc possible d'accéder à ce DESS avec un niveau initial bac + 2 ou bac + 3 plus plusieurs années d'expérience professionnelle, éventuellement complétées par des formations plus courtes pendant l'activité professionnelle antérieure. Au-delà des connaissances, la motivation et la détermination de réussir sont les critères principaux de sélection des candidats.

Les dossiers d'inscription peuvent être demandés pendant toute l'année. La date limite de dépôt de la candidature est le 1er juin. L'admission est prononcée après entretien et examen du dossier de chaque candidat. Les résultats du jury

d'admission seront connus vers la mi-juillet et la rentrée est habituellement fixée pour la mi-septembre.

Organisation des études

L'année scolaire (septembre à juillet) est composée de :

– 20 semaines à l'université, au cours desquelles l'étudiant doit suivre des modules comprenant des cours, des travaux dirigés et des travaux pratiques. Il participe également à des visites d'entreprises. Un examen écrit à la fin de chaque module permet le contrôle des connaissances.

– 20 semaines au cours desquelles l'étudiant effectue un stage au sein d'une entreprise. Le stage sera validé par un rapport écrit et un exposé oral.

Le programme en détail

Enseignement fondamental : 420 h. Ces heures sont réparties en :

• 9 modules à caractère fondamental de 20 h de cours et de 12 h de TD chacun :

– Chimie des agents tensioactifs et comportement en solution : les grandes classes des composés tensioactifs, leur synthèse et leur place dans l'industrie, les propriétés fondamentales (CMC, concept HLB, température de Krafft...), les additifs, les mélanges des composés tensioactifs, les isothermes d'adsorption, le comportement aux interfaces solide-liquide, les aspects cinétiques...

– Éléments de chimie macromoléculaire et physico-chimie des polymères en solutions, interaction polymère-surfactants, polymères aux interfaces, etc.

– Thermodynamique des systèmes colloïdaux et des changements de phases.

– Physico-chimie des systèmes dispersés : émulsions, micro-émulsions, mousses, aérosols, suspensions.

– Rhéologie des systèmes colloïdaux.

– Aspects physico-chimiques de la mise en œuvre et des propriétés d'usage : mouillage, étalement, filmification, adhésion, coalescence, lubrification, flottation.

– Technologie de mise en œuvre et d'application. Introduction en l'utilisation industrielle de produits tensioactifs dans différents domaines (détergence, production pétrolière, industrie routière, phytosanitaire, textiles, etc.).

– Traitement des informations et modélisation, en particulier une introduction pratique dans la technique des plans d'expériences.

– Toxicologie, écotoxicologie, réglementation, normalisation, contrôle, qualité, hygiène industrielle, sécurité.

• *Module pratique de 24 h de cours et 36 h de manipulation :*

– Formulations et méthodes expérimentales de caractérisation des milieux colloïdaux et des surfaces. Actuellement, huit séances de travaux pratiques sont prévues :

. détermination expérimentale de la tension superficielle et mesure des CMC,

. analyse d'un mélange de surfactants anioniques (complexation-colorimétrie),

. analyse d'un mélange de surfactants par chromatographie de couche mince et analyse de spectres infrarouge,

. réalisation d'un diagramme ternaire et caractérisation de différentes phases (micro-émulsions, cristaux liquides...),

. formulation et caractérisation d'émulsions huile dans l'eau et eau dans l'huile,

. formulation d'une crème solaire et mesure d'indice de protection par l'absorption UV,

. dispersion de poudres et mesures de viscosité,

. mesures d'angles de contact et réalisation d'un film de Langmuir-Blodgett.

• 4 modules à option de 15 h chacun, à choisir parmi 8 modules proposés :

– Peintures.

– Vernis, encres.

– Colles et adhésifs.

– Détergents.

– Cosmétiques.

– Produits pharmaceutiques.

– Produits agro-alimentaires.

– Fluides de traitement de surfaces.

• 1 séminaire de 12 h concernant l'anglais technique et professionnel (vocabulaire de base dans le domaine). Chaque étudiant doit préparer et présenter un exposé oral sur un sujet scientifique ou technique dans le domaine.

Stage en milieu professionnel : 4 mois et demi du 1 mars au 15 juillet.

L'accès par la voie de la formation continue

A terme, il est prévu d'arriver à un nombre équivalent d'étudiants en forma-

tion initiale et en formation continue. Afin de faciliter l'accès au DESS par la formation continue, plusieurs formules ont été négociées avec les entreprises intéressées.

• Les modules fondamentaux sont regroupés en blocs de deux modules en parallèle pendant deux semaines consécutives, c'est-à-dire 64 heures en dix jours ouvrables. Dans la mesure du possible, deux semaines d'enseignement à plein temps alternent avec une semaine libre. Chaque bloc de deux modules jumelés peut être suivi indépendamment du reste du programme par un étudiant en formation continue, s'il ne souhaite pas obtenir le diplôme. Dans ce cas-là, une simple attestation sera délivrée. Le coût de deux semaines à plein temps s'élève à 12 000 F HT, soit 6 000 F HT par module.

• L'étudiant en formation continue peut cumuler les modules pour acquérir le diplôme sur une période de plusieurs années. Les frais du cursus entier s'élèvent actuellement à 36 000 F HT. Pour le même coût, l'étudiant peut évidemment suivre la formation complète en un an.

Outre l'avantage d'une population mixte suivant le DESS en formation initiale et en formation continue, les frais d'inscription en formation continue contribuent de façon significative au financement du DESS. Jusqu'à maintenant, les subventions de l'État s'avèrent largement insuffisantes pour assurer une formation spécialisée de qualité pour un petit nombre d'étudiants, comme c'est le cas des DESS.

La reconnaissance du DESS dans le monde industriel

L'organisation modulaire facilite incontestablement l'accès au DESS par la voie de la formation continue. Il peut donc directement répondre à un besoin particulier d'une entreprise au niveau de la formation de l'un de ses collaborateurs.

Le problème de la formation initiale est plus délicat. Le DESS qualifie le diplômé pour un poste de cadre, à la fois par son niveau bac + 5 et par les compétences acquises au cours de la dernière année de spécialisation. Cependant, encore trop souvent, le DESS n'est pas suffisamment reconnu dans les entre-

prises de chimie et, en particulier, dans les grandes entreprises. Le système des conventions collectives et les traditions d'écoles s'avèrent souvent trop contraignants pour l'embauche de jeunes collaborateurs dont la formation est, a priori, parfaitement adaptée à la demande, mais non répertoriée dans les catégories « cadre », « technicien », etc. Ce manque de flexibilité des entreprises au niveau des embauches est en partie responsable du taux de chômage élevé parmi les jeunes diplômés. Une manière de contourner ce problème serait de

restreindre l'admission au DESS aux personnes déjà titulaires d'un diplôme d'ingénieur et de leur offrir une année de spécialisation en plus. Cependant, cette solution serait contre l'esprit du DESS et diminuerait encore plus les chances d'embauche des jeunes titulaires d'un diplôme universitaire de second cycle.

Conclusion

Le DESS « Physicochimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites » est une formation récente

qui offre une année de spécialisation à de jeunes diplômés ayant le niveau bac + 4. Sa finalité professionnelle dans un domaine industriel de grande importance s'accorde parfaitement à la vocation de l'université de technologie de Compiègne. Après à peine deux ans d'existence, il est encore trop tôt pour dresser un bilan, bien que les premiers échos des industriels, des enseignants et surtout des étudiants sont très positifs. L'ultime critère sera évidemment le nombre des étudiants qui seront embauchés ou promus, grâce à ce DESS.

Xe Forum Horizon Chimie

Le Forum Horizon Chimie a fêté avec succès son Xe anniversaire les 24 et 25 janvier derniers dans le cadre prestigieux et désormais habituel de la Maison de la Chimie à Paris. Cette manifestation, organisée par les quatre plus grandes écoles françaises de chimie : l'ENSIC (École Nationale des Industries Chimiques de Nancy), l'ESPCI (École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris), l'ECPM (École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux) et l'ENSCP (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris), s'est fixé pour objectif de faciliter et renforcer les contacts des étudiants et ingénieurs avec les entreprises.

C'est dans cette optique que ce forum réunit une quarantaine d'entreprises parmi les leaders dans le domaine de la chimie, aussi bien à l'échelon national que mondial. D'autre part, les visiteurs peuvent trouver sur place de nombreuses manifestations annexes : simulations d'entretiens d'embauche, réunions d'échange sur l'embauche, corrections de CV, graphologie et tables rondes sur des sujets tels que la formation par la recherche, les métiers du pétrole, l'ingénieur technico-commercial. A cela s'ajoutent la projection de films d'entreprises, une exposition sur les biotechnologies et cinq conférences ; ces dernières traitaient de sujets aussi variés que la rédaction d'un CV, les polymères et l'industrie pharmaceutique et ceci aussi bien en français qu'en anglais. Ainsi les conférences s'inscrivaient dans la volonté de plus en plus affirmée du forum de s'ouvrir sur l'Europe ; en effet, le forum accueille chaque année des étudiants de toute l'Europe : Angleterre, Allemagne, Pologne, Hongrie...

La fréquentation ainsi que la satisfaction des visiteurs et des exposants permettent d'affirmer que les objectifs du forum ont été atteints. En effet, c'est plus de quatre mille visiteurs, en majorité étudiants et ingénieurs venus se renseigner sur les entreprises et les opportunités d'emploi, qui ont été accueillis à la Maison de la Chimie cette année. Quant aux entreprises, elles viennent en majorité promouvoir leur image (82 %) et informer les étudiants (70 %), 42 % d'entre elles proposaient des emplois ; stages, CSNE et thèses étaient également proposés.

Ce forum est ainsi devenu un passage obligé pour les contacts entre étudiants et entreprises dans le domaine de la chimie.

D'ores et déjà, les organisateurs de la XIe édition vous donnent rendez-vous les 22 et 23 janvier 1997 à la Maison de la Chimie.

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie*

Chapitre 4 : Chimie agricole

A - Dosage des ions nitrates dans un engrais solide (protocole et manipulation)

I - Documentation

1.1 - Références : Nancy, 1990, Nantes, 1991.

1.2 - Index thématique : engrais - classe de 2e ; oxydoréduction - classe de 1re.

1.3 - Utilisation : méthode de laboratoire utilisée pour vérifier la composition d'un produit commercial.

1.4 - Prolongements : fertilisation ; Nitrat-Story (Merck-Clevenot).

1.5 - Données

Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couples	E° (volts)
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0,77
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	1,33
NO ₃ ⁻ /NO	0,96

Masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ :

H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ; S : 32 ; Fe : 56

Les nitrates et l'alimentation :

L'ion nitrate est l'aliment azoté de base de la plante et la clé des rendements élevés. Les nitrates que les racines trouvent dans le sol ont trois origines principales.

1 - La dégradation de l'humus, les nitrates étant le stade ultime de la minéralisation de l'azote qu'il contient.

2 - La matière organique fraîche présente dans le sol (résidus de récoltes, engrais verts enfouis) et la matière organique (fraîche ou compostée) apportée comme fertilisant.

3 - Les engrais azotés chimiques.

Si les nitrates sont dangereux ce n'est pas par eux-mêmes, mais parce qu'ils peuvent donner naissance à des composés infiniment plus toxiques : les nitrites et les nitrosamines. Avec l'hémoglobine du sang, les nitrites forment la méthémoglobine incapable de transporter l'oxygène. Il suffit que 10 % de l'hémoglobine ait été transformée pour qu'apparaissent les premiers signes d'asphyxie. Cela se traduit par une cyanose (coloration bleue de la peau), des maux de tête, une accélération du rythme cardiaque, une sensation de faiblesse.

Les nitrosamines résultent de la combinaison des nitrites avec des amines. Les amines sont des produits de dégradation des protéines que l'on trouve, entre autres, dans le poisson, la viande et le fromage. Certains médicaments (amidopyrine, analgine) sont à base d'amines. Par ailleurs, plusieurs pesticides (notamment le carbaryl et le zirame) ainsi que la fumée des cigarettes, favorisent la formation de nitrosamines. Les nitrosamines sont cancérigènes, elles favoriseraient notamment le cancer de l'estomac. Plusieurs études ont mis en évidence une corrélation entre la fréquence des cancers de l'estomac et la teneur en nitrates de l'eau de boisson.

II - But de la manipulation

On se propose de doser par la méthode de Leithe les ions nitrates d'un engrais solide commercialisé sous le nom « Pokon engrais pour toutes plantes » et

portant sur l'étiquette les indications suivantes :

16 % azote total (N), 8 % nitrique, 8 % ammoniacal

21 % anhydride phosphorique (P₂O₅) soluble dans l'eau

27 % oxyde de potassium (K₂O) soluble dans l'eau

III - Matériel et produits mis à disposition

3.1 - Matériel

- Pipettes jaugées de 10 et 20 cm³.
- Burette graduée de 25 cm³ au 1/10 cm³.
- Éprouvettes graduées de 10, 100 et 250 cm³.
- Erlenmeyers de 100 et 250 cm³.
- Fioles jaugées de 250 et 500 cm³.
- Agitateur magnétique.
- Bouchons.

3.2 - Produits

- Solution d'engrais à environ 2 g.L⁻¹.
- Eau distillée.
- Sel de Mohr.
- Acide sulfurique concentré.
- Ferroïne.
- Solution de dichromate de potassium de concentration 1/60 mol.L⁻¹, par exemple.

IV - Principe

L'ion nitrate est réduit à l'ébullition

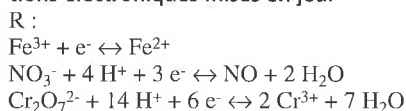
* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

en milieu acide sulfurique par une solution de Fe^{2+} en excès. L'excès de Fe^{2+} est dosé en retour par une solution de dichromate de potassium en présence d'un indicateur d'oxydoréduction : l'orthophénantroline ferreuse ou ferroïne.

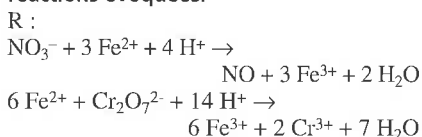
4.1 - Donner les couleurs des ions en solution aqueuse.

R : NO_3^-	incolore
Fe^{2+}	vert pâle
Fe^{3+}	jaune
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	orange
Cr^{3+}	vert

4.2 - Écrire les équations des demi-réactions électroniques mises en jeu.



4.3 - En déduire les équations des deux réactions évoquées.



V - Préparation de la solution S_1 d'engrais

On prépare 250 mL d'une solution d'engrais contenant une masse d'environ 2 g. À l'aide d'une balance électronique on mesure cette masse avec précision. On trouve $m = 2,12$ g.

5.1 - Donner les noms et les formules des ions apportant l'élément azote dans l'engrais étudié.

R :
 NO_3^- nitrate
 NH_4^+ ammonium

5.2 - L'étiquette indique que cet engrais est complètement soluble dans l'eau. Justifier cette affirmation.

R : Les nitrates et les sels d'ammonium sont toujours solubles dans l'eau.

5.3 - Donner le mode opératoire de la préparation de S_1 en précisant la verrerie utilisée.

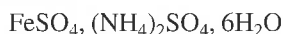
R : On prend une fiole jaugée de 250 mL, on y introduit le produit, on ajoute de l'eau distillée, on agite jusqu'à dissolution totale, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on bouche, on homogénéise.

5.4 - À l'aide des indications fournies par l'étiquette, calculer la quantité de matière théorique, d'ions nitrate contenue dans la prise de masse m .

R : 8 % d'azote nitrique dans 2,12 g d'engrais
 $m_{\text{N}} = 2,12 \times 8/100$
 $n_{\text{N}} = 2,12 \times 0,08/14 = 0,0121 \text{ mol}$
 $n_{\text{N}} = n_{\text{NO}_3^-}$
 $n_{\text{N}} = m_{\text{N}}/14$

VI - Dosage préliminaire de la solution S_2 de Fe^{2+}

On a préparé 500 mL de cette solution à partir de 39,2 g de sel de Mohr de formule :



6.1 - Calculer la concentration théorique de S_2 en Fe^{2+} .

R : M sel de Mohr = 392 g.mol⁻¹
 $C_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

6.2 - Pourquoi faut-il doser la solution de Fe^{2+} juste avant son emploi ?

R : Les ions Fe^{2+} s'oxydent facilement en présence de O_2 dissous dans l'eau.

6.3 - Dosage proprement dit.

Introduire dans un récipient adapté à la manipulation :

$V'_1 = 10,00 \text{ cm}^3$ de solution S_2 de concentration réelle C_1 ,
 puis 60 cm^3 d'eau distillée,
 puis 10 cm^3 environ d'acide sulfurique concentré,
 puis 10 gouttes de «ferroïne».

Ajouter ensuite la solution de dichromate de potassium de concentration $C_2 = 1/60 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'au virage de l'indicateur.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1er essai approché : 20 cm^3 .

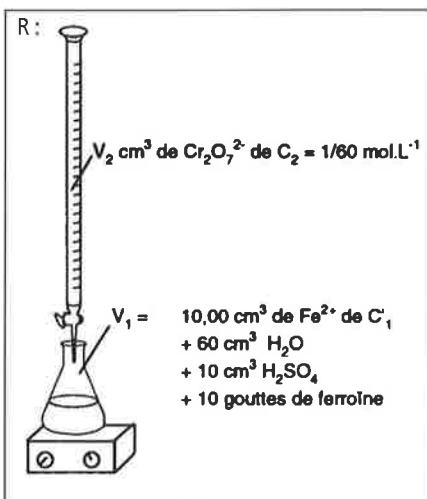
2e essai précis : $19,55 \text{ cm}^3$.

3e essai précis : $19,70 \text{ cm}^3$.

Préciser le type de verrerie utilisé pour mesurer les volumes des différentes solutions.

R : Fe^{2+} pipette jaugée de 10 cm^3
 Acide sulfurique éprouvette de 10 cm^3
 Eau éprouvette de 100 cm^3

Faire un schéma avec une légende du mode opératoire.



Quelles sont les précautions à prendre pour introduire l'acide sulfurique ?

R : Introduire lentement H_2SO_4 , agiter, pour éviter tout risque de projections.

Donner la valeur de V_2 retenue pour le

volume de solution de dichromate versé à l'équivalence.

R :
 $V_2 = (19,70 + 19,55)/2 = 19,6 \text{ cm}^3$

Établir la relation entre les concentrations C_1 , C_2 et les volumes V_1 et V_2 .

R : $n e^-$ cédés = $n e^-$ captés
 $C_1 V_1 = 6 C_2 V_2$

Calculer C_1 .

R :
 $C_1 = 6 C_2 V_2 / V_1$
 $C_1 = 6 \times 1/60 \times 19,6/10$
 $C_1 = 0,196 \text{ mol.L}^{-1}$

VII - Action des ions Fe^{2+} sur la solution d'engrais

Verser dans un erlenmeyer

$V_3 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution d'engrais S_1 de concentration C_3 .

$V'_1 = 20,00 \text{ cm}^3$ de solution S_2 .

20 cm^3 environ d'acide sulfurique concentré.

Porter à ébullition légère pendant 5 minutes.

7.1 - Quel caractère distingue la réaction des ions Fe^{2+} avec les ions NO_3^- de celle des ions Fe^{2+} avec les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?

R : La cinétique de la réaction est plus lente.

Il faut élever la température d'où l'ébullition pendant 5 minutes.

7.2 - Justifier l'emploi d'acide sulfurique concentré.

R : Il faut acidifier le milieu (cf équation de la réaction).

VIII - Dosage des ions Fe^{2+} en excès et résultat final

Refroidir le mélange, verser 40 cm^3 d'eau distillée et 10 gouttes de ferroïne. Ajouter la solution de dichromate jusqu'au virage de l'indicateur. Ce virage se produit pour un volume $V'_2 = 6,2 \text{ cm}^3$.

8.1 - Établir la relation entre les concentrations C_1 , C_2 , C_3 et les volumes V_3 , V'_1 et V'_2 .

R : $C_1 V'_1 = 3 C_3 V_3 + 6 C_2 V'_2$

Calculer C_3

R :
 $C_3 = C_1 V'_1 - 6 C_2 V'_2 / 3 V_3$
 $C_3 = 0,196 \times 20 - 6 \times 1/60 \times 6,2 / 3 \times 20$
 $C_3 = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$

8.2 - En déduire la quantité de matière d'ion nitrate effectivement contenue dans la masse m d'engrais. Comparer ce résultat à celui obtenu en 5.4.

R : $n_{\text{NO}_3^-} = 0,055 \times 0,25 = 0,014 \text{ mol}$ pour $0,012 \text{ mol}$ en 5.4

B - Dosage des ions chlorates dans un désherbant (protocole et manipulation)

I - Documentation

1.1 - Références : Grenoble, 1989.

1.2 - Index thématique : désherbants - classe de seconde, oxydoréduction - classe de première.

1.3 - Utilisation : méthode de laboratoire utilisée pour vérifier la composition d'un désherbant et comparer les résultats obtenus avec les indications portées sur l'étiquette du produit commercial.

1.4 - Prolongements : cf. Premier recueil des Olympiades, - p. 133.

1.5 - Données

Les désherbants ou herbicides permettent la suppression totale ou le contrôle des « mauvaises herbes ». Ils doivent être sélectifs c'est-à-dire efficaces contre les plantes indésirables mais sans effet toxique sur la culture.

L'action néfaste des mauvaises herbes se situe à plusieurs niveaux : elles empêchent le bon développement des plantes cultivées en exerçant une concurrence parfois mortelle pour la lumière, l'eau ou les éléments nutritifs, elles aident à la transmission des maladies cryptogamiques et à la prolifération des insectes ravageurs.

1.5.1 - Le chlorate de sodium

C'est le constituant essentiel de certains désherbants puissants utilisés pour traiter les allées, les trottoirs...

Le produit du commerce titre 99 % de chlorate de sodium ; le reste étant constitué par du carbonate de sodium, du chlorure de sodium ou du chlorure de calcium.

Le chlorate de sodium NaClO_3 dérive de l'acide chlorique : HClO_3

$$M = 106,44 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$d = 2,49$$

$$\text{Fusion } 248\text{-}262 \text{ }^\circ\text{C}$$

Très soluble dans l'eau :

$$s = 790 \text{ g.L}^{-1} \text{ à } 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

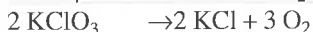
$$s = 2\,300 \text{ g.L}^{-1} \text{ à } 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

C'est un produit instable thermiquement et un produit oxydant énergétique.

1.5.2 - Le chlorate de potassium : $M = 122,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Il est moins soluble que le chlorate de sodium : 70 g.L^{-1} à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ et 570 g.L^{-1} à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

C'est un comburant : par élévation de température, il libère du dioxygène ;



Il est utilisé dans la fabrication des allumettes sans phosphore et également comme désherbant et désinfectant. Il constitue un explosif lorsqu'il est mélangé à de l'huile de ricin (la cheddite).

En milieu acide et en présence d'ions Cl^- , l'ion ClO_3^- peut libérer du dichlore $\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{Cl}^- \rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

1.5.3. - Électronégativité

oxygène : 3,5

chlore : 3,0

1.5.4. - Potentiels rédox standard

$$\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^- = 1,36 \text{ V}$$

$$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2 = 1,47 \text{ V}$$

$$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^- = 1,45 \text{ V}$$

$$\text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,09 \text{ V}$$

$$\text{I}_2/\text{I}^- = 0,62 \text{ V}$$

$$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,09 \text{ V}$$

La poudre herbicide contenant du chlorate de sodium est mise en solution aqueuse à une concentration de 3 g.L^{-1} .

II - But de la manipulation

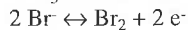
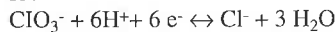
Déterminer le % de KClO_3 présent dans une poudre herbicide du commerce. Comparer le résultat obtenu avec les indications portées sur l'étiquette du produit commercial.

III - Principe

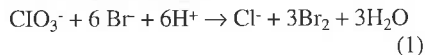
3.1 - L'ion chlorate agit, en milieu acide, comme un oxydant vis-à-vis de l'ion bromure.

Les ions bromures, utilisés en excès, sont oxydés en dibrome. Écrire les équations de demi-réaction et le bilan de cette réaction.

R :



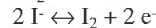
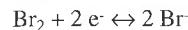
Bilan de la réaction :



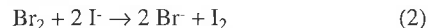
3.2 - Le dibrome oxyde ensuite les ions iodures (utilisés en excès) en diiode.

Écrire les équations de demi-réaction et l'équation bilan de cette réaction.

R :



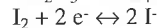
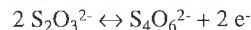
Bilan



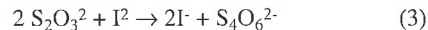
3.3 - Le diiode libéré est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium en présence d'un indicateur : l'empois d'amidon.

Écrire les équations de demi-réaction et le bilan.

R :

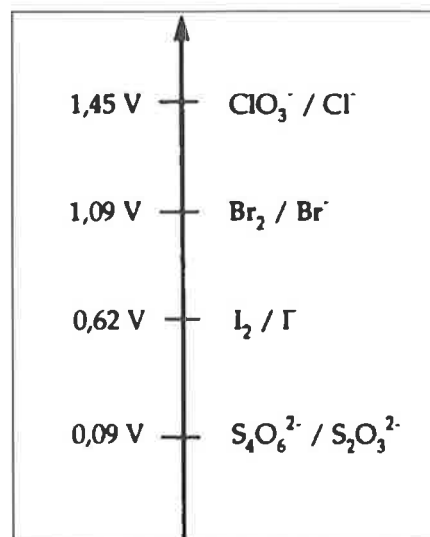


Bilan

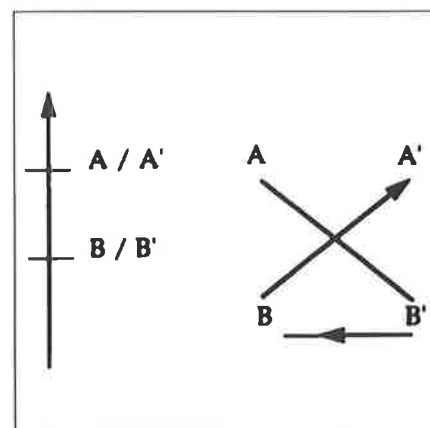


3.4 - Montrer que les réactions sont en accord avec les potentiels standard.

Classement des couples proposés par potentiels standard croissants.



L'oxydant du couple qui possède le potentiel le plus élevé réagit sur le réducteur qui possède le potentiel le moins élevé selon le schéma :



Les 3 réactions sont conformes à ce schéma. Néanmoins pour conclure, il faudrait tenir compte des concentrations des espèces.

3.5 - Établir le rapport qui existe entre le nombre de moles de thiosulfate versé et le nombre d'ions chlorates présents au départ dans l'échantillon.

R :

De 1, on tire
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{Br}_2}}{3}$$

de 2
$$n_{\text{Br}_2} = n_{\text{I}_2}$$

de 3
$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$$

d'où
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6n_{\text{ClO}_3^-}$$

IV - Manipulation

Dans un erlenmeyer de 250 cm³ on verse :

- 10 cm³ de solution d'herbicide à 3 g.L⁻¹ (pipette).
- 10 cm³ de KBr à 200 g.L⁻¹ (éprouvette).
- 15 cm³ de HCl concentré (sous la hotte), laisser reposer 5 minutes.
- 10 cm³ de KI à 10 % (éprouvette).
- 100 cm³ d'eau distillée environ.

On dose, ensuite, l'iode formée par du thiosulfate de concentration 0,100 mol.L⁻¹ à l'aide d'une burette graduée.

Juste avant la disparition totale de l'iode, verser quelques cm³ d'empois d'amidon.

Pour réaliser une mesure fiable, il faut verser très lentement le thiosulfate au voisinage du point d'équivalence. Relever le volume versé à l'équivalence.

4.1 - A partir du rapport établi à la question 3.5, donner la formule littérale permettant le calcul de la concentration en chlorate de sodium de l'échantillon.

Calculer cette concentration.

R :

A l'équivalence,
$$n_{\text{ClO}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6}$$

$$n_{\text{ClO}_3^-} = C_{\text{ClO}_3^-} \times V_{\text{ClO}_3^-} \quad n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

d'où :
$$C_{\text{ClO}_3^-} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{6V_{\text{ClO}_3^-}}$$

Volume de thiosulfate versé : 13,0 cm³, d'où :

$$C = \frac{0,1 \times 13}{6 \times 10} = \boxed{2,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

4.2 - En déduire la concentration en grammes par litre de la solution dosée.

R :

$$M_{\text{NaClO}_3} = 106,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$C_{\text{NaClO}_3} = 106,5 \times 2,17 \cdot 10^{-2} = 2,31 \text{ g.L}^{-1}$$

4.3 - Calculer le pourcentage de chlorate de sodium de l'échantillon.

R :

$$\% \text{ NaClO}_3 = 2,31 \times 100/3 = 77 \%$$

C - Étude d'un corps gras (protocole)

I - Documentation

1.1 - Références : Clermont-Ferrand, 1989.

1.2 - Index thématique : dosages acidobasiques - classe de seconde ; estérification, hydrolyse, saponification - classes de première et terminale.

1.3 - Utilisation : méthodes de laboratoire pour effectuer la détermination des différentes caractéristiques d'un corps gras dans le but d'établir sa composition.

1.4 - Prolongements : cf. Premier recueil des Olympiades, p. 69 ; les huiles - les savons.

1.5 - Données :

1.5.1 - Définitions

Un triglycéride est un triester du glycérol et d'un acide gras.

- glycérol : propane-1,2,3-triol,
- acide gras : acide carboxylique dont la chaîne carbonée est linéaire et contient un nombre pair d'atomes de carbone.

Au cours du temps, un triglycéride s'hydrolyse lentement pour donner le glycérol et l'acide gras correspondant.

Un corps gras contient donc toujours en plus ou moins grande quantité de « l'acide libre ».

Pour qu'une huile soit consommable, on admet que la teneur en acide libre ne doit pas dépasser 1 % en masse.

Pour chiffrer cette teneur on utilise :

- l'indice d'acide. C'est la masse d'hydroxyde de potassium (ou potasse) KOH, exprimée en mg, et nécessaire au dosage de l'acide libre contenu dans 1 g de corps gras.

On peut par ailleurs définir également :

- l'indice d'ester : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier les esters contenus dans 1 g de substance,
- l'indice de saponification : c'est la masse de potasse (en mg) nécessaire pour saponifier l'ester et neutraliser l'acide contenu dans 1 g de matière grasse.

Certains acides gras possèdent dans leur chaîne carbonée une ou plusieurs liaisons insaturées. Les triglycérides qui en résultent sont également insaturés et donnent lieu à des réactions d'addition. On chiffre le degré d'insaturation d'un corps gras par :

- l'indice d'iode : c'est la masse de diiode, exprimée en g, qui se fixe par addition sur 100 g de corps gras. La réaction est une addition de diiode sur les doubles liaisons C=C.

1.5.2 - Formules des corps étudiés

Le corps gras dont on dispose est un mélange de palmitine et d'oléine, qui sont des triglycérides respectivement de l'acide palmitique et de l'acide oléique. L'acide palmitique est saturé et contient 16 atomes de carbone.

Donner sa formule semi-développée et calculer sa masse molaire

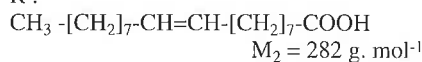
R :



L'acide oléique contient 18 atomes de carbone, il présente une double liaison entre les atomes de carbone n° 9 et n° 10.

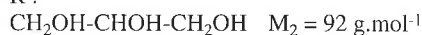
Donner sa formule semi-développée et calculer sa masse molaire.

R :

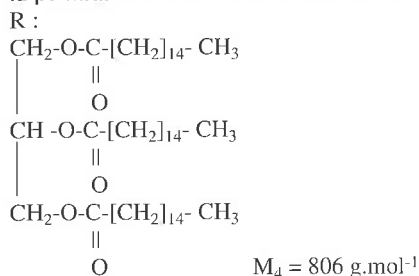


Donner la formule semi-développée du glycérol et calculer sa masse molaire.

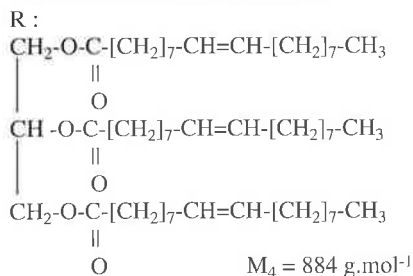
R :



Donner la formule semi-développée de la palmitine et calculer sa masse molaire.



Donner la formule développée de l'oléine et calculer sa masse molaire.



II - Manipulation

2.1 - Préparation de la solution de potasse

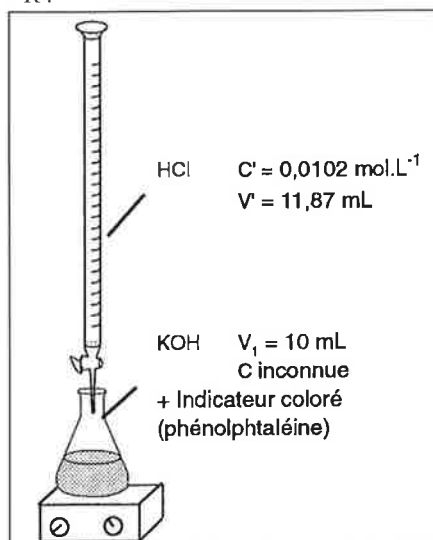
On dissout environ 0,7 g de potasse dans de l'éthanol à 95 % de façon à obtenir 1 L de solution. On dose 10 mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,0102 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On obtient les résultats suivants :

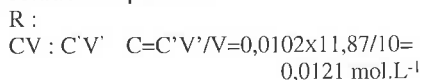
N° de l'essai	Volume d'acide versé en mL
1	11,9
2	11,8
3	11,9

2.1.1. - Décrire brièvement la façon d'effectuer le dosage.

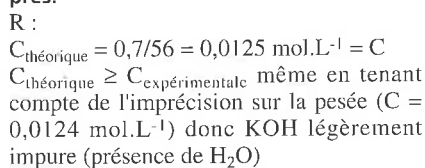
R :



2.1.2. - Calculer la concentration de la solution de potasse.



2.1.3. - Discuter ce résultat sachant que la masse de potasse a été pesée à 1 % près.



2.2 - Détermination de l'indice d'acide du corps gras.

Dans un erlenmeyer on verse successivement :

20 mL d'éthanol à 95 %,

20 mL d'éther,

2 gouttes de phénolphthaléine.

On ajoute alors 0,402 g de matière grasse.

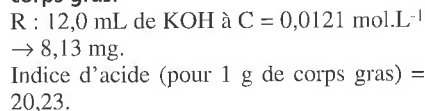
Après dissolution par agitation, on verse progressivement la solution de potasse jusqu'à apparition d'une coloration rose persistante.

Il faut 12,0 mL de solution de potasse pour obtenir ce résultat.

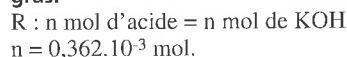
2.2.1. - Pourquoi utilise-t-on un mélange de solvants non aqueux pour effectuer ce dosage ?

R : Les graisses ne sont pas solubles dans l'eau.

2.2.2. - Calculer l'indice d'acide de ce corps gras.



2.2.3. - Calculer le nombre de moles d'acide présent dans 1 g de ce corps gras.



2.3 - Détermination des indices de saponification et d'ester du corps gras.

Dans deux ballons de 100 mL, on place respectivement :

• Ballon n° 1 : 20 mL d'éthanol à 95 % + 20 mL de solution alcoolique de potasse ($C = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

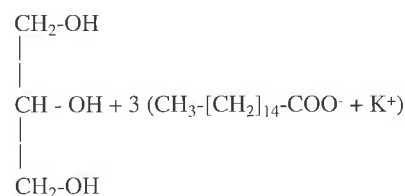
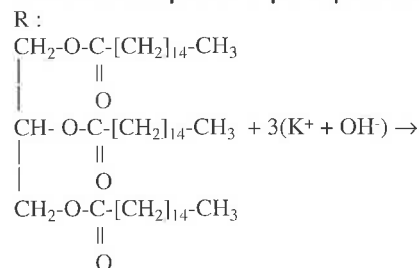
• Ballon n° 2 : 20 mL d'éthanol à 95 % + 20 mL de solution alcoolique de potasse ($C = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + 0,395 g de matière grasse.

Les deux ballons surmontés d'un réfrigérant sont chauffés pendant une heure. On rince ensuite chaque réfrigérant en ajoutant le produit de rinçage au

contenu du ballon correspondant. On incorpore alors 2 gouttes de phénolphthaléine puis on verse progressivement dans les ballons de l'acide chlorhydrique de concentration $0,198 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à décoloration.

Pour obtenir ce résultat il faut 20,2 mL de solution acide pour le ballon n°1 et 13,0 mL pour le ballon n°2.

2.3.1. - Écrire l'équation-bilan de la saponification de la palmitine par la potasse.



2.3.2. - Expliquer comment, à partir des résultats des deux dosages, on peut déterminer la quantité de potasse qui a réagi sur le corps gras.

R :

• Ballon N° 1 \rightarrow l'acide neutralise toute la potasse.

• Ballon N° 2 \rightarrow l'acide neutralise l'excès de potasse (ce qui n'a pas réagi avec les triglycérides contenus dans le corps gras et avec les acides libres).

Par différence, on calcule la quantité de potasse utilisée pour la saponification et la neutralisation des acides libres.

2.3.3. - Justifier le choix de l'indicateur coloré dont le pK_a est voisin de 9 alors que celui des acides carboxyliques est voisin de 5.

R : La solution du ballon n° 2 contient de la potasse en excès et des ions carboxylates. A l'équivalence du dosage des ions OH^- , le pH est imposé par les ions carboxylates. Il est donc > 7 d'où le choix de l'indicateur coloré. Il ne faut surtout pas doser les ions carboxylates.

2.3.4. - Calculer l'indice de saponification du corps gras étudié.

R :

V de HCl nécessaire pour neutraliser la potasse utilisée pour la saponification

$V = 20,2 - 13,0 = 7,2 \text{ mL}$

soit $0,198 \times 7,2/10^3 \text{ mol}$, ce qui correspond à un nombre de moles de KOH identique.

soit en mg et pour 1 g de corps gras :

$0,198 \times 7,2 \times 56 \times 10^3 / 10^3 \times 0,395 = 202 \text{ mg}$
 $\text{IS} = 202$

2.3.5. - Calculer l'indice d'ester du corps gras.

R :
 $IE = IS - I \text{ ac. libre} = 202 - 20 = 182$
 $IE = 182$

2.3.6. - Calculer le nombre de moles de triester présent dans 1 g de ce corps gras.

R :
 n. mol triester = $1/3$ n. mol KOH ayant servi uniquement à la saponification de l'ester
 soit : $182 \cdot 10^{-3} / 56 \times 3$
 $n = 1,082 \cdot 10^{-3}$ mol

2.4 - Indice d'iode

On a déterminé l'indice d'iode du corps gras. On a trouvé : 21,44.

2.4.1. - Parmi les 4 constituants du mélange : acide palmitique (1), acide oléique (2), palmitine (3), oléine (4), déterminer ceux qui peuvent fixer du diiode par addition.

R : (2) et (4)

Pour les composés retenus, dire quel est le nombre de moles de diiode susceptible de réagir avec une mole de constituant.

R : (2) \rightarrow 1 mole de I_2
 (4) \rightarrow 3 moles de I_2

2.4.2. - En déduire une relation entre l'indice d'iode de la substance et les nombres de moles n_1, n_2, n_3, n_4 des constituants ramenés à 1 g de substance.

R :
 n_2 mol de (2) dans 1 g fixent $2 n_2 \times 127$ g de I_2
 n_4 mol de (4) dans 1 g fixent $6 n_4 \times 127$ g de I_2
 $2 n_2 \times 127 + 6 n_4 \times 127 = 0,2144$ car indice d'iode = 21,44 donc
 pour 1 g de substance : 0,2144 de diiode fixé d'où $n_2 + 3 n_4 = 0,844 \cdot 10^{-3}$

III - Conclusion

3.1 - Détermination de n_1, n_2, n_3, n_4

3.1.1. - Rappeler les trois équations liant n_1, n_2, n_3, n_4

R :
 1^{re} équation : nombre total de moles d'acide dans 1 g de substance :
 $n_1 + n_2 = 0,362 \cdot 10^{-3}$
 2^e équation : nombre total de moles de triester dans 1 g de substance :

$n_3 + n_4 = 1,082 \cdot 10^{-3}$
 3^e équation : nombre de moles d'atomes de diiode fixé par 1 g de substance :
 $n_2 + 3 n_4 = 0,844 \cdot 10^{-3}$

3.1.2. - On a montré par d'autres expériences que la quantité de palmitine (en nombre de moles) est le triple de la quantité d'oléine. On obtient ainsi un système de quatre équations à quatre inconnues. Résoudre ce système et donner les valeurs numériques de n_1, n_2, n_3, n_4 .

R : $n_1 + n_2 = 0,362 \cdot 10^{-3}$
 $n_3 + n_4 = 1,082 \cdot 10^{-3}$
 $n_2 + 3 n_4 = 0,844 \cdot 10^{-3}$
 $n_3 = 3 n_4$
 $n_1 = 0,328 \cdot 10^{-3}$ mol
 $n_2 = 0,32 \cdot 10^{-4}$ mol
 $n_3 = 0,812 \cdot 10^{-3}$ mol
 $n_4 = 0,27 \cdot 10^{-3}$ mol.

3.1.3. - Calculer la masse d'acide contenue dans 1 g de substance et dire si ce corps gras est consommable.

R :
 $m = n_1 \times M_1 + n_2 \times M_2$
 $= 0,328 \cdot 10^{-3} \times 256 + 0,32 \cdot 10^{-4} \times 282$
 $= 9,36 \cdot 10^{-2}$
 plus de 9 %.
 Ce corps gras n'est pas consommable.

D - Dosage d'un pesticide en solution (protocole)

I - Documentation

- 1.1 - Références : Lille, 1989.
- 1.2 - Index thématique : oxydoréduction en classe de première.
- 1.3 - Utilisation : dosage du DNOC dans la solution d'un produit commercial.
- 1.4 - Prolongements : protection de l'environnement - Classes de première et terminale. Cf. *Chimie des pesticides*, Josette Fournier, Tech. et Doc.
- 1.5 - Données

1.5.1. - Définitions

Les pesticides ont pour nom officiel : produits agropharmaceutiques. La profession les nomme produits phytosanitaires et les juristes et toxicologues parlent de produits antiparasitaires à usage agricole.

On définit les pesticides par leur utilisation. Ce sont :
 - les substances utilisées pour protéger les cultures et les récoltes contre leurs ennemis.
 - Les substances destinées à l'assainis-

sement des locaux, matériels et véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale,

- les substances qui exercent une action physiologique sur la croissance des végétaux et sur le sol à l'exclusion des engrais.
- L'utilisation des pesticides a pour but :
 - d'augmenter les rendements,
 - de limiter les irrégularités de production liées aux grandes catastrophes parasitaires,
 - de protéger les réserves alimentaires,
 - de lutter contre les vecteurs des maladies,
 - de combattre les parasites producteurs de toxines,
 - de protéger certaines espèces contre leurs ennemis (insectes, champignons...).

Les 3 principales familles de pesticides sont : les herbicides, les insecticides, les fongicides.

En 1985, en France, chacune de ces 3 familles représentait, en pourcentage

de ventes, respectivement : 44,6 % ; 16,3 % ; 32,2 %.

Pour être commercialisé, un pesticide doit être homologué. L'homologation est délivrée par les pouvoirs publics après examen de deux dossiers. Un dossier rend compte de l'efficacité du produit ; un autre évalue les risques toxicologiques pour l'homme et l'environnement.

La toxicité aiguë s'exprime par un indice : la dose létale 50 (DL 50).

C'est la quantité de matière active exprimée en mg par kg de poids vif (ou en ppm) qui tue 50 % d'un lot d'animaux de laboratoire auxquels elle est administrée en une seule fois. Il faut préciser la nature des animaux et le mode d'administration du produit. Par exemple : sur le rat par voie orale.

En général :
 $DL 50 \leq 5$ mg produits très toxiques.
 $DL 50 \geq 500$ mg produits très peu toxiques.

On distingue également :
 - la dose sans effet (DSE.) : c'est la quantité de matière active (en mg/kg de poids vif) qui ingérée quotidiennement à

longueur de vie par un animal de laboratoire ne produit aucun trouble.

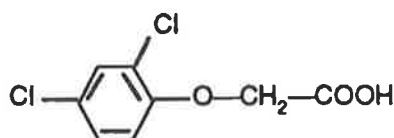
– La dose journalière acceptable pour l'homme (DJA).

1.5.2. - Quelques exemples de pesticides

• Herbicides

Produits inorganiques : NaClO_3 chlorate de sodium.

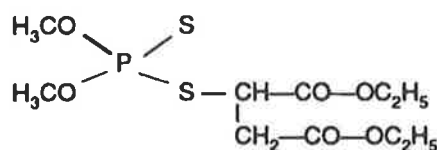
Produits organiques : acides phénoxy-alcanoïques : « 2,4-D ».



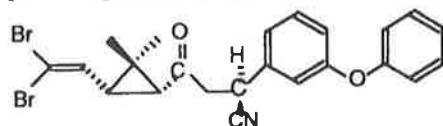
• Insecticides

Les organochlorés (tels le DDT et le lindane) sont aujourd'hui presque tous interdits.

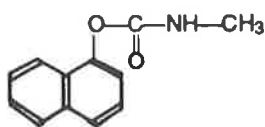
Les organophosphorés : le plus utilisé est le malathion (DL 50 1200 mg /kg).



Les pyréthriinoïdes : avec comme porte drapeau la deltaméthrine.



Les carbamates : exemple le carbaryl



Les médiateurs chimiques (hormones, chimiostérilissants, phéromones, antiappétants, répulsifs).

Les acylurées, inhibiteurs de la biosynthèse de la chitine.

• Fongicides

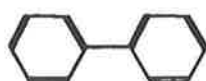
Produits inorganiques : CuSO_4 sulfate de cuivre

Produits organiques

– Isothiocyanate : $\text{CH}_3\text{-N=C=S}$ isothiocyanate de méthyle.

– Phénol : DNOC

– Biphényle.

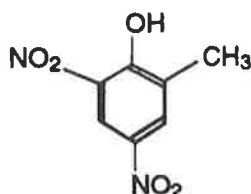


II - But de la manipulation

On veut effectuer le dosage d'une solution contenant un pesticide commercialement désigné par l'abréviation DNOC; ce qui signifie : dinitro-ortho-crésol.

Donner la formule du DNOC sachant qu'en nomenclature systématique il s'appelle : le 2-méthyl-4,6-dinitrophénol.

R :

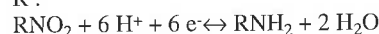


III - Principe du dosage

Le principe du dosage réside dans la propriété que possède un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) d'être réduit à l'état de groupe amino ($-\text{NH}_2$).

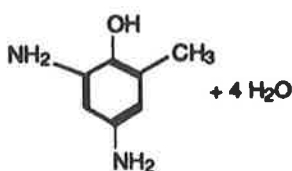
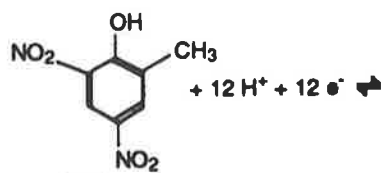
Écrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple : $\text{RNO}_2/\text{RNH}_2$.

R :



Écrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple DNOC/2-méthyl-4,6-diaminophénol

Le réducteur utilisé est le chlorure



d'étain (II).

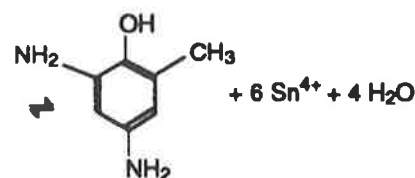
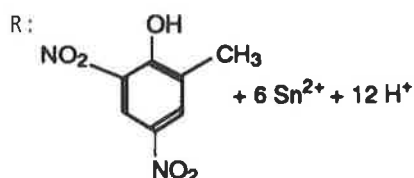
Il appartient au couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

Écrire l'équation de la demi-réaction correspondant au couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$

$E^\circ = 0,15 \text{ V}$.

R : $\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$.

Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit lorsqu'on traite la solution de DNOC par une solution de chlorure d'étain II à chaud en milieu acide.



Pour que cette réaction soit quantitative, il faut opérer avec un excès de réducteur et chauffer à 95-100 °C pendant une demi-heure.

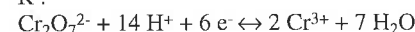
On traite ainsi un volume V_0 de solution de pesticide par un volume V_R d'une solution de Sn^{2+} de concentration C_R tel que les ions Sn^{2+} soient en excès.

On dose ensuite l'excès de Sn^{2+} par une solution titrée d'un oxydant approprié.

Dans cette manipulation, on utilise le dichromate de potassium.

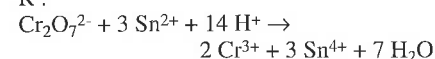
Écrire l'équation de la demi-réaction à laquelle participe cet oxydant en milieu acide (potentiel du couple $E^\circ = 1,33 \text{ V}$).

R :



En déduire l'équation de la réaction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur les ions Sn^{2+} .

R :



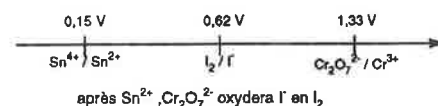
Pour marquer la fin du dosage on ajoute un peu d'iodure de potassium à la solution, avant l'addition de la solution titrée de dichromate.

Sachant que le potentiel standard du couple I_2/I^- est $E^\circ = 0,62 \text{ V}$, dire à quel moment les ions I^- subiront l'oxydation en diiode.

Justifier la réponse.

R : $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ quand tous les ions Sn^{2+} en excès auront disparu.

Justification



après Sn^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxydara I^- en I_2

Quel indicateur peut-on alors utiliser pour mettre en évidence le diiode formé ?

R :

De l'empois d'amidon qui donne en présence de I_2 une coloration bleu-noir.

Remarque : Dans cette manipulation, on utilise en fait le thiodène. Il vire au bleu en présence de I_2 . Pour obtenir un virage net, il est conseillé d'ajouter cet indicateur très peu de temps avant le virage.

E - Ensemble de questions relatives :

- aux engrais et à la composition des sols
- aux produits phytosanitaires

1re partie : les engrais

I - Généralités

I-1 - Quels sont les principaux éléments présents dans les engrais minéraux et nécessaires à la fertilisation ?

R : N, P, K

Dijon, 1989

I-2 - Citer 3 espèces chimiques comportant l'élément azote dans leur formule et intervenant dans la composition des engrais.

R : NH_4NO_3 KNO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Pau, 1989

I-3 - Donner la formule de 3 engrais simples.

R : KCl NaNO_3 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Nancy-Metz, 1989

I-4 - Donner la formule de 2 engrais binaires.

R : KNO_3 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

Nancy-Metz, 1989

I-5 - L'ammoniac, le nitrate d'ammonium, le sulfate d'ammonium sont des constituants de certains engrais azotés.

I-5-1 - Donner la formule de ces 3 composés.

R : NH_3 NH_4NO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

I-5-2 - Calculer le pourcentage d'azote en masse dans chacun d'eux.

R : Ammoniac : 82 %
Nitrate d'ammonium : 35 %
Sulfate d'ammonium : 21 %

Amiens, 1989

I-6 - Quelle est la signification des trois nombres suivants : 10 - 12 - 18 lus dans l'ordre sur un sac d'engrais ?

R : 10 % d'azote, 12 % de phosphore compté sous forme de P_2O_5 , 18 % de potassium compté sous forme de K_2O .

Pour 100 kg d'engrais : 10 kg de N, 12 kg de P_2O_5 , 18 kg de K_2O .

Nancy-Metz, 1989

I-7 - Composition d'un engrais.

I-7-1 - Un engrais N, P, K a pour formule commerciale 10, 18, 15. Déterminer les masses de phosphore, de potassium et

d'azote correspondant à un sac de 50 kg d'engrais.

R :

$m_p = 3,9 \text{ kg}$ $m_K = 6,2 \text{ kg}$ $m_N = 5,0 \text{ kg}$

I-7-2 Un engrais est noté 15 - 15 - 15. Quelle est la masse (en kg) de DAP (phosphate di-ammonique) contenue dans un sac de 50 kg de cet engrais ?

3,5	7	14	28	42
-----	---	----	----	----

R : 14 kg

I-8 - Le nitrate d'ammonium

I-8-1 - Écrire la formule de l'ion nitrate, donner le degré d'oxydation de l'azote dans cet ion.

R : NO_3^- + V

I-8-2 - Écrire la formule de l'ion ammonium, donner le degré d'oxydation de l'azote dans cet ion.

R : NH_4^+ - III

Grenoble-Rennes, 1989

I-9 - Donner le mode opératoire succinct de la diagnose de l'ion nitrate dans les engrais.

R : Test au Cu

engrais + tournure + H_2SO_4 $\xrightarrow{\text{CS}}$
solution bleue + vapeurs rousses

I-10 - On analyse un engrais liquide pour géraniums acheté dans le commerce :

Essai A : On ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium à l'engrais ; on constate l'apparition d'une odeur caractéristique d'ammoniac.

Essai B : dans quelques cm^3 d'engrais liquide contenus dans un tube à essais, on introduit un morceau de tournure de cuivre, un peu d'acide sulfurique concentré et on chauffe ; au bout de quelques minutes, on voit apparaître dans le tube un gaz de couleur rousse.

Que contient cet engrais (outre d'autres constituants) ?

Chlorure de potassium

Sulfate d'ammonium

Nitrate de sodium

Nitrate d'ammonium

Phosphate de potassium

Hydrogénophosphate d'ammonium

R : Nitrate d'ammonium ou nitrate de sodium + sulfate d'ammonium

Olympiades Nationales, 1990

II - Préparation

II-1 - La préparation industrielle des engrais azotés, phosphatés ou potassiques fait appel à des réactions chimiques. Certaines sont évoquées dans le tableau I. Compléter ce tableau en écrivant les équations correspondantes.

II-2 - Pourquoi les unités de fabrication d'engrais se trouvent-elles à proximité de ports pétroliers, de gazoducs ou de raffineries ?

R : Pour l'énergie et la matière première.

Pau, 1989

II-3 - Engrais azotés

II-3-1 - La fabrication des engrais azotés passe par la synthèse de l'ammoniac. Écrire l'équation de la réaction et dire d'où proviennent les réactifs.

R : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$

H_2 provient de la transformation de CH_4 (en CO et H_2) par la vapeur d'eau et le dioxygène de l'air. N_2 est présent dans l'air introduit lors de la deuxième étape de transformation du méthane.

II-3-2 - Le nitrate d'ammonium est l'engrais azoté le plus utilisé. Il est obtenu par réaction entre l'acide nitrique et l'ammoniac. Écrire l'équation de la réaction. Préciser s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction ou d'une réaction acido-basique.

R : $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
acido-basique :

II-3-3 - L'acide nitrique utilisé résulte de l'oxydation de l'ammoniac par le dioxygène de l'air. En 1986, l'agriculture française a utilisé 3 200 000 t de nitrate d'ammonium. Calculer la masse d'ammoniac utilisée pour cette production.

R :

$\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

1 HN_4NO_3 correspond à 2 NH_3

$m_{\text{NH}_3} = 13,6.10^5 \text{ t}$

Pau, 1989

II-3-4 - La synthèse industrielle de l'urée se fait en deux étapes :

• l'ammoniac réagit sur le dioxyde de carbone pour donner du carbamate d'ammonium de formule :

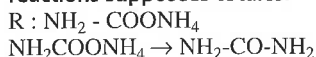
$\text{H}_2\text{N}-\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

Tableau I -

Réactifs		Produit(s)	
Potasse KOH	+ Acide nitrique HNO ₃	→	Nitrate de potassium KNO ₃ + H ₂ O
Ammoniac 2 NH ₃	+ Acide sulfurique H ₂ SO ₄	→	Sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄
Ammoniac NH ₃	+ Acide nitrique HNO ₃	→	Nitrate d'ammonium NH ₄ NO ₃
Ammoniac NH ₃	+ Acide phosphorique H ₃ PO ₄	→	Dihydrogénophosphate d'ammonium NH ₄ H ₂ PO ₄
Carbonate de calcium CaCO ₃	+ Acide nitrique 2 HNO ₃	→	Nitrate de calcium Ca(NO ₃) ₂ + H ₂ O + CO ₂

• par déshydratation, ce composé donne l'urée.

II-3-4-1 - Écrire les équations des deux réactions supposées totales.



II-3-4-2 - En 1986, la production d'urée en France a été de 480 000 t. Calculer la masse d'ammoniac nécessaire à cette production.

Masses molaires atomiques en g/mol :
H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16
R : 272 000 t

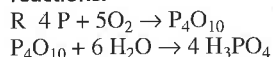
Pau, 1989

II-4 - L'acide phosphorique et les engrais phosphatés

L'acide orthophosphorique H₃PO₄ est un triacide dont les pK sont 2,1 ; 7,2 et 12,4.

II-4-1 - Préparation de l'acide orthophosphorique.

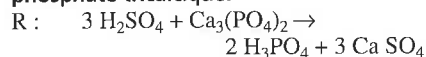
II-4-1-1 - Cet acide fut découvert à la fin du XVIII^e siècle par Boyle. Il obtint, par combustion du phosphore, le dimère du pentaoxyde de diphosphore (ou anhydride phosphorique) dont l'hydratation donne l'acide orthophosphorique, communément appelé acide phosphorique. Écrire et équilibrer les équations des 2 réactions.



II-4-1-2 - Industriellement, l'acide est obtenu par action de l'acide sulfurique sur la fluoroapatite, minéral naturel qui peut être considéré comme un complexe de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium : quelles sont les formules de ces deux sels ?



II-4-1-3 - Écrire et équilibrer l'équation de la réaction de l'acide sulfurique sur le phosphate tricalcique.

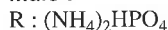


Remarque : le traitement de la fluoroapatite conduit au fluorure d'hydrogène (HF), comme sous-produit. Celui-ci est éliminé du réacteur par aspiration et utilisé ultérieurement, par exemple, pour la préparation des

fluorures (NaF...).

II-4-2 - Le phosphate diammonique.

Par action de l'ammoniac sur l'acide orthophosphorique, on peut obtenir du phosphate diammonique (DAP) de masse molaire 132 g.mol⁻¹. Quelle est sa formule ?

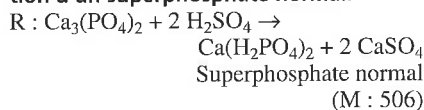


II-4-3 - Superphosphate.

II-4-3-1 - Comment prépare-t-on un superphosphate ?

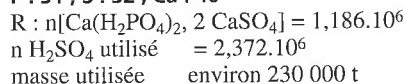
R : Par action de H₂SO₄ sur le phosphate naturel Ca₃(PO₄)₂

II-4-4-2 - Écrire l'équation de la préparation d'un superphosphate normal.



II-4-4-3 - Calculer la masse d'acide sulfurique pur utilisée par an dans la production française de superphosphate normal qui s'élève à 600 000 t.

On donne en g.mol⁻¹ : H : 1 ; O : 16 ; P : 31 ; S : 32 ; Ca : 40



II-5 - Pour nourrir la population de la planète en l'an 2000, il faudra réaliser, sur tous les sols cultivés de la Terre, la même productivité qu'en Europe de l'Ouest aujourd'hui. Ce but peut être atteint grâce aux engrais et aux produits phytosanitaires.

Le tableau qui suit répertorie quelques

Caractères

Industrie à faible valeur ajoutée

Synthèse délicate, innovation

et recherche

Procédés de fabrication

connus de longue date

Molécules organiques complexes,

chimie fine

Tonnages importants

Industrie en expansion constante

P ou E

caractères économiques des industries des engrais (E) et des produits phytosanitaires (P). Indiquer par E ou par P à laquelle de ces deux industries s'applique chacune des caractéristiques.

R : dans l'ordre : E - P - E - P - E - P

III - Utilisations - mode d'action - "nuisances" des engrais

III-1 - Certains engrais chimiques comportent une forte proportion de nitrate d'ammonium.

III-1-1 - Quel est le principal intérêt de l'utilisation de cet engrais ?

R : L'azote y figure sous deux formes : NO₃⁻ assimilable rapidement, NH₄⁺ assimilable après transformation.

III-1-2 - Quels risques présentent une utilisation trop massive ?

R : Lessivage de NO₃⁻ et pollution ; favorise la verse des céréales (fragilisation des tiges) ; diminue la qualité de certains légumes (trop forte teneur en eau, pomme de terre, par exemple).

II-1-3 - Un apport d'engrais azoté s'avère nécessaire, alors que les cultures sont en cours de végétation. Lequel choisir : fumier, nitrate de sodium ou urée ?

R : Nitrate de sodium, NO₃⁻ étant la seule forme assimilable rapidement.

III-1-4 - Le sulfate d'ammonium est-il conseillé pour les terrains trop acides ou trop basiques ?

R : Basiques (acidité de NH₄⁺)

Bordeaux, 1989

III-2 - L'azote sous forme organique.

III-2-1 - Citer deux engrais d'origine organique.

R : Fumier, varechs, guano...

III-2-2 - Définir un engrais vert.

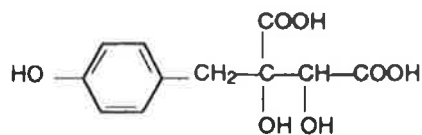
R : Cultures destinées à être enfouies (légumineuses), afin de servir d'engrais aux cultures suivantes.

III-3 - L'assimilation des engrais phosphatés.

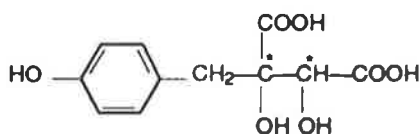
III-3-1 - Quel intérêt présente le superphosphate par rapport au phosphate naturel ?

R : Soluble dans l'eau, facilement assimilable par les plantes.

III-3-2 - L'acide piscidique est sécrété par les racines de certaines légumineuses tropicales telles que le Cajanus cajan utilisé dans les assolements en Inde. L'acide piscidique permet aux plantes d'assimiler directement les phosphates de fer (III). Cet acide a pour formule :



III-3-2-1 - Indiquer par un astérisque (*) le (ou les) atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) dans cette molécule.



R :

Citer au moins deux fonction présentes dans cet acide.

R : Phénol, acide, alcool

III-4 - HNO₃ et fertilisation (ou pollution ?).

III-4-1 - Le diazote et le dioxygène réagissent-ils facilement l'un avec l'autre ? oui non

R : Non

Indiquez une observation justifiant votre réponse :

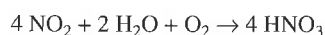
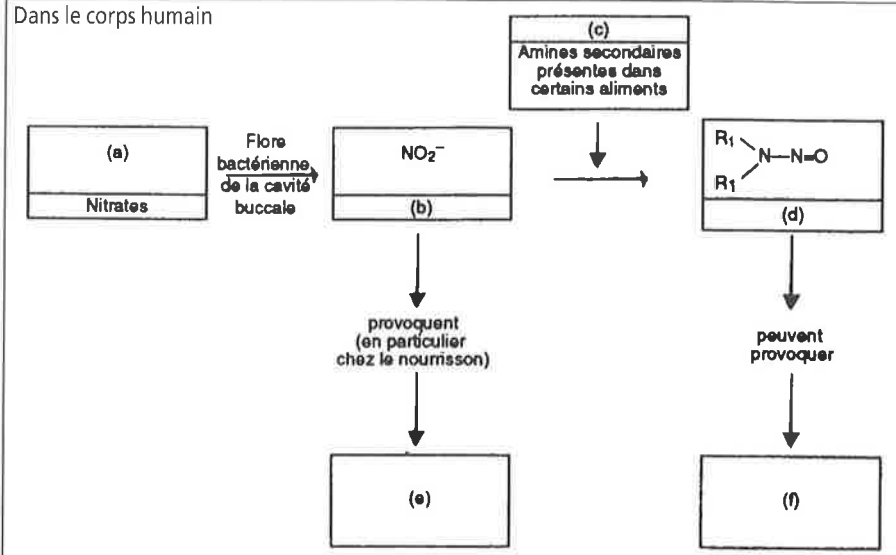
R : Présence de N₂ et O₂ dans l'air atmosphérique

III-4-2 - En présence d'éclair, lors des orages, le diazote et le dioxygène réagissent pour donner du monoxyde d'azote, puis du dioxyde d'azote et, enfin, en présence de vapeur d'eau, de l'acide nitrique. Écrire les équations bilan de ces trois réactions.

R : N₂ + O₂ → 2 NO

2 NO + O₂ → 2 NO₂

Dans le corps humain



III-4-3 - La masse moyenne annuelle d'acide nitrique apportée par les pluies sur le territoire français métropolitain (550 000 km²) est de 3,85.10⁵ tonnes en tenant compte de toutes les sources d'acide nitrique.

Calculer la masse moyenne d'azote apportée annuellement, à l'hectare, par ces pluies nitriques.

R : 1,6 kg

Sachant que la masse d'azote apportée sous forme d'engrais artificiels s'élève, en moyenne, à 100 kg par hectare et par an, en déduire si les pluies nitriques ont, sur la fertilisation des sols, un rôle important ? négligeable ?

R : Négligeable

Concours national, 1989, Toulouse, 1989

Remarque : de toute façon, si la teneur était suffisante pour que HNO₃ ait un rôle fertilisant, l'effet néfaste de la fonction acide interviendrait bien avant.

III-5 - Quelle carence est responsable de la chlorose.

R : Carence en Fe et Mo.

III-6 - Compléter les cases du schéma ci-dessus :

R : (a) : NO₃ (b) : nitrites

(c) : (R₁)₂-NH (d) : nitrosamines ;

(e) : méthémoglobinémie (f) : cancer

Référence du schéma : Nitrat-Story

Photochimie 94

Ce supplément au numéro 7 de L'Actualité Chimique (décembre 1994) a été réalisé par le Club EDF Photochimie et le groupe Photochimie de la Société Française de Chimie.

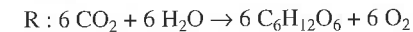
211 p., 180 F, disponible à la SFC.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75007 Paris.
Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.

2e partie : Les produits phytosanitaires

I - La synthèse chlorophyllienne

I-1 - Écrire l'équation bilan de cette réaction :



I-2 - Les 15 phrases qui suivent constituent autant de propositions concernant la synthèse chlorophyllienne. Indiquer par une croix, dans la case qui convient, si chacune d'entre elles est juste ou fausse.

R :
1 → F ; 2 → V ; 3 → F ; 4 → V ;

Propositions

- 1 - Les premières études sur la synthèse (ou assimilation chlorophyllienne) sont une conséquence directe de la première révolution industrielle (développement des applications de la machine à vapeur de 1770 à 1830).
- 2 - Elles ont été publiées en 1788 par le physiologiste genevois Jean Senebier et ont vu leur validité confirmée en 1798 par Nicolas Théodore de Saussure.
- 3 - Cette synthèse constitue l'un des principaux travaux de l'École de Lavoisier (1743-1794) et de ses disciples (Priestley, mort en 1804 et Mayer qui a énoncé le principe de la conservation de l'énergie en 1842).
- 4 - Ces travaux ont montré que l'assimilation chlorophyllienne et la respiration animale sont deux processus antagonistes, c'est-à-dire aux conséquences inverses.
- 5 - La synthèse chlorophyllienne aurait plusieurs origines, dont l'une serait thermique : "l'effet de serre" ferait que les cellules végétales "s'ouvrent" sous l'action de la chaleur et arrivent ainsi à mieux capter le gaz carbonique de l'air ambiant.
- 6 - La seconde cause, associée à l'effet de serre serait le rayonnement UV du soleil (180 à 380 nm).
- 7 - La synthèse chlorophyllienne est provoquée par la lumière visible (380 à 750 nm) qui excite des empilements de molécules de chlorophylle contenues dans les cellules végétales.
- 8 - Cette excitation photonique est transmise au niveau de sites privilégiés (les photosystèmes I et II) où ont lieu les deux réactions photochimiques de décomposition de l'eau et de transfert d'une paire d'électrons ainsi que d'un proton sur le NDP⁺ ; la réaction thermique (c'est-à-dire non photochimique) de réduction du dioxyde de carbone en un précurseur des sucres ayant lieu de son côté par l'intermédiaire du NADPH formé.
- 9 - La formation du dioxygène s'avère être ainsi une conséquence de la réduction du dioxyde de carbone conformément à l'équation :
 $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + [\text{HCHO}]$
- 10 - Comme on le voit, la synthèse chlorophyllienne est une réaction en une seule étape.
- 11 - Au cours de cette synthèse, l'enzyme NADP⁺, espèce qui évolue vers NADPH sous l'action des protons et des électrons issus de la décomposition photochimique de l'eau, est régénérée.
- 12 - Pratiquement, la totalité du dioxygène de l'atmosphère actuelle provient des molécules d'eau impliquées dans la synthèse chlorophyllienne.
- 13 - Dans cette synthèse, la réduction du dioxyde de carbone n'est pas une réaction photochimique.
- 14 - De l'eau se forme parallèlement à la réduction du dioxyde de carbone.
- 15 - Au niveau de l'équation bilan, l'assimilation chlorophyllienne constitue un cas particulier d'une réaction entre le dioxyde de carbone, un accepteur d'hydrogène et un donneur d'hydrogène.

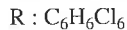
5 → F ; 6 → F ; 7 → V ; 8 → F ;
9 → V ; 10 → F ; 11 → F ; 12 → V ;
13 → F ; 14 → V ; 15 → F.

Nice, 1990-1991

II - Les pesticides

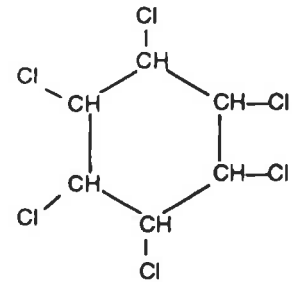
II-1 - Le lindane, est le nom commercial d'un insecticide dont le nom officiel est hexachlorocyclohexane, en toute rigueur : 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane.

Donner sa formule moléculaire :



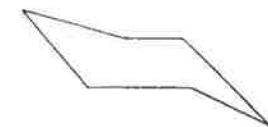
II-1-1 Écrire sa formule développée plane.

R :



II-1-2 - Dessiner la forme réelle du cycle (ou conformation) la plus stable.

R :

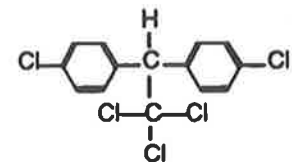


II-1-3 - La demi-vie du lindane est de 2 ans. Pourquoi est-ce préjudiciable à l'environnement ?

R : Persistance de la toxicité, rémanence

Amiens, Pau, 1989

II-2 - Le DDT est un insecticide de formule :



Il a permis d'enrayer les grandes épidémies (typhus, malaria...). Cependant, il constitue un danger à long terme. Au bout de 17 ans, il subsiste encore 39 % du DDT répandu dans le sol. L'Homme lui-même est contaminé. Dans les années 60-70, les graisses d'un Américain contenaient en moyen 12 ppm de DDT, celles d'un Français 5,2 ppm. Dans la plupart des pays industrialisés, son utilisation est donc interdite.

II-2-1 - A l'aide de la formule développée, justifiez le sigle DDT.

R : dichloro-diphényl-trichloroéthane.

II-2-2 - Donner la signification de ppm

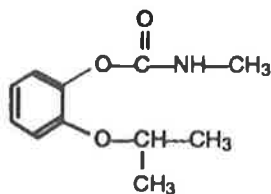
R : partie par million.

II-2-3 - Le DDT fut préparé pour la première fois en 1874 ? 1926 ? 1942 ? 1966 ?

R : préparé en 1874, utilisé pour la première fois en 1939 en Suisse contre les doryphores.

Paris - Dijon, 1989

II-3 - Le Baygon, est un autre insecticide utilisé actuellement. Sa formule semi-développée est la suivante :



Donner le nom des fonctions chimiques ou liaisons présentes dans ce composé.

R :
 RCO-OR' fonction ester
 R-O-R' fonction éther oxyde
 -CO-NH- fonction amide
 -O-CO-NH- fonction carbamate

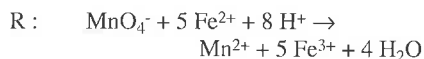
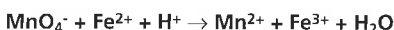
Paris, 1989

II-4 - Poudre KB jardin

On utilise une poudre KB jardin dans la lutte contre la chlorose. Cette poudre est conditionnée en paquet de 200 g qui contient 28 % en masse de FeII. On dose 100 mL d'une solution contenant 4 g de poudre par du permanganate de potassium de concentration 5.10^{-2} mol.L⁻¹.

La masse molaire du fer est :
 Fe = 56 g. mol⁻¹.

II-4-1 - Compléter l'équation de la réaction d'oxydoréduction mise en jeu

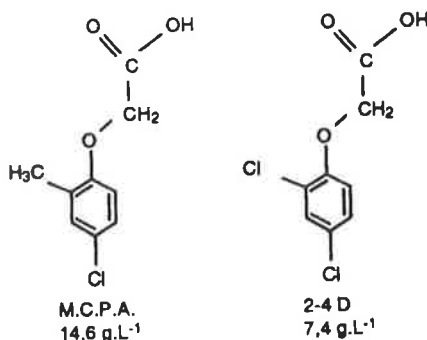


II-4-2 - Préciser l'oxydant et le réducteur
 R : Oxydant MnO_4^- ; réducteur Fe^{2+}

II-4-3 - Calculer le volume de permanganate ajouté au point d'équivalence du dosage de l'échantillon de poudre KB jardin : 8 cm³ ? 80 cm³ ? 800 cm³ ?
 R : 80 cm³

Limoges, 1989

II-5 - Le Géral, est un désherbant présenté en bombe aérosol de 270 mL. Il associe deux produits actifs : le MCPA et



le 2-4 D.

II-5-1 - Calculer la concentration molaire du MCPA
 R : 0,073 mol.L⁻¹

II-5-2 - Calculer la concentration molaire du 2-4 D
 R : 0,033 mol. L⁻¹

Calculer les masses de MCPA et de 2-4 D contenues dans une bombe aérosol
 R : ≈ 4 g de MCPA et 2 g de 2-4 D

Nice, Toulon, 1989

II-6 Fongicides

II-6-1 - Citer un fongicide très utilisé dans la lutte contre le mildiou
 R : Le sulfate de cuivre (bouillie bordelaise, bouillie bourguignonne)

II-6-2 - Donner la composition chimique de la bouillie bordelaise
 R : CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}$ et Ca(OH)_2

II-6-3 - Que signifie l'expression « soufre micronisé » ? Quelle est l'utilisation de ce soufre ?
 R : Soufre réduit en poudre très fine, utilisé dans la lutte contre l'oïdium.

Toulouse, Nancy-Metz, 1989



CENTRE NATIONAL
 DE LA RECHERCHE
 SCIENTIFIQUE

CNRS Formation

au service de l'Entreprise

du 9 au 13 septembre 1996 à GIF-SUR-YVETTE (91)

du 16 au 20 septembre 1996 à CAEN (14)

du 23 au 26 septembre 1996 à STRASBOURG (67)

du 23 au 27 septembre 1996 à GIF-SUR-YVETTE (91)

du 30 septembre au 4 octobre 1996 à VILLEURBANNE (69)

du 7 au 11 octobre 1996 à ORSAY (91)

du 7 au 11 octobre 1996 à ORSAY (91)

Bases et pratique des méthodes chromatographiques

Instrumentation nucléaire pour la détection des rayonnements

RMN haute résolution : méthodes multi-impulsionnelles et RMN 2 D

Bases et pratique des méthodes modernes d'électrophorèse

Analyse quantitative de gaz par spectrométrie de masse

Spectrométrie de masse en chimie et biologie

Initiation aux méthodes de spectroscopie laser : applications à la chimie et à la biologie

Catalogue, programme et inscriptions :

CNRS Formation

1 place Aristide Briand- 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00

Une seule chimie : histoire d'une idée féconde au XIXe siècle

Myriam Scheidecker-Chevallier* maître de conférences

An one chemistry : the story of a fertile idea at XIXth century

In history of science, the analogy principle is often used by scientists to root their hypotheses. During the nineteenth century well known chemists such as Berzelius, Liebig, Dumas, Laurent, Gerhart, Wurtz, Kékulé, Berthelot...made intensely use of this fruitful idea : unification of organic and inorganic chemistry.

XIXe siècle, principe d'analogie, chimie organique, chimie minérale, unification des deux chimies.

Nineteenth century, analogy principle, inorganic chemistry, organic chemistry, unification of the two chemistries

Souvent, les épistémologues et historiens des sciences mettent en évidence le rôle que jouent, dans la construction des théories scientifiques, certains « principes » ou « croyances » fortement enracinées dans l'esprit humain et qui reviennent comme un leitmotiv à différentes périodes de l'histoire. Ainsi Newton, guidé par le célèbre principe d'analogie : « *la marche de la Nature est donc très simple et toujours conforme à elle-même* », envisage la réactivité chimique selon la loi de l'attraction universelle, donnant par là un programme de recherche motivant à toute une génération de chimistes jusqu'à Claude-Louis Berthollet, au début du XIXe siècle. Pour citer un autre exemple célèbre, en 1840, R. Mayer conçoit le principe « d'équivalence » de la chaleur et du travail en s'appuyant sur une certitude philosophique inspirée

de la « *Natürphilosophie* » selon laquelle la « Force » exprimant la rationalité de la nature doit se conserver à travers toutes les transformations [1].

Nous nous proposons de montrer dans cet article le rôle qu'a joué l'éternel principe de « l'unité de la Nature », dans l'édification de la chimie organique tout au long du XIXe siècle.

Si l'on remonte à la conception des alchimistes, les trois règnes de la Nature : animal, végétal, minéral, obéissent à des lois analogues ; l'unité de la Nature sur la terre s'observe partout : ainsi, tous les métaux comme les animaux et les plantes mûrissent à leur rythme dans le sein de la terre, et sans doute, à condition d'attendre suffisamment, parviendront à maturité pour donner de l'or. Par la suite, avec Galilée, le monde supralunaire et le monde sublunaire, longtemps séparés par la physique d'Aristote, s'unifient. Mais en même temps, avec l'arrivée de la science baconnienne, on s'attache à observer, sans trop d'a priori, les êtres de la Nature, trouvant préférable de les distinguer d'abord avant de les réunir trop hâtivement dans un grand Tout. Dans le domaine de la chimie, la chimie organique, c'est-à-dire la chimie des substances tirées des organismes vivants : végétaux et animaux, apparaît comme

différente de la chimie du règne minéral. Ces corps organiques, fragiles et complexes, facilement décomposables, ne sont-ils pas l'œuvre exclusive de forces mystérieuses qui échappent à l'homme : la force « vitale » ou la force « végétative » ? Or, dès la fin du XVIIIe siècle, Scheele identifie et caractérise des acides « organiques » et prouve qu'ils sont composés des mêmes éléments carbone, hydrogène, oxygène que l'on trouve aussi dans les minéraux... L'unification de la chimie est en route.

L'héritage de A.L. Lavoisier

Lorsque Lavoisier crée le nouveau concept d'acidité, à savoir que la présence de l'élément oxygène confère aux corps leur caractère acide, il essaye d'en prouver la validité aussi bien dans le monde organique que dans le monde minéral. Les acides végétaux tout comme ceux du soufre, du phosphore, de l'azote sont constitués d'un « radical » uni à l'oxygène : « *le vinaigre étant un acide, l'analogie conduisait seule à conclure qu'il contenait de l'oxygène ; mais cette vérité est prouvée de plus par des expériences directes. Premièrement le vin ne peut se convertir en vinaigre qu'autant qu'il a le contact de l'air et qu'autant que cet air contient du gaz*

* Équipe d'histoire des sciences, Laboratoire de chimie organique du fluor, Université de Nice-Sophia-Antipolis, BP 71, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 92.09.93.84. Fax : 92.07.61.56.

oxygène. *Secondement cette opération est accompagnée d'une diminution du volume de l'air dans laquelle elle se fait, et cette diminution de volume est occasionnée par l'absorption du gaz oxygène. Troisièmement on peut transformer le vin en vinaigre, en l'oxygénant par quelque moyen que ce soit* ». Il y a dans cette prise de position de Lavoisier un présupposé évident d'unité des deux chimies.

Berzelius, qui accepte dans un premier temps cette généralisation du concept d'acidité aux deux chimies, ne tarde pas à tomber sur des anomalies gênantes. Comment se fait-il que les trois oxydes de carbone: CO, C₂O₃ (acide oxalique), CO₂, dont la proportion d'oxygène est croissante, n'ont pas leur caractère acide qui varie dans le même sens comme le préconisait Lavoisier ? L'acide oxalique, qui provient du monde organique, est le plus fort alors que, relativement aux deux autres, sa proportion d'oxygène n'est pas la plus élevée. Les composés organiques obéissent-ils aux lois de la théorie atomique de Dalton ? Vers 1814, Berzelius arrive à la conclusion qu'il y a bien des proportions définies entre éléments constitutifs des corps organiques, mais que ces proportions ne sont pas toujours des nombres simples, petits et entiers comme pour les composés minéraux. Berzelius envisage pendant un temps d'autres principes théoriques pour réglementer les combinaisons de la chimie organique.

Bien vite, les méthodes d'analyse pondérale se perfectionnant, et suite aux travaux de Chevreul sur la saponification et les propriétés des acides gras organiques, Berzelius réalise qu'une théorie dualistique est envisageable aussi bien pour les composés minéraux que pour les composés organiques. Selon cette théorie, les corps quels qu'ils soient sont constitués de deux parties antagonistes, agissant comme deux masses douées d'électricités différentes et maintenues en combinaisons par l'action mutuelle de ces deux électricités ; cette théorie explique, de plus, qu'un corps binaire n'ayant presque jamais ses deux électricités exactement saturées est encore apte, avec son électricité résiduelle, à produire de nouvelles combinaisons : ternaires, quaternaires, etc. Un sel est toujours un composé provenant de l'addition d'un acide (électronégatif) et

d'une base (électropositive). Berzelius, ayant mis au point sa théorie "acide-base-sel" en chimie minérale ne peut résister à l'idée de la généraliser aux composés de la chimie organique sur la base d'arguments tirés du principe d'analogie.

Ainsi, l'acide acétique doit s'écrire (C₄H₆). O₃ + H₂O par analogie avec l'acide sulfurique S.O₃ + H₂O ; de 1830 à 1840 Berzelius impose sa méthode dualistique d'écriture des réactions chimiques et ce, aussi bien pour la chimie organique que pour la chimie minérale.

En 1828, comme on le sait, Wöhler obtient l'urée au cours d'une réaction où le cyanate d'ammonium est attendu. Outre que cela révèle au monde scientifique l'existence de composés isomères, on conclut aujourd'hui, un peu hâtivement parfois, que cette synthèse a fortement contribué à l'unification des deux chimies. Ce n'est pas si simple : en réalité, ni Berzelius, ni Müller, ni Liebig, ni Wöhler lui-même n'ont renoncé au vitalisme après cela. Après tout, les conditions réactionnelles de cette synthèse sont assez brutales, elles ne sont pas celles des processus vivants au sein des organismes. Müller prétend même que l'urée n'est pas un corps organique, c'est un corps minéral trouvé dans les excréments. D'autres affirment que l'isomérisation est une caractéristique des seuls corps organiques. Ainsi, nous le voyons, la synthèse de l'urée, à cette époque, est un argument qui sert aussi bien la thèse de l'unification que la thèse inverse.

L'unification chez quelques grands noms de la recherche en chimie organique

En 1837, Liebig et Dumas proclament que l'unification de la chimie est accomplie. En effet, avec les radicaux tels que le méthyle, l'éthyle, le benzoïle, ils peuvent affirmer que la seule différence entre la chimie organique et minérale est que, pour la première, les radicaux sont complexes alors que, pour la seconde, les radicaux sont des corps simples ; à part cela, les mêmes lois gouvernent les deux classes.

Au cours des décades suivantes, le principe d'unification de la chimie va



Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), président de la Société Chimique de Paris en 1859. Il a été également ministre de l'Agriculture et du Commerce.

s'appuyer sur d'autres bases. Laurent, en s'intéressant à des réactions entre le chlore et le naphthalène, constate que non seulement cet halogène peut s'ajouter à l'hydrocarbure mais qu'il peut aussi se substituer à l'hydrogène sans que les propriétés de l'hydrocarbure changent de manière significative. De plus, il devient très difficile de retirer le chlore une fois substitué ; Laurent postule alors que le chlore fait partie du « noyau » de la molécule, structure géométrique tridimensionnelle particulièrement stable. Dans son idée, non seulement le chlore, élément électronégatif, prend la place de l'hydrogène, élément électropositif, mais il en assure les fonctions. Alors, de deux choses l'une : ou bien la chimie organique et la chimie minérale n'obéissent pas aux mêmes lois, ou bien la théorie dualistique de Berzelius s'écroule et il faut inventer une nouvelle théorie pour la chimie. Laurent n'hésite pas à combattre le dualisme. Après bien des hésitations, et finalement lorsqu'il obtient l'acide trichloro-acétique, Dumas se plie aux idées de Laurent, pour sauver dit-il l'unité de la chimie, et abandonne lui aussi la théorie dualistique : « *En chimie organique, il existe certains types qui se conservent alors même qu'à la place de l'hydrogène qu'ils renferment on vient à introduire des volumes égaux de chlore, de brome ou d'iode* ». Ainsi donc, pour Dumas, le « type » (mais également pour Laurent le « noyau ») est une sorte de support matériel, de squelette qui persiste dans les réactions de substitution.

Gerhardt, en suivant une voie différente de son ami Laurent, porte un coup non moins fatal au dualisme. Son but est de chercher des lois générales indépendantes de toute théorie sur la prédisposition des molécules, car dit-il : « à notre avis il faut complètement modifier nos idées sur la constitution des corps et admettre qu'on ne peut exprimer par des formules qu'une constitution relative et non un arrangement absolu des atomes dans le sens de la théorie électrochimique ». Il proclame lui-aussi bien haut qu'il a réussi une « fusion complète » entre les deux chimies lorsqu'il développe sa théorie des « types ». Il classe alors tous les composés organiques connus dans quatre types de la chimie inorganique : le type « eau », le type « ammoniac », le type « hydrogène », le type « acide chlorhydrique ». A ces quatre types viendra bientôt s'ajouter le type « méthane », l'hydrogène de ce dernier type pouvant être facilement remplacé par des groupes organiques fonctionnels. Mais pour Gerhardt, contrairement à Dumas et Laurent, la notion de type est une notion totalement abstraite : « les formules chimiques n'expriment et ne peuvent exprimer que des rapports, des analogies... un même corps peut avoir plusieurs formules rationnelles » et, ajoute-t-il, pour se démarquer : « mes types signifient tout autre chose que les types de M. Dumas, ceux-ci se rapportent à l'arrangement supposé des atomes dans les corps, arrangement qui, dans mon opinion, est inaccessible à l'expérience ».

Il est intéressant de noter, concernant Dumas, qu'il fait jouer l'analogie entre les deux chimies dans le sens inverse. Lorsqu'au milieu du siècle, il reprend l'hypothèse que Prout, le chimiste anglais, a formulée en 1810, selon laquelle les poids atomiques de tous les éléments sont des multiples entiers du poids atomique de l'hydrogène, il suppose que les découvertes en chimie organique vont permettre de vérifier cette hypothèse. Les corps simples de la chimie minérale, par analogie avec les « radicaux » de la chimie organique, seraient des « radicaux » eux aussi, et il s'efforce de constituer dans les « familles » des corps simples des séries en les rangeant suivant leur poids équivalents croissants tout en les comparant aux séries homologues de la chimie organique.

Un peu plus tard, Wurtz, estimant que l'unité de la chimie n'est pas encore achevée, revendique lui-aussi l'honneur de contribuer à la parfaire : l'originalité de sa contribution est de remarquer que certains composés organiques, comme l'oxyde d'éthylène, sont comparables à certains oxydes de métaux « diatomiques » comme le baryum, le calcium, le strontium... L'éthylène serait un radical analogue à ces métaux « diatomiques » (nous dirions divalents). Il fait remarquer dans le discours qu'il prononce à la Chemical Society de Londres, en 1862, qu'un tel résultat prouve : « [...] that there is but one chemistry, and that the laws which regulate the constitution of organic bodies apply with equal force to the compounds of mineral chemistry and mineralogy ».

Kékulé a l'idée, quant à lui, de faire jouer l'analogie dans l'autre sens : il étend le concept de valence d'abord défini pour les radicaux organiques aux atomes des éléments eux-mêmes. cette piste deviendra particulièrement féconde, comme on le sait, par la suite.

Quant à la contribution, très connue, de Berthelot à l'unification de la chimie, des études complètes s'attachent à montrer [2] que la systématisation qu'il a instauré, certes avec brio, pour les synthèses organiques directes (1850-1860) ne doit pas être considérée, loin de là, comme l'unique argument décisif ayant permis de fusionner les deux chimies.



Adolphe Wurtz (1817-1884), président de la Société Chimique de Paris en 1864, 1874 et 1878. Créateur du *Bulletin de la Société Chimique de Paris*.

L'unification dans l'enseignement et la vulgarisation scientifique

En 1853, le professeur Hofmann, dans son introduction au cours de chimie organique, professé au Laboratory of the Royal Institution of Great Britain [3], montre qu'il est bien difficile de trouver une ligne de démarcation nette entre les deux chimies.

Ce n'est pas la possibilité de synthétiser ou non des substances qui différencie la chimie minérale de l'organique : il y a des minéraux complexes qui n'ont pas encore été synthétisés alors que des produits organiques le sont couramment.

Ce n'est pas davantage la simplicité de leur formule brute : la méthylamine a une formule autrement plus simple que celle de l'alun ou de la tourmaline.

Est-ce la stabilité, c'est-à-dire la plus ou moins grande facilité de se détruire facilement sous l'effet de forces extérieures ? Pas davantage : « *some bodies hitherto exclusively obtained from vegetable or animal structures present a degree of persistence and stability which is truly marvellous: naphthalin and par naphthalin [...]* », La faculté de produire des cristaux de formes géométriques régulières existe dans les deux classes etc. etc. Alors, poursuit-il : « *I am almost afraid gentlemen you will object to me, that in denying the distinction of inorganic and organic compounds, I lose the very ground upon which I stand, and that any other title for the lectures I intend to give you would have been better than the one which I have chosen* ».

C'est finalement seulement pour la facilité des classifications et pour l'enseignement qu'Hofmann trouve pertinent de garder une division. La chimie organique est tout simplement : « *the chemistry of carbon and its compounds* », elle ne diffère en rien de la chimie minérale.

En 1865, Alfred Maufry dans la « *Revue des deux Mondes* » [4] s'émerveille de cette unification des deux chimies ; aussi dit-il à ses lecteurs, dans le style un tant soit peu grandiloquent de l'époque : « [...] on comprit que non seulement les éléments formateurs sont les mêmes mais que, pour les substances organiques et les substances inorganiques il y a la même loi de proportion-

nalité dans l'union des molécules. Le végétal et l'homme, envisagés matériellement, ne sont donc au fond qu'un laboratoire vivant qui puise les produits chimiques dont il se sert dans toute la nature ; les substances simples obéissent dans l'organisme aux mêmes règles que celles qu'elles suivent par ailleurs ».



Marcelin Berthelot (1827-1907), président de la Société Chimique de Paris en 1866, 1875, 1882 et 1889.

Comme Dumas, il est fasciné par l'hypothèse de Prout « [...] cette unité de la matière séduit singulièrement l'esprit, et les nombreux corps composés qui dans les matières provenant des animaux et végétaux, ont les allures, les propriétés générales, la physiologie des corps simples, donnent une extrême probabilité à l'hypothèse que les corps simples ne sont eux-mêmes que des corps composés d'éléments identiques, mais inégalement groupés ou associés ».

Il ne cache pas son admiration non plus quand il évoque la synthèse de l'acétylène, c'est cette idée de l'unification de la chimie qui pousse Berthelot, dit-il : « à varier et perfectionner ses procédés pour créer de toutes pièces un ordre entier de matières organiques [...] de-là chez l'habile chimiste la pensée que l'acétylène pourrait être obtenu par la réunion directe de ses éléments [...] on fait circuler un courant d'hydrogène sur le charbon porté à l'incandescence et réduit en vapeur par l'arc électrique ; on obtient alors cette lumière éblouissante que nous avons tous contemplée au théâtre ou dans les fêtes publiques. Si on la produit dans un courant d'hydrogène ce gaz s'unit immédiatement au carbone vaporisé et l'acétylène prend naissance ».

Puis, comme toujours, des interrogations plus fondamentales viennent à la conscience : jusqu'où ira la science ? « cette unité vers laquelle tend la chimie, peut-elle nous faire supposer que des lois complètement identiques régissent le monde animé et le monde brut ? Devons-nous nous flatter de pouvoir un jour, non seulement refaire artificiellement toutes les matières organiques, mais reproduire à volonté les conditions dans lesquelles naîtra la végétation ou la vie ? Je ne le pense pas [...]. Longtemps, il est vrai on a cru aux générations spontanées ; mais cette idée a perdu chaque jour du terrain malgré la ténacité de ceux qui la défendent, et, grâce aux beaux travaux d'un chimiste français, M. Pasteur, elle vient d'être définitivement ruinée. Ces germes que l'on supposait prendre naissance tout à coup comme certains composés chimiques, ont trouvé leurs ancêtres ».

Cette grande idée de l'unification de la chimie a guidé les chimistes du XIXe siècle, nous l'avons vu, vers la recherche d'analogies multiples et, ce, dans les deux sens, tantôt les résultats obtenus en chimie minérale furent réutilisés à tort ou à raison pour la chimie organique, tantôt ce fut l'inverse. Les chimistes de renom furent particulièrement fiers de justifier leurs avancées au nom de ce but prestigieux ; Il semble d'ailleurs que la recherche de ce type de prestige refasse surface à chaque génération de chercheurs. Au XXe siècle, nous trouvons des théories électroniques, par exemple, mises en avant au nom de leur pouvoir d'unification des deux chimies : quand N.V Sidgwick [5] interprète le concept de Werner de coordination en termes électroniques, ne voit-il pas dans l'atome de Bohr un ensemble de principes qui unissent la synthèse structurale organique et la synthèse structurale inorganique ?

Références

- [1] Locqueneux R., *Histoire de la physique*, Que-sais-je ? PUF, 1987, 66.
- [2] Brooke J.H., Organic synthesis and the unification of chemistry, *British Journal for the History of science*, 1971, p. 363-392.
- [3] Hofmann A.W., A course of lectures on organic chemistry, *Medical times and Gazette*, 1853, 6, p.131-134.
- [4] Maufray A., Les progrès de la chimie Organique, *Revue des Deux Mondes*, 1865, p. 165-206.
- [5] Sidgwick N.V., Coordination Compounds and the Bohr atom, *Journal of the chemical Society*, 1923, 123, p. 725-730.

Recherche

JOURNÉES
DE LA DIVISION CHIMIE
DE COORDINATION 1995

Depuis 1988, la division Chimie de coordination organise chaque année au mois de décembre, à l'occasion de la remise de son prix, deux journées de colloque. Cette année un nouveau prix a été décerné, concrétisant les accords européens entre la SFC et la Société italienne sœur. Ce prix sera décerné en alternance par un jury français à un chimiste italien et inversement. Le choix pour le premier Prix franco-italien s'est porté sur le professeur Longoni, de l'université de Bologne, et le prix lui a été remis à Versailles par le professeur Marc Julia, président de la SFC.

Ces deux journées se sont tenues à l'université de Versailles-Saint-Quentin les 13 et 14 décembre 1995, ce qui a permis à tous les participants de découvrir le site prestigieux et le dynamisme de cette jeune université. Celle-ci, sous l'impulsion du président Garnier, a vu sa composante recherche se développer très rapidement et efficacement, la chimie de coordination y occupant un secteur très privilégié, ce qui ne peut que réjouir notre communauté.

Il faut remercier le comité d'organisation, F. Sécheresse et M.F. Lamalle, ainsi que les jeunes sociétaires de la SFC de Versailles, qui, dans une période défavorable (grèves des transports), a réussi à rassembler sur le site de Versailles plus d'une centaine de participants. Les communications flash associées aux posters ont connu un large succès car plus de quarante jeunes chercheurs ont pu présenter leurs résultats.

Dans sa conférence d'ouverture « *Computational approaches in coordination chemistry: status and perspectives* », le Dr E. Wimmer, directeur scientifique

de Biosym, European Center for Computational Science and Technology, a su faire simplement l'état de l'art en chimie théorique et montrer aux chimistes l'intérêt et l'aide que cette discipline peut apporter aux chimistes engagés dans la synthèse, la caractérisation et la modélisation de molécules nouvelles. Le Dr Wimmer a ébloui son auditoire par la qualité pédagogique des représentations moléculaires que les nouveaux programmes permettent de réaliser. Un article du Dr Wimmer sera publié prochainement dans cette revue.

La richesse de la chimie de coordination est chaque jour illustrée par les échanges qu'elle a réussi à établir avec des disciplines aussi différentes que la chimie organique, la catalyse, ou la biologie.

C'est à la frontière de cette dernière que le Dr Girerd, de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay, a choisi de développer ses idées. Dans sa conférence « *Enzymes à un seul atome de fer non hémique et modèles chimiques* », il a montré avec élégance comment l'imagination du chimiste peut le conduire vers la modélisation d'antibiotiques naturels comme la bléomycine. Après avoir montré que la forme active de cette molécule contenait un groupe Fe(III)-OOH, il a réussi à synthétiser un complexe

spectroscopiquement comparable à la bléomycine-Fe(III) qui, par oxydation, conduit à la forme instable $[L_3Fe(III)-OOH]^{2+}$ très proche de la forme active de la bléomycine. Par ailleurs, cette nouvelle molécule provoque la coupure *in vitro* de l'ADN. La fin de l'exposé du Dr Girerd a été consacrée à la modélisation des catéchols dioxygénases, l'objectif étant de synthétiser des molécules susceptibles de dégrader catalytiquement les aromatiques.

Le Pr J. Gladysz, de l'université de l'Utah à Salt Lake City a présenté un exposé intitulé « *New forms of coordinated carbon: unsupported C_x chains that span two transition metals* » dont l'objet est la préparation de fils moléculaires constitués de chaînes insaturées de carbone élémentaire. Les polyacétyléniques représentent un exemple de telles molécules en chimie organique, mais si les extrémités de la chaîne polycarbonée comportent un métal de transition, ces molécules pourront bénéficier de l'apport électronique des ions métalliques. A partir du précurseur $Re^*C\equiv CH$, dans lequel Re^* désigne l'entité $Cp^*Re(NO)[P(C_6H_5)_3]$ et par la réaction bien connue de couplage des acétyléniques, le dimère $Re^*C\equiv C-C\equiv CRe^*$ est obtenu sous forme d'un mélange de diastéréoisomères (SS-RR) et (SR-RS). Au-

delà de ce résultat somme toute attendu, et à partir de la réaction de Cadiot-Chodkiewicz, J. Gladysz a présenté une série d'autres résultats brillants. Il a réussi à relier les deux ions rhénium terminaux par des chaînes acétyléniques à 6 atomes de carbone, puis 12, et jusqu'à 20, ce qui représente une sorte de record, même si l'on peut penser qu'il n'y a pas de limite à ces enchaînements. L'intérêt de tels enchaînements a bien été mis en évidence par J. Gladysz. Ainsi, par oxydation électrochimique, il a observé la formation réversible d'un monocation radicalaire puis d'un dication. L'électron célibataire du monocation radicalaire se délocalise le long de la chaîne carbonée d'un rhénium à l'autre, ce qui augure du grand intérêt que représentent ces systèmes pour la transmission d'électrons entre sites métalliques à travers un séparateur carboné.

L'un des domaines les plus explorés à l'interface de la chimie de coordination et de la biologie est l'étude et la modélisation des protéines Fe-S, que ce soient les ferredoxines des plantes, des bactéries, ou les rubredoxines. Le Pr Ogino, de l'université de Tokoku au Japon, dont les travaux dans ce domaine sont reconnus, a présenté un exposé intitulé « *Syntheses, structures, and properties of abiological iron-sulfure clusters* ». Il a montré que les structures des clusters à base de Fe_nS_m , $n = 2$ et 4 , et $m = 4, 5, 6...$ pouvaient être modulées et contrôlées par le degré d'encombrement des autres ligands portés par le fer. Les clusters résultant de ces synthèses ont des propriétés fluxionnelles mises en évidence par des études RMN en fonction de la température. Il a montré aussi que l'on peut obtenir des clusters analogues à base de sélénium. Le Pr Ogino a conclu son exposé en soulignant que ces clusters Fe-S manifestaient à la fois des propriétés de donneurs et d'accepteurs d'électrons.

Dans sa conférence « *Bimetallic silver-iron and gold-iron carbonyl clusters* », le Pr Longoni, lauréat du Prix franco-italien de la SFC, s'est attaché à

J.F. Halet : prix de la division Chimie
de coordination 1995

Jean-François Halet est né en 1959. Après avoir soutenu sa thèse de docteur troisième cycle à Paris VI en 1984, sous la direction des professeurs J.-Y. Saillard et G. Jaouen, il effectue, de 1986 à 1988, des stages post-doctoraux dans les laboratoires du professeur D.M.P. Mingos à l'université d'Oxford (Grande-Bretagne) et du professeur R. Hoffmann à l'université Cornell (États-Unis), où il se spécialise en chimie théorique appliquée aux composés des métaux de transition moléculaires et de l'état solide. Il est actuellement chargé de recherche au CNRS dans le Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire (URA 1495) à Rennes. Il a reçu la médaille de bronze du CNRS en 1992. Jean-François Halet s'intéresse actuellement à l'étude théorique de la liaison chimique dans certains composés organométalliques et/ou inorganiques comportant des ligands chalcogénés, carbonés ou borocarbonés moléculaires et de l'état solide. Un accent particulier est mis sur leurs similitudes et leurs différences.

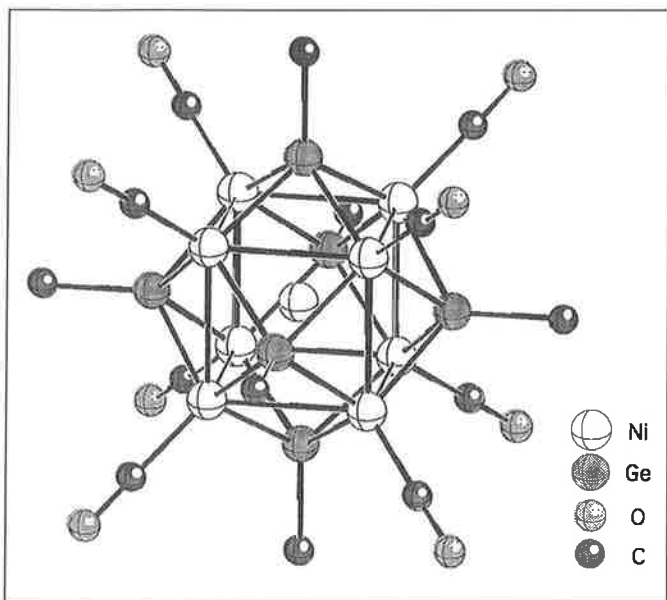


Figure 1 - $\text{Ni}_9(\mu_4\text{-GeEt})_6(\text{CO})_8$: 124 électrons.

rationaliser la réaction de condensation rédox entre $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ et les ions M^+ , $\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$. A la faveur d'un travail à la fois brillant et très vaste, le Pr Longoni a mis en évidence des structures linéaires trimétalliques Fe-M-Fe ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) dont l'analyse isolobale l'a conduit à imaginer des clusters cycliques dans lesquels l'insaturation des atomes de fer associée à des distorsions du squelette métallique les font passer sous forme d'éther couronne susceptibles de loger un autre ion métallique. Parmi les nombreux exemples présentés, citons un cluster à 13 centres d'argent décrit comme un cuboctaèdre centré d'atomes d'argent dont les faces triangulaires sont coiffées par les fragments $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Les études RPE conduites parallèlement aux études structurales ont permis de préciser dans ces structures complexes la localisation d'un électron célibataire.

J. F. Hallet, lauréat du prix de la division Chimie de coordination est bien connu et apprécié de notre communauté scientifique. Sa conférence « *Utilisation de l'outil théorique à la compréhension d'architectures complexes en chimie moléculaire et à l'état solide* » a clôturé la deuxième journée. Les clusters ou agrégats moléculaires adoptent en général un arrangement spatial de polyèdre avec un cœur central consti-

tué d'atomes métalliques.

Le décompte des électrons y est simple si certaines règles sont respectées. Pour différentes raisons, isomérisation de squelette ou fluxionnalité, certaines structures échappent à ces règles. Par ses travaux théoriques, J. F. Hallet a pu montrer que plusieurs décomptes électroniques étaient possibles, de 76 à 120 électrons, sans altération notable du cube métallique (rupture de liaison, réarrangement structural). Lorsqu'un atome vient occuper le centre du cube (figure 1), le nombre d'électrons peut atteindre 121 à 130. Ces composés se trouvent alors à la frontière de la chimie moléculaire et de la chimie de l'état solide. Ces travaux théoriques ont été appréciés en ce sens qu'ils représentent une aide significative à la synthèse de nouveaux matériaux dont les centres métalliques pourraient servir de réservoirs ou de pièges à électrons vis-à-vis de d'accepteurs et donneurs.

E. Samuel
ENSCP

DES BACTÉRIES QUI PRÉCIPITENT L'ARSENIC

Les eaux superficielles qui sortent des sites miniers sont acides et riches en ions métalliques et éléments associés. Dans ce milieu extrême, les seules formes de vie

sont des bactéries qui peuvent se développer en catalysant les réactions d'oxydation de ces métaux (fer ferreux en fer ferrique et sulfure en sulfate).

Le n° 320 de *CNRS Info* signale que, dans un site minier abandonné du Gard, site de Carnoulès, des chercheurs du laboratoire Geo-fluides-Bassins-Eau (CNRS univ. Montpellier II) et du Laboratoire de bactériologie et de contrôle microbiologique (univ. Montpellier I) ont découvert, dans un ruisseau d'eaux acides (pH 2,5-3,5) de très fortes teneurs en arsenic (100-300 mg/L) et des dépôts bactériens de type stromatolitique extrêmement riches en arsenic (9 à 20 %).

Ces chercheurs ont étudié le développement des colonies bactériennes *in situ* et *in vitro* et ont montré que des bactéries du type *Thiobacillus* et du type *Leptothrix* étaient responsables de la précipitation en abondance d'arséniate ferrique. L'arsenic qui est un élément hautement toxique sous sa forme soluble (As^{3+}) est ainsi soustrait des eaux et stocké sous une forme relativement stable et moins toxique (As^{5+}) ; en conséquence, les eaux en aval deviennent moins riches en arsenic et sont moins polluées. Les travaux se poursuivent afin de quantifier les flux d'arsenic et leurs variations saisonnières. Ce site exceptionnel constitue un laboratoire naturel qui devrait permettre de tester des méthodes de lutte, impliquant des bactéries, contre la pollution par l'arsenic.

• Jean-Christian Personne,
Laboratoire de bactériologie et de
contrôle microbiologique, Univ.
Montpellier I. Tél. : 67.63.54.26.
Fax : 67.63.45.11.

ACTIVITÉS SCIENTIFIQUES DES LABORATOIRES DE RECHERCHE FRANÇAIS

Décision du 22-12-1995 du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la direction générale de la Recherche et de la Technologie.

Article 1 - Il est créé au ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, un traitement automatisé d'informations nominatives dont l'objet est la mise à disposition, sur le réseau Internet, de

renseignements sur les activités scientifiques de laboratoires de recherche français, afin de favoriser le développement de la connaissance et l'amélioration de la communication entre chercheurs.

Article 2 - Les catégories d'informations nominatives enregistrées sont les suivantes : nom, prénom, adresse, numéros de téléphone et de télécopie professionnels et adresse d'une messagerie électronique, de chercheurs en charge soit de l'ensemble d'un laboratoire, soit d'un thème spécifique au sein d'une unité de recherche.

Article 3 - Ces informations peuvent être consultées par les utilisateurs du réseau Internet, via les applications clientes du "World Wide Web".

Article 4 - Le droit d'accès prévu par l'article 34 de la loi n° 78-17 du 6 janvier 1978 s'exerce auprès de la direction générale de la recherche et de la technologie du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Source : BO, 1996, n° 5, p. 312.

PRIX DE L'INNOVATION 1996 POUR LES APPLICATIONS DU SOJA

Le Lucas Meyer Award, doté de 10 000 DM, sera décerné, pour la 3e fois, à un jeune scientifique. Cette récompense concernera des travaux réalisés dans l'utilisation des protéines, des lécithines et des fibres de soja en alimentaire.

La limite d'âge est fixée à 35 ans. Les publications des travaux doivent dater de 1994, 1995 ou de 1996.

Le prix sera remis à Hambourg le 27 septembre 1996 dans le cadre des Journées du soja.

La clôture des candidatures est fixée au 30 juin 1996.

Ces travaux peuvent se présenter sous forme de mémoire, de publication ou d'article de presse. Les candidatures sont à adresser au Prof. Dr Hans Steinhart, Kuratorium des Lucas Meyer-Award, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie der Universität, Hamburg, Grindelallee 117, 20146 Hamburg, Allemagne.

• Renseignements : Andrea Wolters,
c/o Lucas Meyer GmbH.
Tél. : +49 (40) 789.55-214.

PRIX AMALTHÉE

L'Opal (Oeuvre pour l'Assistance aux Animaux de Laboratoire) a créé le prix Amalthée, placé sous la présidence d'honneur du professeur Pierre Potier, membre de l'Institut.

D'un montant de 6 000 Ecu, il est ouvert aux chercheurs d'expression française ou du continent européen, et sera décerné pour la septième fois le 21 janvier 1997. Le jury sera présidé par Christian de Rouffignac (chef du département de biologie cellulaire et moléculaire au CEA).

Le prix Amalthée est destiné à encourager la recherche soit de méthodes alternatives ou complémentaires fiables permettant de diminuer le recours à l'animal de laboratoire, soit de techniques améliorant les conditions d'expérimentation ou préservant l'éthologie de l'animal de laboratoire.

Les dossiers de candidatures sont à envoyer avant le 1er octobre 1996.

- **Opal, BP 14, 75261 Paris Cedex 06.**
Tél. : (1) 43.06.63.27.
Fax : (1) 43.06.18.65.

ANNUAIRE EURO-SUBVENTIONS

Euro-Subventions est un outil pour connaître l'ensemble des programmes communautaires auxquels les entreprises, collectivités locales, universités et associations peuvent avoir accès et qui facilite leur approche des subventions européennes, évaluées à 50 milliards de francs par an, à travers 168 programmes différents.

Il permet d'identifier l'ensemble des subventions communautaires existant dans de nombreux domaines : création d'emplois, recherche, formation professionnelle, culture, partenariats, export, échanges ou investissements dans et hors de l'Union européenne (Amérique latine, Asie, Méditerranée, Europe de l'Est). Les subventions unitaires vont de quelques milliers d'Ecu à plusieurs millions, selon la nature des projets.

- **Euro-Prospective, Mireille van der Graaf, 87, bd Haussmann, 75008 Paris.** Tél. : (1) 42.66.68.81.
Fax : (1) 42.66.36.13.

Remise du Grand Prix SFC/SCI de chimie industrielle

Le 26 mars dernier, Serge Ratton (directeur du département développement des nouveaux produits du secteur Chimie de Rhône-Poulenc) a reçu le Grand Prix 1995 commun de la Société Française de Chimie et de la Société de Chimie Industrielle.

La remise du prix a eu lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Elle a été précédée d'une conférence du lauréat sur le thème « *Des réactions propres pour la chimie de demain* ».



Serge Ratton, lauréat du Grand Prix SFC/SCI de chimie industrielle est entouré de Philippe Tripard (à gauche), président de la Société de Chimie Industrielle, et de Marc Julia (à droite), président de la Société Française de Chimie.

Enseignement

CENTENAIRE DE L'ENSCP

L'École Nationale Supérieure de Chimie Paris (ENSCP) célèbre son centenaire tout au long de cette année 1996, en donnant l'occasion à un très large public de participer à diverses manifestations où se trouvent associés l'ensemble du secteur de la chimie et des secteurs qui utilisent les compétences des chimistes et bénéficient de leur capacité à nourrir l'innovation.

Parmi ces manifestations se tiendront le Grand Colloque du Centenaire, à la Maison de la Chimie, les 25 et 26 novembre 1996, et l'exposition du Centenaire de septembre à décembre 1996 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Quant à la deuxième Conférence Moissan, conférences inaugurées au début de cette année, elle s'est tenue le 4 avril à l'amphithéâtre Friedel de Chimie-Paris et a été présentée par Claude Hélène, directeur scientifique du groupe Rhône-Poulenc sur le thème : A l'interface de la chimie et de la biologie, le contrôle artificiel des gènes.

Toujours dans le cadre de ces manifestations, le 10 avril dernier, la remise des prix aux lauréats des Olympiades régionales de la chimie en Ile-de-France a été précédée d'une conférence à l'attention des enseignants des lycées, prononcée par Philippe Desmarescaux, directeur général de Rhône-Poulenc, sur le thème : L'industrie chimique encore plus innovante, globale et responsable. Claude Quivoron a remis exceptionnellement le Prix du centenaire à un lauréat et à une équipe d'enseignants.

- **Association du Centenaire de Chimie-Paris, ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.**

LA CITÉ DES SCIENCES ET DE L'INDUSTRIE A 10 ANS

Depuis son ouverture le 13 mars 1986, 15 millions de personnes payantes ont visité la Cité des

Sciences et de l'Industrie, dont 30 % sont des élèves. Les enseignants ont été plus de 15 000 à visiter gratuitement la Cité.

Rappelons que des animations sont prévues pour les enseignants qui viennent avec leur classe (à partir de la 6e). Des dossiers pédagogiques sont disponibles pour aider à préparer la visite.

- **Cité des Sciences et de l'Industrie, 30, avenue Corentin Cariou, 75019 Paris (ouverte tous les jours, sauf le lundi, de 10 h à 18 h).**
Fax : (1) 40.05.77.69.

COFFRET PÉDAGOGIQUE DES INDUSTRIES DE LA PARFUMERIE

La Fédération des Industries de la Parfumerie a créé le coffret pédagogique « A chacun sa beauté » destiné aux enseignants, la beauté étant apparue comme un thème d'une richesse inépuisable et aux connections multiples.

- **Fédération des Industries de la Parfumerie, 8, place du Général Catioux, 75017 Paris.**
Tél. : (1) 44.15.83.83.
Fax : (1) 42.12.01.37.

TECHNICIENS SUPÉRIEURS CHIMISTES DEVENEZ INGÉNIEUR

Les écoles nationales supérieures de chimie de Clermont-Ferrand, Lille, Montpellier, Mulhouse, Rennes et celle de chimie et de physique de Bordeaux se sont associées dans un service commun de formation continue. Les candidats doivent remplir deux conditions :

- être titulaire d'un DUT, d'un BTS ou d'un diplôme équivalent,
- justifier d'une activité salariée de trois ans, au 1er septembre de l'année d'inscription dans les fonctions de technicien supérieur.

La formation est répartie sur trois années, avec, la première année, un enseignement par correspondance. Au cours de leur scolarisation, les candidats peuvent bénéficier des rémunérations de la formation professionnelle.

Date limite d'envoi des dossiers : 25 juillet 1996.

- **ENSCMu, Formation continue, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.** Tél. : 89.42.70.20.

Industrie

1995 : UNE CROISSANCE MODESTE POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE FRANÇAISE

Jean Gauvin, président de l'Union des Industries Chimiques, a présenté l'activité de l'industrie chimique française en 1995.

La reprise de l'activité engagée en 1994 dans l'industrie chimique française, encore vive au premier trimestre 1995, s'est interrompue au milieu de l'année pour laisser place à un net recul au cours du dernier trimestre.

Cette tendance se retrouve dans presque toutes les grandes chimies d'Europe.

Sur l'ensemble de l'année 1995, la production chimique française (pharmacie incluse) enregistre un taux de croissance en volume estimé actuellement à 2 %, contre 6,2 % en 1994, légèrement inférieur à celui du PIB (+ 2,4 %) et à celui de la production industrielle (+ 2,3 %) (figure 1).

Le plafonnement de l'activité de la chimie a été particulièrement sensible dans la chimie de base et la parachimie (tableau I). On relève :

- des productions en décroissance parmi lesquelles celles des matières plastiques, des colorants, des peintures, encres et vernis, des produits photographiques.

- des productions en progression plus ou moins forte comme celles des gaz industriels, des caoutchoucs synthétiques, des savons et détergents et des parfums et cosmétiques.

Ont échappé à l'atonie générale

les engrais et les produits de protection des plantes favorisés par l'amélioration du revenu agricole et la réduction de la jachère.

La pharmacie, pour sa part, a connu une progression sensiblement supérieure à celle de 1994.

Les prix ont connu, au cours de l'exercice, des fluctuations importantes dans certains secteurs de la chimie de base pour retrouver, en moyenne, pratiquement leur niveau de 1990, tandis que ceux de la parachimie demeuraient stables.

Dans ces conditions, le chiffre d'affaires pourrait avoir atteint environ 425 milliards de francs (+ 6 % par rapport à 1994).

Le commerce extérieur de produits chimiques a dégagé un solde bénéficiaire de 40,7 milliards de francs, en augmentation par rapport à 1994, grâce à un nouvel accroissement des exportations ; les percées ont été particulièrement importantes en Europe et en Asie. Le rétablissement de la rentabilité des entreprises constaté en 1994 a été pour l'essentiel préservé ; le résultat après impôt devrait se situer autour de 4 % du chiffre d'affaires.

Les chiffres définitifs de l'investissement pour 1994, dernière année actuellement connue, font apparaître un montant de dépenses sensiblement inférieur aux chiffres annoncés, il y a un an : 16 milliards de francs au lieu de 18,3 milliards.

En revanche pour 1995, les premières estimations font apparaître une augmentation de l'ordre de 7 %.

La production chimique, qui semble avoir atteint un plancher à la fin de 1995, montre aujourd'hui des signes - encore fragiles - de reprise et pourrait, si cette tendance s'amplifie au deuxième trimestre, réaliser sur l'ensemble de l'année 1996 une croissance de 2 à 2,5 %.

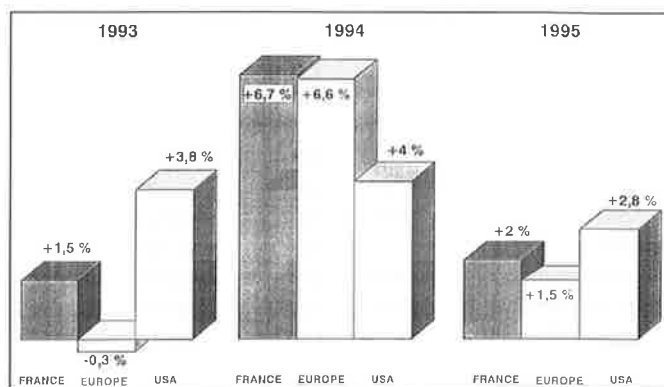


Figure 1 - Production chimique France-Europe-États-Unis. Croissance en volume sur trois ans (sources UIC, CMA, Cefic).

CHAMBRE SYNDICALE ILE-DE-FRANCE

Gérald Lehmann (Rhône-Poulenc) exerce, depuis le 1er avril 1996, les fonctions de délégué général de la chambre syndicale des industries chimiques d'Ile-de-France en remplacement d'Olivier Lapotre.

LES INDUSTRIES CHIMIQUES ET L'INSPECTION TECHNIQUE

Neuf sociétés opérant en France (Arco Chimie France, Elf Atochem, Exxon Chemical France, Grande Paroisse, Naphtachimie, Rhône-Poulenc SA, Shell Chimie, Solvay France, Total) ont créé, avec l'Union des Industries Chimiques (UIC) et le Groupement des Industries Chimiques pour les Études et la Recherche (GICPER), le Collège Technique National de l'Inspection dans l'Industrie Chimique (CTNIC).

Cette association - loi de 1901 - a pour objet principal :

- de développer les méthodes et techniques d'inspection les plus performantes adaptées à l'industrie chimique et les actions de formation destinées aux inspecteurs de l'industrie chimique ;
- d'assurer la certification des inspecteurs de l'industrie chimique ;
- d'auditer les services d'inspection des usines chimiques.

M. Mirland, directeur du développement industriel de Rhône-Poulenc, a été coopté par l'assemblée générale comme président et M. Papp, directeur sécurité-envi-

ronnement d'Elf Atochem, comme vice-président.

- Union des Industries Chimiques, 14, rue de la République, Cedex 99, 92909 Paris-La Défense. Tél. : (1) 46.53.11.00. Fax : 46.53.11.05.

RÉGION RHONE-ALPES

Jean-Claude Michel a été porté à la présidence du Groupement des Industries Chimiques et Connexes de la Région Rhône-Alpes et de la chambre syndicale des Industries chimiques et parachimiques Rhône-Alpes.

Il succède à Daniel Humbert appelé à d'autres fonctions au sein de sa société.

LES MARCHÉS DES TENSIOACTIFS

D'après une étude de Frost and Sullivan, les poudres de lessives contiennent actuellement 12 % d'agents tensioactifs. Ce pourcentage passera à 20 % d'ici 2001 car les fabricants forceront la dose des non ioniques.

Dans l'ensemble, Frost & Sullivan estime que certains tensioactifs incorporés aux produits ménagers, aux plastiques, aux élastomères et aux cosmétiques bénéficieront d'un taux de croissance moyen de 3 % d'ici 2001. Mais les ventes à l'industrie alimentaire, l'agriculture et l'industrie pétrolière resteront stationnaires. Croissance presque nulle aussi dans les industries textiles et l'industrie du cuir.

Dans la répartition géographique du marché, l'Allemagne constitue le marché le plus étendu, avec

Tableau I - Évolution de la production chimique française par secteur (en volume) (source Insee).

	1993	1994	1995
			estimations
Chimie minérale	- 6,9 %	+ 7,1 %	+ 0,4 %
Chimie organique	+ 1,4 %	+ 9,7 %	+ 1,5 %
Parachimie	+ 1,6 %	+ 6,9 %	+ 0,1 %
Chimie hors pharmacie	+ 0,4 %	+ 8,3 %	+ 0,8 %
Pharmacie	+ 4,8 %	+ 1,8 %	+ 5,5 %
Ensemble de la chimie	+ 1,5 %	+ 6,7 %	+ 2 %

476 000 tonnes en 1994, soit plus de 20 % du total, contre 17 % pour la France, 17,2 % pour l'Italie, 16,8 % pour la Grande-Bretagne, 11,1 % pour l'Espagne et un pourcentage significatif pour le Benelux, le reste de l'Europe et même l'Europe de l'Est, où les ventes sont en expansion.

• **Frost and Sullivan, Nadège Keryhuel**, 8, rue de l'Arcade, 75008 Paris. Tél. : (1) 47.42.91.27. Fax : (1) 47.42.91.29.

LE MARCHÉ DES CÉRAMIQUES TECHNIQUES

Selon une étude financée par le ministère de l'Industrie et confiée au cabinet Arthur D. Little, l'industrie des céramiques techniques est une industrie en plein développement, à forte valeur ajoutée et qui nécessite des coûts importants en R et D. Le marché mondial de l'industrie des céramiques techniques représentait, en 1993, 11 milliards de dollars. D'ici l'an 2000, il devrait fortement augmenter et a été évalué à 21,7 milliards de dollars.

Ce marché mondial est largement dominé par le Japon avec des firmes comme Kyocera, Murata, NGK qui représentent plus des deux tiers de la production mondiale, suivi par les États-Unis et l'Europe.

La France est présente dans trois catégories de céramiques techniques :

- Les céramiques à usage mécanique avec notamment les robinets, les pièces d'usure, les buses de pulvérisation et les prothèses de hanche.

- Les céramiques à usage électrique et électronique avec des produits tels que les substrats, boîtiers, les ferrites.

- Les céramiques à usage thermochimique avec les échangeurs chimiques et les membranes de filtration.

Au début des années 80, on pensait que le marché des céramiques techniques apporterait de formidables débouchés notamment dans des applications automobiles (pièces de moteur...). Mais des obstacles techniques et économiques ont freiné cet enthousiasme et l'industrie fran-

çaise a dû se restructurer pour affronter cette crise et la concurrence.

Aujourd'hui, l'industrie française des céramiques techniques est une industrie prospère regroupant une vingtaine de sociétés (PME et grands groupes de tous les secteurs économiques) qui a réalisé, en 1994, un chiffre d'affaires de deux milliards de francs. Sa croissance 1994-1995 était d'ailleurs de 12 %. Une croissance du même ordre est attendue en 1995-1996.

• **Syndicat des céramiques techniques**, 15, av. Victor Hugo, 75116 Paris. Tél. : (1) 45.00.18.56. Fax : (1) 45.00.47.56.

PHARMACIE : FUSION DE CIBA-SANDOZ

Sandoz et Ciba, les deux grands de la chimie suisse, vont fusionner pour créer Novartis, société qui occupera la deuxième place du marché pharmaceutique mondial derrière Glaxo-Wellcome et devant Merck.

Novartis occupera également une position de leader en agrochimie et en nutrition. La chimie sera cédée en bourse. La fusion de Sandoz et Ciba doit être approuvée par les actionnaires des deux groupes. Novartis représentera un chiffre d'affaires de plus de 150 milliards de francs français.

RHÔNE-POULENC VEND SON ACTIVITÉ AVM AU BRÉSIL

Rhodia SA, la filiale brésilienne de Rhône-Poulenc, a cédé à Union Carbide Corporation sa participation (95 %) dans la Companhia Alcoolquímica Nacional (CAN).

CAN est implantée sur le pôle industriel de Cabo-Pernambouc, au nord-est du Brésil. Avec une capacité de production de 80 000 tonnes, c'est le seul producteur en Amérique du Sud d'acétate de vinyle monomère (AVM), matière première de l'acétate polyvinylique, largement utilisé dans l'industrie des peintures et des adhésifs.

Après le désengagement de Rhône-Poulenc de son activité

acétiques en Europe au début de l'année 1995, Rhodia a réexaminé sa stratégie régionale et décidé de céder l'activité acétate de vinyle monomère (AVM) développée par CAN.

• **Union Carbide possède déjà une unité d'AVM au Texas (capacité 325 000 t/an) et est partie prenante dans deux sociétés communes avec BP Chemicals : aux États-Unis et en Corée.**

BASF ANVERS : UNE NOUVELLE UNITÉ D'ACIDE ACRYLIQUE

BASF a mis en service, sur son site d'Anvers, une unité de production d'acide acrylique brut d'une capacité annuelle de 160 000 tonnes. Capacité qu'il n'est pas prévu d'utiliser à plein au cours de la première année.

Fin 1995, BASF avait déjà mis en marche sur ce site une unité de production d'acide acrylique pur et une autre d'acrylates. BASF peut ainsi désormais approvisionner, à qualité égale, ses clients en acide acrylique pur et en acrylate de méthyle à partir de ses deux sites de Ludwigshafen et d'Anvers. La construction de ces installations représente un investissement de 300 millions de DM.

Par sa présence dans les principales régions du globe, BASF vise à occuper une position de leader sur ce marché. Ainsi, le groupe construit actuellement une autre unité d'acide acrylique à Freeport (Texas, États-Unis), également d'une capacité de 160 000 tonnes/an, dont l'achèvement est prévu pour 1997. Le groupe y investit 200 millions de dollars. BASF envisage également un tel investissement en Asie.

• **BASF, 49, avenue Georges Pompidou**, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : (1) 49.64.50.00. Fax : (1) 49.64.51.00.

BASF ET SHELL S'UNISSENT POUR LA PRODUCTION DU STYRÈNE ET DE L'OXYDE DE PROPYLÈNE

BASF et Shell Chemicals Europe Ltd. prévoient de créer une société commune pour la produc-

tion de styrène et d'oxyde de propylène. Chacune des deux firmes détendra 50 % du capital.

L'unité de production, dont la mise en service est prévue en 1999, travaillera selon un procédé Shell et disposera d'une capacité minimale de 550 000 tonnes/an de styrène, et de 250 000 tonnes/an d'oxyde de propylène. En raison des importants besoins respectifs des deux groupes chimiques, les capacités en seront dès le départ utilisées à plein.

L'usine sera construite soit en Allemagne, soit aux Pays-Bas. L'investissement s'élève à 2,9 milliards de FF.

Cette intégration en amont réalisée grâce à la société commune renforcera la position de BASF comme fournisseur de polymères styréniques, d'isocyanates, de polyols et de systèmes polyuréthanes. La part de la nouvelle capacité en styrène dont disposera BASF, servira à la production de polystyrène et de copolymères styréniques ABS et permettra d'élargir la gamme de polyols commercialisés par BASF dont l'oxyde de propylène est un important produit de base.

Shell dispose déjà aux Pays-Bas d'une unité à Moerdijk et a en construction une autre installation à Singapour.

ACCORD DE RECHERCHE SUR LA SONOCHIMIE

EDF et Sinaptec ont décidé de joindre leurs efforts et leurs moyens de recherche pour connaître, caractériser et valider les paramètres physiques influant la réaction chimique.

Appliqués à des fluides de faible viscosité et dans des volumes limités, les ultrasons accélèrent les réactions chimiques. Toutefois, pour valider et caractériser l'ensemble de ces réactions en vue de leur exploitation industrielle, il est nécessaire de disposer d'une connaissance approfondie des paramètres physico-chimiques à prendre en compte et de posséder un outil performant qui puisse assurer une bonne reproductibilité des réactions.

• **Sinaptec, J.-Cl. Maret**, 89, rue La Boétie, 75008 Paris. Tél. : (1) 40.74.04.60. Fax : (1) 40.74.04.70.

Appareils

TENSIOMÈTRES PERFORMANTS ET POLYVALENTS

La nouvelle version du tensiomètre Krüss K12 se distingue par ses performances et sa polyvalence. L'appareil répond aux besoins des utilisateurs dans des domaines aussi différents que les tensioactifs, les polymères, les poudres pharmaceutiques, les encres, les vernis, etc. Outre les mesures de tension superficielle ou interfaciale, de CMC et d'angle de contact, le nouveau K12 permet désormais d'effectuer des mesures de densité, de sédimentation, ou de texture.

La dernière version de son logiciel K122 facilite la mesure automatique de la tension superficielle ou interfaciale et de la CMC. On peut, notamment, étudier la synergie entre tensioactifs afin d'optimiser les concentrations de tensioactifs dans les formulations. Quant aux mesures de mouillabilité sur solides, le K12 permet à l'utilisateur de suivre, sur l'ordinateur en temps réel, la valeur de l'angle de contact sur un solide pendant une mesure. Pour le mouillage dynamique sur poudres, la vitesse d'acquisition de la microbalance du K12 (14 Hz) garantit un enregistrement total des données.

Grâce à ces innovations, le K12 offre des solutions adaptées aux besoins les plus variés en matière de mesures de physico-chimie de surface.

Le goniomètre Krüss G2, outre ses capacités de mesure d'angle de contact (de mouillage), permet la mesure de la tension superficielle et interfaciale des liquides par la méthode de la goutte pendante. Le système d'analyse d'image du G2 détermine alors la tension superficielle ou interfaciale par une analyse numérique du contour de la goutte.

Cette technique offre deux avantages : une petite quantité d'échantillons et le suivi des cinétiques d'adsorption aux interfaces liquide/liquide.



Avec son nouveau logiciel, le G2 automatise le positionnement exact d'un échantillon solide, ainsi que le dépôt d'une ou plusieurs gouttes de liquide sur sa surface. Une fois déposée, la goutte est analysée et l'angle de contact automatiquement déterminé et enregistré. Des gouttes de différents liquides peuvent être déposées sur la surface grâce à un module de dosage (contenant jusqu'à six seringues) piloté directement par l'ordinateur. On obtient alors une cartographie de la surface solide (avec dépôts de gouttes prédéfinis) que l'on peut éventuellement compléter par un calcul de l'énergie de surface.

- Krüss GmbH (France),
38-40, av. Jean-Jaurès, 91120 Palaiseau.
Tél. : (1) 60.14.94.94. Fax : (1) 60.14.95.48.

ANALYSE DE LA STABILITÉ DE SOLUTIONS COLLOIDALES

Le Turbiscan mesure la stabilité d'émulsions, suspensions, mousses, gels, en détectant les phénomènes naissants de démixtion (crémage, sédimentation, coalescence, floculation, etc.).

Ce spectro-rétrodiffusiomètre infrarouge (860 nm) à balayage vertical présente plusieurs caractéristiques : l'association de 2 types de détection (transmission/rétrodiffusion) assure l'analyse de mélanges tant faiblement turbides qu'opaques et concentrés ; ce système détecte et quantifie toute variation de taille (coalescence, floculation), ou de concentration de particules (crémage, sédimentation). Le balayage complet de toute la hauteur de l'échantillon qui analyse tant le haut, le bas, que le cœur de l'échantillon, le nombre élevé d'acquisitions qui induit une sensibilité accrue, autorisent la détection de très fines couches ou interfaces (crème, sédiment).

Comparé à d'autres méthodes telles que la granulométrie, la zétamétrie, la microscopie, il présente l'avantage de travailler directement sur des systèmes concentrés (sans dilution préalable de l'échantillon) et d'être non dénaturant.

Cet appareil rapide, de faible encombrement, piloté par un logiciel convivial sous Windows, permet en outre de travailler sur de petits échantillons. Applications en agro-alimentaire, pharmacie, cosmétique, agrochimie, détergence, peintures, pigments, colles et vernis, chimie des polymères et tensioactifs, bitumes, pétroles et lubrifiants, la photographie, le traitement des boues et des eaux usées.

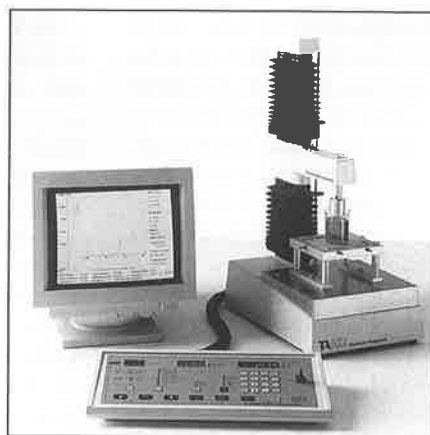
- Rhéo, 99, route de Versailles, 91160 Champlan.
Tél. : (1) 64.54.01.01. Fax : (1) 64.54.01.87.

ANALYSEUR DE TEXTURE

L'analyseur de texture TA-XT2 de Rhéo permet, grâce au logiciel de pilotage Texture Expert, de disposer d'une importante bibliothèque d'applications interactive. Travaillant sous Windows, l'opérateur dispose de modes opératoires détaillés et d'évaluation d'essais.

En contrôle qualité, les essais spécifiques sont entièrement automatiques.

En recherche et développement, on appréciera particulièrement les recherches automatiques de pics, les calculs de pente, de points d'inflexion, de surface et de périmètre, mais aussi les ajustements à des fonctions et la possibilité, pour chacun, d'entrer ses propres formules mathématiques. Enfin, s'il est utile de rapprocher les mesures de texture d'autres données, les fichiers peuvent être exploités dans d'autres logiciels compatibles avec Windows.



- Rhéo, 99, route de Versailles, 91160 Champlan.
Tél. : (1) 64.54.01.01.
Fax : (1) 64.54.01.87.

CABINE D'INTERVENTION POUR L'AMIANTE

La cabine modulaire d'intervention-sas de décontamination, le Setacium CP, qui isole les intervenants et protège le public environnant lors des opérations ponctuelles de maintenance en milieux amiantés, a été mis au point par M. M. Jeanroy, ingénieur à l'université P. et M. Curie, en coopération avec G. Jean, un chercheur indépendant. L'appareillage fait l'objet d'un brevet universitaire et a été testé avec succès par l'INRS. Il comprend un sas à deux compartiments : une zone de travail ou d'accès à la zone de travail, une zone de déshabillage.

- Costanzo Protection, 1A, rue Lecerf,
94210 La Varenne-Saint-Hilaire.
Tél. : (1) 41.81.12.12.
Fax : (1) 41.81.12.18.

THE SAME AND NOT THE SAME

Roald Hoffmann
294 p., 29,95 \$
Columbia University Press, 1995

Roald Hoffmann, prix Nobel de chimie en 1981, a écrit un livre pour expliquer la chimie au plus grand nombre. Pour être plus précis, le thème central de cet ouvrage se situe à mi-chemin entre la vulgarisation et les problèmes de société liés aux applications de la chimie. R Hoffmann veut montrer ce que la chimie apporte dans tous les domaines. C'est une entreprise audacieuse et pleine d'embûches, au moment où nombreux sont ceux qui s'interrogent sur les bienfaits de la chimie, mais qui n'hésitent pas à s'en servir, comme M. Jourdain fait de la prose.

Dès les premières lignes, l'auteur expose le plaisir qu'il a à faire de la chimie et la foi qui l'anime lorsqu'il fait de la chimie à cause des multiples intérêts que présente la chimie pour l'esprit, pour l'homme, pour l'industrie et pour le commerce. L'auteur sait aussi faire preuve d'une grande lucidité et d'une profonde honnêteté lorsqu'il n'hésite pas à décrire les raisons profondes des accidents liés à une utilisation sans précaution de la chimie, par exemple l'accident dû à la thalidomide, ou lorsqu'il évoque les conséquences des travaux de Haber sur les armes chimiques. C'est pour lui l'occasion de poser, en termes simples qui forcent la réflexion, le rôle social de la chimie et du chimiste, et d'inciter le chimiste à dépasser son simple rôle de créateur de nouvelles molécules pour réfléchir sur les conséquences et les applications possibles de ses créations. C'est aussi pour lui l'occasion de mettre en évidence les côtés positifs et pourquoi ils l'emportent, montrant par exemple en quoi les travaux de Haber sur la synthèse de l'ammoniac constituent un bienfait considérable, en ayant résolu le problème de la synthèse des engrais. Il démystifie en expliquant en termes simples la catalyse, les notions de symétrie, l'énantiométrie et son rôle, les liens entre la chimie et le fonctionnement de quelques mécanismes naturels...

Si Roald Hoffmann est d'abord et avant tout un grand scientifique, il sait faire preuve d'un réel talent de penseur et d'écrivain. Il faut le féliciter d'avoir pris sur son temps pour exposer ses idées, pour nous amener nous chimistes à songer à la conséquence de nos actes, mais aussi pour montrer aux utilisateurs de la chimie qu'il faut comprendre les autres, que la route est longue et difficile pour percer les secrets de la nature et pour arriver à l'application pratique, que jouer à l'apprenti sorcier n'est pas de mise, que l'usage courant que l'on peut faire des découvertes de la chimie nécessite du discernement et des précautions élémentaires. Il aborde aussi avec beaucoup de force et de pertinence les problèmes d'éthique en recherche.

Tout au plus pourrait-on noter que, dans son panégyrique pour la chimie, l'auteur n'a pas du tout parlé des matériaux, composés macromoléculaires et composés solides, dont les applications sont pourtant capitales.

Il n'est pas possible d'expliquer à des non-chimistes ce qu'apporte la chimie sans donner ses méthodes, ses modes de pensée, sa propre démarche scientifique. Il l'explique avec élégance et clarté. Cela lui donne l'occasion de montrer à l'aide d'exemples simples ce que la chimie sait faire et comment elle le fait, comment elle analyse les subtilités de la nature et le parti qu'elle en tire au bénéfice de l'homme. Ce livre fourmille d'exemples, d'idées de base expliquées simplement, et démonte quelques phénomènes que tout le monde touche sans le savoir.

Ce livre qui allie la science à l'anecdote et à la réflexion mérite d'être lu, surtout par ceux dont la chimie n'est précisément pas la profession. Et pourquoi ne pas le faire lire en classe d'anglais des lycées, ce serait faire d'une pierre plusieurs coups.

Yves Jeannin

PROBLÈMES D'ENVIRONNEMENT : DIRES D'EXPERTS

Entreprises pour l'Environnement,
Lavoisier Interdoc, Paris, 1996, 288 p.

Un chimiste conscient de ses responsabilités sait qu'il faudrait qu'il puisse expliquer à sa belle-mère, à son collègue botaniste, à ses amis, à son député, ce que l'on sait réellement sur les CFC, l'effet de serre, la pollution par les engrais, Bhopal ou les risques posés par l'amiante. Il a le choix : ou bien laisser la parole aux journalistes, puis se plaindre de leur information biaisée, ou essayer de s'informer lui-même, en utilisant du mieux qu'il peut ses compétences scientifiques.

A la question : « Êtes-vous crédible, bien que vous soyez chimiste ? », il doit pouvoir répondre qu'à défaut d'être crédible, il s'est, lui au moins, informé - mais il ne peut pas l'être sans avoir cherché à étendre son expérience personnelle, nécessairement limitée.

Le petit livre, dont il est rendu compte ici, est conçu pour donner des réponses claires à des problèmes complexes. Ce sont les réponses (complètes ou partielles) que peuvent formuler des experts au sens strict sur 13 groupes de problèmes d'environnement : effet de serre, ozone stratosphérique, désertification et déforestation, biodiversité, risques biotechnologiques, pollution des océans, nucléaire civil, pollution de l'air, pollution des eaux continentales, accidents industriels majeurs, déchets industriels et ménagers, urbanisation, et finalement bruit.

Sur chacun de ces thèmes, une première fiche de moins d'une page résume ce qu'il est essentiel

de savoir. Ces résumés sont ensuite suivis d'un exposé plus détaillé, bien que concis, signé de nos meilleurs spécialistes.

Bien sûr, ces « dire » d'experts ne peuvent pas suffire : il reste une dimension politique et sociale à explorer. Les conclusions doivent être jaugées, les risques comparés, les recommandations doivent être transformées en règlements, ces règlements doivent être appliqués, l'éducation du public doit être faite, etc. Mais au moins, les experts auront dit ce qu'ils avaient à dire.

L'ensemble constitue une documentation sous une forme accessible, et ce livre peut être recommandé à tous, étudiants ou enseignants, industriels, retraités ou en activité.

Guy Ourisson

LA GESTION DES DÉCHETS

Philippe Pichat
Flammarion (collection Dominos)

C'est avec un préjugé favorable qu'on s'attaque à ce petit opuscule de cette collection qui a publié quelques bons titres notamment dans le secteur de l'environnement. Le principe de ces petits ouvrages est de présenter d'abord un exposé (*pour comprendre*) avant d'introduire des idées souvent intéressantes dans un essai (*pour réfléchir*).

De plus, son sujet, les déchets, présenté par l'auteur d'un article dans *L'Actualité Chimique* sur les problèmes de l'eau (en 1976 !) promet une lecture intéressante.

C'est dire la hauteur de la déception qui vient au bout de quelques pages, et jusqu'à la fin d'une lecture qui n'apporte pas grand chose de structuré, et ceci, même pour l'homme de la rue peu au fait de ces domaines.

C'est dommage, parce que ce sujet, souvent évoqué de façon anecdotique par les médias, mériterait une bonne synthèse. Or, l'étude s'est éparpillée avec un survol trop rapide de trop de sujets non dépourvus, d'ailleurs d'un certain nombre d'erreurs.

Par moment une analyse pertinente retient l'attention comme, par exemple sous le chapitre « évaluation inadéquate des risques », sur le problème de l'opinion publique et du Nimby. Mais la seconde partie (« un essai pour réfléchir ») ne comporte pas particulièrement de réflexion nouvelle. Tout au plus, quelques paragraphes intéressants sur l'impact économique des actions environnement et les questions de concurrence.

L'ouvrage s'achève sur un petit vade-mecum d'actions individuelles envisageables. Le gadget des machines à canettes alu « lucky can » ou le ramassage des branches pour se chauffer voisinent avec quelques bons gestes « verts » : là aussi, le lecteur devra faire le tri.

Rémi Guillet

Activités de la Société Française de Chimie

DIVISION Chimie du solide

JOURNÉES DE LA DIVISION

Paris, 4-6 septembre 1996

Ces journées auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris). Elles comprendront quatre demi-journées, du mercredi 14 h au vendredi 12 h (4 conférences plénières, exposés oraux, présentations par affiches).

La cérémonie de remise des médailles de la SFC attribuées à des chimistes du solide aura lieu le jeudi 5 septembre. Elle sera suivie d'un buffet qui réunira l'ensemble des participants.

Frais d'inscription : 300 F pour les membres de la SFC et 650 F pour les non-membres. Prix spécial pour les jeunes doctorants : 150 F pour les membres de la SFC et 300 F pour les non-membres (prix majorés de 100 F après le 30 juin). Ceci comprendra : l'assistance aux réunions scientifiques, le buffet du jeudi 5 septembre à midi et les pauses café, le recueil des résumés des présentations.

- Renseignements : Jacques Livage, Chimie de la matière condensée, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.33.65. Fax : (1) 44.27.47.69.

DIVISION Chimie physique

JOURNÉE D'ÉTUDE SUR LA POLLUTION DE L'EAU

Orsay, 19 juin 1996

La division et la section Paris-Sud de la Société Française de Physique organisent cette journée, à Orsay (bât. 338).

- L. Herrmans (Anjou-recherche, Rungis) : *La nappe phréatique sous Paris.*
- A. Mariotti (Laboratoire de biogéochimie isotopique, université Paris VI) : *Pollution par les nitrates.*
- R. Renaud (Inspection générale des installations classées, Préfecture de police, Paris) : *Contrôle de la pollution des eaux.*

- Renseignements : P.-C. Lacaze, Itodys, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris. Tél. : (1) 44.27.68.05. Fax : (1) 44.27.68.14.

DIVISION Chimie analytique

NOUVEAU BUREAU

- Claude Mordini, président.
- Nabil El Murr, vice-président.
- Eric Lichtfouse, trésorier.
- Membres du bureau : Marius Chemla, Olivier Donard, Maurice Leroy, Douglas Rutledge, Roger Verwaerde.

- Claude Mordini, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.

COMMISSION INTERDIVISIONS ENSEIGNEMENT

RÉUNION DU 20 MARS 1996

Au cours de sa réunion du 20 mars 1996, la commission :

- a convenu de constituer un groupe de

travail, qui se réunirait en juin et pourrait présenter ses conclusions à la rentrée 1996, pour étudier la possibilité de co-production de films pédagogiques.

Cette co-production serait envisagée avec l'Institut de France et le CNDP (Centre National de Documentation Pédagogique). La Société Française de Chimie co-produirait des vidéo-cassettes concernant la chimie. De telles bandes seraient notamment utiles pour l'épreuve sur dossier du CAPES de physique et de chimie.

La possibilité de présenter des bandes vidéo sur le serveur Internet de la SFC a été envisagée, notamment pour suggérer des expériences de cours.

- a souligné la nécessité de filtrer obligatoirement la documentation introduite sur le serveur Internet de la SFC. Il faudra prévoir un rédacteur en chef qui pourra travailler avec la commission interdivisions, comme avec un comité de rédaction (vérification notamment, de la faisabilité et de la sécurité des manipulations proposées).

L'ouvrage de J.L. Vignes sur les données économiques concernant la fabrication des grands produits de l'industrie chimique est complètement chargé sur Internet, avec l'accord de l'auteur, mais seulement une partie est accessible aux utilisateurs du serveur, en attendant l'introduction du mot de passe réservé aux membres de la SFC.

OUVRAGES DE PREMIER CYCLE RECOMMANDÉS

La Commission Interdivisions Enseignement a retenu, lors de sa réunion du 10 janvier 1996, la liste suivante d'ouvrages existants qui lui paraissent compatibles avec les critères qu'elle a définis pour l'enseignement de la chimie en 1er cycle :

• Chimie organique

Quelques bons ouvrages de base existent tels que :

- P. Arnaud, *Chimie organique*, Dunod, 1990.
- Hart et Conia, *Introduction à la chimie organique*, InterÉditions, 1987.
- Kirrmann et al, *Chimie organique* (tome 1), A. Colin, 1975.
- Vollhardt, *Chimie organique* (Édition fran-

çaise, De Boeck, 1995) de niveau supérieur à celui du 1er cycle.

• Chimie physique

Là aussi, il existe un certain nombre de bons ouvrages de base récents, tels :

- P. Atkins, *Chimie générale* (édition française, 1992).
- Mc Quarrie et Rock, *Chimie générale* (édition française, 1992).
- R. C. Ouaès, *Chimie physique*, Ellipse, 1995.
- P. Arnaud, *Cours de chimie physique*, Dunod, 1988.
- Cl. Duboc, J. Lemerle, Y. Le Roux, J. Talbot, *Chimie* (tomes I et II), Armand Colin, 1987 (avec une mention particulière pour l'électrochimie).

• Chimie inorganique

C'est le domaine le plus pauvre en ouvrages de langue française :

- M. Bernard, *Cours de chimie minérale* (Dunod, 1990), le seul manuel général en français.
- A. Trinquier, *La liaison chimique, le solide cristallisé, chimie minérale* (Ellipse, 1989), plus spécialisé.
- Shriver et al, *Inorganic chemistry*, en anglais, le plus actuel (OUP, 1991).
- R. King, *Inorganic chemistry of main groups elements*, en anglais (VCH, 1995).

Des chambres, en nombre limité, tarif étudiant, sont disponibles dans la Cité universitaire située en face de l'entrée de l'université.

Il est envisagé d'attribuer un prix de la meilleure communication dans chaque division.

- A. Tranquard, université Lyon I, laboratoire physico-chimie minérale III, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.44.82.31. Fax : 72.43.13.96.

SECTION Alsace - Strasbourg

NOUVEAU BUREAU

- Maurice Goeldner, président.
- Robert Bender, trésorier.
- Patrick Pale, vice-président.
- Maurice Goeldner, ULP, Faculté de pharmacie, Laboratoire de chimie-bioorganique, BP 24, 67401 Illkirch Cedex. Tél. : 88.67.69.91. Fax : 88.67.88.91. E. mail : goeldner@pharma.u.strasb.fr

SECTION Aquitaine

NOUVEAU BUREAU

- Erick Dufourc, président.
- Claude Sourisseau et Jean-Paul Picard, vice-présidents.
- Serge Moreau, trésorier.
- Jean-Marc Sotiropoulos, trésorier adjoint.
- Eric Papon, secrétaire. Bernard Darriet, secrétaire adjoint.
- Membres du bureau : René Lapouyade, Alain Levasseur, Harald Frank, Thomas Roulet.
- Erick Dufourc, CRPP-CNRS, av. A. Schweitzer, 33600 Pessac. Tél. : 56.84.56.38. Fax : 56.84.56.00. E. mail : dufourc@crpp.u.bordeaux.fr

Collections disponibles

Adhérent met à disposition d'un institut, laboratoire ou particulier intéressé, à titre gratuit, les collections de :

- *Bulletin de la Société Chimique de France* (1960-1972).
- *Biochemical Journal* (1970-1980).
- Contacter : R. Cardinaud, 42, rue de la Tuilerie, 78650 Saulx-Marchais. Tél. : (1) 69.41.70.27 ou (1) 34.87.45.05.

SECTION Bourgogne - Franche-Comté

NOUVEAU BUREAU

- Joel Vebrel, président.
- Jean-Pierre Larpin, vice-président.
- Karin Monnier, secrétaire.
- Gilles Caboche, trésorier.
- Joel Vebrel, IUT, département Chimie, 30, av. de l'Observatoire, 25009 Besançon Cedex. Tél. : 81.66.68.59. Fax : 81.66.68.58.

SECTION Champagne - Ardenne

PROCHAINES CONFÉRENCES

Reims, juin 1996

- 12 juin 1996, J. Percy, université de Birmingham : *The synthesis of highly functionanalysed mono- and difluoro compounds*
- 20 juin 1996, M. Lemaire, université de Lyon : *Catalyse hétérogène et chimie fine*.
- Renseignements : Charles Portella, UFR sciences, BP 347, 51062 Reims Cedex. Tél. : 26.05.32.34. Fax : 26.05.31.66.

SECTION Lorraine

NOUVEAU BUREAU

- Yves Chapleur, président.
- Bernard Malaman, vice-président.
- Alain Brembilla, trésorier.
- Autres membres : Marie-Laure Viriot, Marc Esch et Gilbert Kirsch.
- Yves Chapleur, université Henri Poincaré, Nancy I, BP 239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy Cedex. Tél. : 83.91.23.55. Fax : 83.91.24.79. E. mail : ychapleu@meseb.u-nancy.fr

SECTION Nord - Pas-de-Calais

CHANGEMENT DE DÉNOMINATION

La section Nord - Pas-de-Calais s'appelle désormais Section Nord - Pas-de-Calais-Picardie.

SECTIONS RÉGIONALES Centre Est

JOURNÉES CENTRE EST DE LA SFC

Lyon, 19-20 septembre 1996

Les sections régionales Rhône-Alpes, Bourgogne-Franche-Comté et Auvergne organisent en commun deux journées d'études et de communications, qui auront lieu dans les locaux de l'université Lyon I et de l'école CPE Lyon.

Le programme détaillé, avec les conférences des divisions et les conférences plénières, sera disponible dès son établissement définitif avec les documents d'inscription. Les frais d'inscription sont fixés à : membres de la SFC : 300 F, non-membres : 800 F, membres de la SFC à partir du 4e inscrit et au-delà, appartenant à un même laboratoire et pris en compte dans le même moyen de paiement : 150 F.

Les prix indiqués s'entendent HT s'ils sont réglés par bon de commande. Ils s'entendent TTC s'ils sont payés par chèque.

Le prix comprend le volume des proceedings, les pauses café, le buffet le soir du premier jour, mais pas les repas ni l'hébergement.

- **André Mortreux, université des sciences et technologie de Lille, ENSCL, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.**
Tél. : 20.43.49.27. Fax : 20.43.65.85.

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*):

- Le 23 octobre 1995, de Rhône-Poulenc Chimie (L-95052), sous le n° 301.
- Le 3 janvier 1996, de J.M. Frances, Rhône-Poulenc Chimie (L-95063), sous le n° 302.
- Le 18 janvier 1996, de Mme I. Rico-Lattes, MM. E. Perez et A. Lattes, sous le n° 303.
- Le 30 janvier, de MM. Stéphane Cuvier et Pierre Flacher, sous le n° 304.
- Le 26 mars 1996, de MM. Mignani-Osborn-Steffanut, Rhône-Poulenc Chimie (L-96022), sous le n° 305.

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

Sommaire du numéro Mars-Avril-Mai 1996

Éditorial

Les molécules amphiphiles : la recherche de pointe est-elle la clé du développement industriel ?, par D. Roux

Recherche

Science et technologie pour l'industrie chimique, document de l'Union des Industries Chimiques

Les agents de surface

Présentation des agents de surface, par J. Rouanet, C. Trezain

Recherche

Émulsions : concepts de base et applications, par J. Bibette

Les émulsions multiples E/H/E. Systèmes modèles pour la prédiction de la formation de glace intracellulaire dans des tissus biolo-

giques ?, par D. Clausse, I. Pezron, J.L. Gros-siord, M. Seiller, F. Puisieux

Adsorption des tensioactifs et coadsorption des espèces chimiques moléculaires aux interfaces solide/liquide, par C. Treiner

Mécanismes de rupture des émulsions de bitume routier, par M. Bourrel, F. Verzaro
La biodégradabilité des agents de surface, par R. Cabridenc

Industrie

Les agents de surface anioniques, par X. Domingo

Les tensioactifs non ioniques peu moussants de BASF, par BASF France

Développement et avenir des tensioactifs dérivés du sucre, par B. Brancq

Tendances récentes dans le domaine des composés oléochimiques azotés, par F. Garcia, C. Parant

Agents de surface dans l'industrie du textile et du cuir, par R. Righetti

Agents de surface et formulations phytosanitaires, par L. Fiquet

Tendances dans les détergents et les produits d'hygiène corporelle, par C. Le Hen Ferrenbach, B. Brackmann, P. Hövelmann

Aspa, l'organisation professionnelle des producteurs d'agents de surface en France, par J.-P. Charnay, A. Colin

Enseignement

Un nouveau DESS à l'UTC : Physico-chimie des surfaces, systèmes colloïdaux et fluides composites, par W. Kunz

Enseignement

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie.

Chapitre 4 : Chimie agricole

Histoire de la chimie

Une seule chimie : histoire d'une idée féconde au XIXe siècle, par M. Scheidecker-Chevallier

Université d'été de chimie : De la molécule aux matériaux du futur

Strasbourg, 3-6 septembre 1996

L'objectif de l'Université d'été est de répondre à la demande des professeurs des collèges, des lycées, des classes préparatoires aux grandes écoles, éventuellement aux enseignants exerçant à l'université ou dans les IUFM, en matière de formation continue dans des domaines comme la catalyse, la polymérisation des matériaux organiques et thermoplastiques, l'architecture moléculaire et les propriétés magnétiques des matériaux. L'Université d'été contribuera ainsi à l'ouverture de ces classes vers le monde de l'industrie et de la recherche.

Instaurée à l'instigation de l'Union des Physiciens, elle est organisée conjointement avec l'Université Louis Pasteur et l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, en collaboration avec l'Union des Industries Chimiques, la Société de Chimie Industrielle et la Société Française de Chimie.

Au programme : 5/2 journées de conférences, 1 journée de visites d'entreprises, 1/2 journée consacrée à la pédagogie et à l'image de la chimie, des tables-rondes (apprentissage de l'expérimentation en chimie, place des TIPE dans les nouveaux programmes).

- **Renseignements : Michelle Roynette, ECPM Strasbourg, BP 296, 67008 Strasbourg Cedex.**
Tél. : 88.41.68.26. Fax : 88.61.78.52.

Nouvelles d'ailleurs

UNION EUROPÉENNE

LA CHIMIE EUROPÉENNE SE CONSTRUIT

Une réunion de l'European Communities Chemistry Council (ECCC) et de la Federation of European Chemical Societies (FECS) s'est tenue à Bruxelles le 26 mars 1996.

Le projet de fusion entre ECCC et la FECS entre maintenant dans sa phase terminale.

L'objectif est de permettre à la chimie européenne de s'exprimer d'une seule voix au niveau des institutions européennes.

On rappelle que :

– L'ECCC regroupe les représentants des sociétés nationales de chimie des 15 pays de

l'Union européenne auxquels sont associés ceux de la Norvège et de la Suisse. Cet organisme joue un rôle (fédérateur) de conseil auprès de la Commission européenne s'agissant de la recherche effectuée par les pays de l'Union dans le domaine de la chimie. A ce titre, il est l'interlocuteur privilégié des instances européennes.

– La FECS regroupe 41 sociétés dépassant largement le cadre de l'Union européenne avec la participation de 32 pays dont, en particulier, les pays de l'Europe de l'Est. L'objectif essentiel de la FECS est de promouvoir l'image de la chimie auprès du grand public en le rendant plus conscient de l'importance déterminante de cette activité et de l'atout qu'elle constitue pour l'Europe.

Le président d'ECCC a souligné d'entrée qu'il n'avait reçu aucun commentaire hostile au principe de la fusion.

L'objectif majeur des discussions qui s'engagent sur la base d'un 3e projet (document : The new single european organisation : a third draft for a constitution) est de préciser et de clarifier soigneusement les statuts de la nouvelle organisation pour permettre à EC3 de poursuivre convenablement ses missions au sein de la nouvelle entité.

L'accord a été réalisé sur les points suivants :

– La nouvelle organisation conserve le nom de FECS.

– EC3 aura le pouvoir de décider seul sur les points relevant de ses compétences, c'est-à-dire sans en référer à l'Assemblée générale de la FECS, mais il devra la tenir informée. Il est bien entendu souhaitable qu'il y ait des échanges de vues préalables sur les points délicats ou éventuellement litigieux.

– Il est exclu que les pays mentionnés dans le texte comme ressortissant d'une « zone économique européenne » puissent disposer des mêmes droits de vote que les pays de l'Union européenne. Ils pourront néanmoins continuer à participer aux débats comme membres associés ou observateurs.

– EC3 pourra, s'il le souhaite, conserver son propre secrétariat. Le principe d'un secrétariat tournant tous les 3 ans est réaffirmé. Une prolongation éventuelle au-delà de cette durée devra être soumise à l'aval des représentants des 15 pays de l'Union.

– Un 4e (et ultime) projet tenant compte des divers points et corrections précédentes sera envoyé pour aval aux participants dans les prochaines semaines, avant approbation définitive par l'Assemblée générale en septembre prochain.

Informations complémentaires

– Le Pr F. Alderweireldt (Société Belge Flamande) a été élu à la présidence de EC3 en remplacement de E.J. de Ryck van der Gracht (Pays-Bas).

La vice-présidence n'a pas été accordée au Pr L.K. Sydnes, la Norvège ne faisant plus partie de l'Union européenne. Une éventuelle (et seconde)

candidature belge sera examinée à la prochaine réunion.

– Le Pr J.R. Renuncio (Espagne) succède au Pr F. Alderweireldt à la tête de l'European Chemist Registration Board (ECRB) chargé, dans le cadre de ECCC, d'accorder le diplôme de chimiste européen sur proposition et après validation des candidatures par les sociétés nationales.

J.-Cl. Brunie

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

STATUTS DE L'ASSOCIATION

Les Olympiades nationales de la chimie résultent d'une initiative de 1984 de la société Elf Aquitaine, reprise dès l'année suivante par l'ensemble de l'industrie chimique sous l'égide de l'Union des Industries Chimiques (UIC). Elle visait à montrer aux jeunes, en fin de l'enseignement secondaire, ce qu'était réellement la chimie et son industrie, son importance et ses perspectives, afin d'en motiver certains parmi les meilleurs à y faire carrière, de donner une meilleure connaissance de la chimie à ceux qui n'en feront pas leur spécialité et de favoriser l'évolution de l'enseignement vers une démarche expérimentale plus marquée.

Devant le succès de cette initiative et le développement des liens entre le milieu industriel de la chimie et le milieu éducatif qui en a résulté, il a été décidé de concrétiser ces liens en créant une association prenant en charge la gestion de ces Olympiades et d'autres opérations poursuivant des objectifs analogues.

Les statuts de l'Association sont les suivants :

Article 1 : Dénomination

L'association, régie par la loi du 1er juillet 1901 et par les présents statuts, est dénommée : « Les Olympiades Nationales de la Chimie » (ONC).

Article 2 : Objet

L'ONC a pour objet :

– d'assurer l'organisation, le bon déroulement et le développement des Olympiades nationales de la chimie, et plus généralement de toute action d'approfondissement et d'extension des relations entre le milieu professionnel des industries chimiques et le milieu éducatif, ainsi que d'orientation scolaire et professionnelle des jeunes vers les métiers de tous niveaux de l'industrie chimique,
– de collecter auprès de l'administration, des

organismes intéressés publics et privés, et des entreprises les subventions et les fonds nécessaires au financement de ces actions,

– de coordonner et de fédérer les actions régionales poursuivant les mêmes objectifs, en particulier celles destinées à assurer le fonctionnement des Olympiades régionales de la chimie, qu'elles soient réalisées par les chambres syndicales régionales de l'industrie chimique ou les associations régionales qu'elles ont pu créer à cet effet.

Article 3 : Durée

La durée de l'association est illimitée.

Article 4 : Sièges sociaux

Le siège de l'ONC est fixé 14 rue de la République à Puteaux (Hauts-de-Seine). Il peut être modifié à tout moment sur simple décision du conseil d'administration.

Article 5 : Membres

L'association se compose de trois catégories de membres :

• Membres actifs

Toute personne physique ou morale pouvant apporter une contribution utile à l'ONC pour l'accomplissement de son objet social et adhérant aux présents statuts.

Les membres apportant leur concours à la réalisation des Olympiades sont dispensés de cotisation. Ils assistent aux réunions de l'assemblée générale, à raison de deux représentants par délégation régionale, un enseignant et un industriel.

• Membres bienfaiteurs

Les entreprises, syndicats professionnels ou établissements publics qui soutiennent les actions de l'ONC, et notamment les Olympiades, par des dons de toute nature et/ou une cotisation spéciale.

• Membres d'honneur

Ce titre peut être décerné par le conseil d'administration à des personnes physiques ou morales ayant rendu des services éminents à l'ONC ou plus spécialement aux Olympiades nationales de la chimie ou qui sont susceptibles de favoriser les buts de l'ONC. Ils assistent aux réunions de l'assemblée générale. Ils ne payent pas de cotisation.

Les admissions sont prononcées par le conseil d'administration.

La qualité de membre de l'ONC se perd :

– par la démission,

– par la radiation prononcée par le conseil d'administration, en cas de non-paiement de cotisation ou pour un motif grave. Dans ce cas, la décision du conseil d'administration doit être confirmée par l'assemblée générale.

Article 6 : Ressources

Les ressources de l'ONC comprennent :

- les cotisations de ses membres selon les modalités fixées par l'assemblée générale sur proposition du conseil d'administration,
- toutes subventions, dons et autres ressources autorisées par la loi,
- les recettes et prestations diverses résultant de ses activités.

L'exercice social commence le 1er juillet et se termine le 30 juin.

Article 7 : Conseil d'administration**7.1 Composition**

L'ONC est administrée par un conseil d'administration de dix-neuf membres dont un représente le Comité national de la chimie, neuf représentent l'industrie chimique et neuf l'enseignement.

Parmi les neuf membres représentant l'industrie chimique figurent :

- deux représentants de l'UIC,
- deux délégués ou secrétaires généraux des chambres syndicales régionales de l'industrie chimique, désignés par leurs pairs,
- un représentant de la Société de Chimie Industrielle (SCI),
- deux représentants d'entreprises membres

Conseil d'administration de l'ONC

- Comité national de la chimie : Yves Jeannin.

- Industrie chimique

Membres désignés :

Union des Industries Chimiques : Jean Gauvin et Anne-Marie Cardot-Vautier.

Chambres syndicales régionales : Olivier Lapotre et Patrick Zanini.

Société de Chimie Industrielle : Jacques Ravot.

Elf : Philippe Amblard.

Rhône-Poulenc : Jacques Mazard.

Membres élus :

Elf Atochem : Raymond Jobert.

SPMP : Alain Zalmanski.

- Enseignement

Membres désignés :

Président du Comité d'orientation : Michel Boyer.

Délégations régionales : Simone Piroelle (Orléans) et Gérard Lhommet (Paris).

Société Française de Chimie : Gérard Montel.

Union des Physiciens : André Gilles.

Union des Professeurs de Spéciales :

Fabienne Rafflegeau.

Jury national : Sylvie Pradoux.

Membres élus :

Deux enseignants : Monique Goffard et Claudine Giovannetti.

bienfaiteurs, désignés par l'UIC.

Parmi les neuf membres représentant l'enseignement figurent :

- le président du comité d'orientation des Olympiades prévu à l'article 12,
- deux délégués régionaux des Olympiades désignés par le Comité d'orientation,
- un représentant de la Société Française de Chimie (SFC),
- un représentant de l'Union des Physiciens,
- un représentant de l'Union des Professeurs de Spéciales,
- un professeur de l'enseignement secondaire, membre du jury national des Olympiades, désigné par le comité d'orientation.

L'assemblée générale ratifie la nomination de ces représentants et procède à l'élection des autres membres du conseil d'administration dans les conditions prévues à l'article 9.

Les administrateurs sont désignés ou élus pour deux ans ; leur mandat est renouvelable. En cas de vacance, un remplaçant est désigné dans les mêmes conditions que la personne qu'il remplace, ou, s'il s'agit d'un membre élu, coopté par le conseil d'administration, sous réserve de validation par la première assemblée générale suivant la cooptation. Les pouvoirs de ces remplaçants prennent fin à l'époque où expirait le mandat de la personne qu'ils ont remplacée.

Les administrateurs ne sont pas rémunérés.

7.2 Bureau

Le bureau du conseil d'administration est composé d'un président, d'un vice-président, d'un secrétaire et d'un trésorier.

La présidence du conseil d'administration est assurée par un des administrateurs représentant l'UIC et désigné par elle, et la vice-présidence par le président du comité d'orientation des Olympiades.

Le conseil d'administration élit le secrétaire parmi ses membres représentant l'enseignement et le trésorier parmi ceux représentant l'industrie.

La durée de leurs mandats est de deux ans renouvelables.

7.3 Pouvoirs

Le conseil d'administration est investi des pouvoirs les plus étendus pour décider ou autoriser tous les actes conformes à l'objet de l'ONC et qui ne sont pas réservés à l'assemblée générale.

Le président

Il convoque les assemblées générales et dirige les travaux du conseil d'administration.

Il représente l'ONC dans tous les actes de la vie civile et est investi de tous pouvoirs à cet effet. Il ouvre tout compte bancaire ou postal.

Il peut déléguer tout ou partie de ses pouvoirs à tout membre du conseil d'administration de son choix pour une opération ou une catégorie d'opérations déterminée.

En cas d'empêchement il est remplacé par le vice-président.

Le secrétaire

Il assure l'envoi des diverses convocations et correspondances, rédige les procès-verbaux des réunions des organes statutaires de l'ONC et assure la transcription des délibérations sur les registres prévus à cet effet. Il est assisté par le coordonnateur national des Olympiades.

Le trésorier

Il tient les comptes de l'ONC. Il effectue tous paiements et perçoit toute recette sous la responsabilité du président.

Il tient une comptabilité régulière de toutes les opérations tant en recettes qu'en dépenses et rend compte à l'assemblée générale qui statue sur la gestion.

Il établit les bilans annuels et les budgets prévisionnels, les présente à l'assemblée générale après qu'ils ont été approuvés par le conseil d'administration, de même que le rapport financier. Il est assisté par le coordonnateur national des Olympiades.

Article 8 : Réunions du conseil d'administration

Le conseil se réunit au moins une fois par an sur convocation de son président et/ou sur la demande de la moitié au moins de ses membres.

Tout administrateur peut se faire représenter aux réunions du conseil en donnant procuration sur papier libre à un autre administrateur. Un administrateur ne peut détenir plus de deux pouvoirs en sus du sien propre.

Le conseil ne peut délibérer valablement que si la moitié au moins des membres est présente ou représentée.

La convocation est adressée au moins quinze jours à l'avance et comporte l'indication de l'ordre du jour. Celui-ci est établi par le président et le secrétaire.

Les votes sont exprimés à mains levées, mais le scrutin secret est de droit si un membre le demande. En cas d'égalité de voix, la voix du président ou de son suppléant désigné est prépondérante.

Les décisions sont prises à la majorité simple des membres présents ou représentés.

Des personnalités extérieures à l'association peuvent être appelées par le président avec accord du conseil à assister avec voix consultative aux séances.

Il est dressé un procès-verbal des délibérations. Les procès-verbaux sont signés par le

président et le secrétaire et transcrits sur un registre conservé au siège de l'association.

Le coordonnateur national des Olympiades assiste aux réunions du conseil d'administration.

Article 9 : Assemblée générale

Sous réserve des dispositions de l'article 5, l'assemblée générale est composée des membres de toute catégorie de l'ONC, personnes physiques ou représentants des personnes morales.

L'assemblée générale se réunit au moins une fois par an et chaque fois qu'elle est convoquée par le conseil d'administration ou à la demande de la moitié des membres de l'ONC.

Le président, le vice-président et le secrétaire de l'assemblée sont ceux du conseil d'administration.

Les membres de l'ONC sont convoqués par les soins du président par lettre, quinze jours au moins avant la date prévue pour la tenue de l'assemblée. L'ordre du jour est arrêté par le conseil d'administration et indiqué dans les convocations. Seules les questions figurant à l'ordre du jour peuvent faire l'objet d'un vote.

L'assemblée générale ne peut délibérer que si le tiers des membres sont présents ou représentés.

Si le quorum n'est pas atteint une nouvelle assemblée générale est convoquée dans un délai maximum d'un mois, sans quorum.

Les votes sont exprimés à main levée et sauf cas particuliers précisés à l'article 12, à la majorité simple des membres présents ou représentés, mais le scrutin secret est de droit si un membre le demande. En cas d'égalité de voix, la voix du président est prépondérante.

Il est dressé un procès-verbal des décisions de l'assemblée générale. Les procès-verbaux sont signés par le président et le secrétaire et transcrits dans un registre conservé au siège de l'ONC.

Le coordonnateur national des Olympiades assiste aux réunions de l'assemblée générale. Des personnalités extérieures peuvent être invitées par le président à participer avec voix consultative à ces réunions.

Article 10 : Réunion annuelle de l'assemblée

Lors de sa réunion annuelle, l'assemblée entend le rapport de son président sur la situation morale de l'ONC et l'exécution de son programme d'action, ainsi que le rapport financier du trésorier sur sa gestion. Elle vote le quitus moral et financier.

Elle approuve les comptes de l'exercice clos, vote le budget de l'exercice suivant, fixe le montant des cotisations sur proposition du conseil d'administration et délibère sur les autres questions mises à l'ordre du jour.

Le cas échéant, elle procède à l'élection des

membres élus du conseil d'administration.

Article 11 : Réunion extraordinaire de l'assemblée

L'assemblée générale peut être réunie extraordinairement pour délibérer sur toutes les questions autres que celles qui lui sont soumises lors de sa réunion annuelle et sur celles exigeant une délibération spéciale, notamment en raison de l'urgence.

Elle se réunit en particulier lorsqu'il est envisagé :

- une modification des statuts,
- une décision de caractère grave et exceptionnel,
- la dissolution de l'association.

Dans ces 3 cas, les décisions sont prises à la majorité des deux tiers des membres présents ou représentés.

L'assemblée générale extraordinaire est composée de la même façon et convoquée dans les mêmes conditions que l'assemblée générale ordinaire, tant en ce qui concerne les délais que l'ordre du jour.

Article 12 : Comité d'orientation des Olympiades Nationales de Chimie

Un comité d'orientation des Olympiades constitué de représentants de toutes les parties, même non-membres de l'ONC, concernées par l'organisation et le fonctionnement des Olympiades notamment dans leurs aspects pédagogiques, est chargé d'assurer le fonctionnement régulier de ces Olympiades, dans le cadre général fixé par l'assemblée générale et le conseil d'administration.

Il est présidé par un professeur de l'enseignement supérieur et le président du conseil d'administration en est vice-président ; son secrétariat est assuré par le coordonnateur national des Olympiades.

Sa composition est approuvée par le conseil. Il se réunit au moins deux fois par an.

Il établit un rapport annuel sur le fonctionnement des Olympiades, présenté par son président au conseil d'administration et à l'assemblée générale lors de sa réunion annuelle. Il peut faire à tout moment au conseil d'administration toute proposition qu'il juge utile en vue d'améliorer ce fonctionnement.

Article 13 : Modification des statuts

Les statuts peuvent être modifiés par l'assemblée générale extraordinaire sur la proposition du conseil d'administration.

Le projet de modification doit être communiqué aux membres de l'ONC trois jours au moins avant la tenue de l'assemblée appelée à délibérer sur ce projet.

Article 14 : Dissolution

En cas de dissolution, l'assemblée générale extraordinaire statue sur la dévolution du patrimoine. Elle nomme, sur proposition du conseil d'administration, pour assurer les opérations de liquidation, un ou plusieurs liquidateurs de l'association qui seront investis, à cet effet, de tous les pouvoirs nécessaires.

INSTITUT DE FRANCE

L'INSTITUT DE FRANCE CRÉE UN SERVICE DE LA COMMUNICATION ET DES RELATIONS AVEC L'ENSEIGNEMENT

Après le succès remporté par le service de la communication pédagogique créé, par Marie-Thérèse Fouillade à l'Académie des sciences, un service couvrant l'ensemble des académies de l'Institut de France, ayant les mêmes objectifs que le précédent, a été créé récemment. Ce nouveau service est dirigé par Marie-Thérèse Fouillade, et l'Académie des sciences dispose, comme chaque académie, d'une antenne : cette antenne est confiée à Béatrice Ajchenbaum-Boffety.

La vocation de ce service et de ses antennes est de mettre à la disposition des enseignants du secondaire et du supérieur des documents élaborés à leur intention par l'Institut de France et les différentes académies, d'organiser, tant à Paris qu'en province, des séminaires, des rencontres, animés le plus souvent par des académiciens, à l'intention des enseignants.

- Service de la communication pédagogique, Institut de France, 23, quai Conti, 75006 Paris. Tél. : (1) 44.41.44.52 (service de l'Institut) et (1) 44.41.43.89 (antenne de l'Académie des sciences).

AGENCE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE

BIBLIOTHÈQUE DE L'ADEME

Par le 3615 Ademe sur le Minitel, on peut consulter les références d'une bibliothèque sur les déchets, la pollution de l'air, l'agriculture, les transports, la maîtrise de l'énergie, les énergies nouvelles, la formation. Plus de 20 000 ouvrages, rapports, thèses, revues, dossiers de presse sont référencés par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, avec la possibilité de faire une recherche par auteur, thème, pays et continent.

Tous ces ouvrages sont consultables auprès des centres de documentation Ademe de Paris

et d'Angers. Il suffit de relever la référence souhaitée inscrite sur le Minitel qui vous indiquera le lieu de consultation.

- Renseignements : 3615 Ademe, rubrique renseignements pratiques.

LÉGION D'HONNEUR

PIERRE LE GOFF

Professeur à l'Ensic depuis 1959, Pierre Le Goff a été promu commandeur de la Légion d'honneur.

Il a été le créateur, puis le directeur du département de recherche et d'enseignement du génie chimique à Nancy et du Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques (organisme de formation continue).

La revue *Entropie* (revue internationale de science et techniques nouvelles en énergétique, génie chimique et génie biologique) lui a consacré un numéro spécial en 1993.

CNRS

LETRE DES SCIENCES CHIMIQUES

Sommaire du n° 56, Février-mars-avril

- Éditorial de Paul Rigny : Une chimie nouvelle est en émergence.
- Séminaires scientifiques
 - La chimie des isocyanates et des cyanates : de précieux outils pour l'élaboration et le contrôle de nouveaux matériaux par F. Mechin, J.-P. Pascault.
 - Insertion de métaux alcalins dans le graphite et le fullerite, par Cl. Hérold.

- Nouvelles scientifiques
 - Un nouveau chélateur du fer hydrosoluble. Nutrition des plantes et thérapeutiques chélatrices, J.-L. Pierre.
 - Immuno préconcentration et dosage de substances toxiques présentes dans l'environnement, par F. Le Goffic, N. Durand, S. Ben Rejeb, M.-Cl. Hennion, V. Pichon.
 - L'origine de la vie, ou l'émergence d'un moteur moléculaire permanent, évolutif et le rôle clé du monoxyde d'azote, par A. Commeyras, J. Taillades.
 - Architecture et repliement d'un inhibiteur trypsique de la famille squash. Évidence d'un motif structural commun à des protéines de fonctions diverses, par L. Chiche, A. Heitz.
 - Diènediynes analogues cycliques et acycliques de la néocarzinostatine, puissant antibiotique anticancéreux, par J. Suffert, R. Brüchner.

UNION DES PHYSICIENS

BULLETIN DE L'UNIONS DES PHYSICIENS

Sommaire du n° 781 (février 1996)

- Les équations différentielles dans le programme de physique (J. Winther).
- Équations différentielles et sciences physiques (C. Raballand).
- Mesures et modélisation en sciences physiques (C. Raballand).
- Introduction de quelques notions sur les transferts thermiques (J.C. Poncin et J. Taine).
- Le potentiel redox E et le rH2 (A. Fougere-rousse).
- Étude expérimentale d'une cinétique

chimique (G. Gallin-Martel et G. Vinay).

Catalyse enzymatique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène (G. Durliat et S. Lognon).

Une expérience de cours avec le haut-parleur (M. Mancini).

Travaux pratiques en classe de seconde (M. Mancini).

Conception et réalisation d'une alarme à partir d'un haut-parleur (D. Burgat).

Laplace et le haut-parleur (D. Chaffiol).

Haut-parleur et force de Laplace en seconde (C. Luc).

Libre opinion : A propos de l'utilisation des sons de « synthé » en classe de physique de seconde (D. Beauvils).

Sommaire du n° 782 (mars 1996)

Couche ionosphérique D et émergence du cycle solaire 23 (J.-J. Delcourt).

L'effet « Laplace » (R. Genty).

Sur une expérience importante de Jean Perrin (B. Jech).

Modélisation et fléchage (M. Brielle, G. Le Parc, G. Mora, P. Mora, C. Ragot et A. Savary).

Utilisation d'une force constante autre que le poids pour établir ou vérifier les lois de la dynamique (P. Sauvecanne).

A la pêche aux ondes... en FM (J.-P. Muller).

Portrait de phase d'une fonction exponentielle, mesure d'une constante de temps (A. Drouglazet).

Oscillateurs à relaxation à circuit R-C (A. Poinsot).

Vérification expérimentale de la loi de Coulomb (A. Thévenot *et al*).

Vélocimétrie laser à effet Doppler (L. Poncet).

Olympiades Nationales de la Chimie : compte rendu de la réunion du 18 octobre 1995.

Manifestations

16-21 juin 1996

HPLC'96

San Francisco (CA, États-Unis)

Ce 20e Symposium international est patronné par la California Separation Science Society.

- Renseignements : Janet Cunningham, Barr Enterprises, PO Box 279, Walkersville, MD 21793, États-Unis. Tél. : +1 (301) 898-3772. Fax : +1 (301) 898-5596.

23-28 juin 1996

Hydrogen'96 Designing the energy link Stuttgart (Allemagne)

Cette 11e Conférence mondiale de l'énergie hydrogène aura pour thèmes :

- Passage aux systèmes d'énergie à base hydrogène.
- Technologies du stockage et transport de l'hydrogène.
- Technologies de l'utilisation de

l'hydrogène.

- Matériaux et sécurité.
- Recherche fondamentale.

- Renseignements : Dechema eV, c/o Hydrogen'96, D-60061 Frankfurt am Main, Allemagne. Tél. : +49 (69) 75 64 241. Fax : +49 (69) 75 64 201.

24-28 juin 1996

POC'96 - Polymers and Organic Chemistry

Wroclaw (Pologne)

Les principaux thèmes abordés lors de la 7e Conférence internationale sur les réactions chimiques sur polymères sont :

- Réactifs polymères, catalyseurs et polymères conducteurs.
- Synthèses séquencées sur polymères.
- Polymères vecteurs de médicaments ou de composés bioactifs.

- Polymères absorbants, gels.
- Structures polymères
supramoléculaires, polymères
spéciaux.

- Systèmes polymères pour le
transfert de l'information, la
modélisation et le stockage.
- Polymères pour les biotech-
nologues et l'environnement.

- Renseignements : R. Bogoczek,
Katedra Technologii Przemyslu
Chemicznego, U1.Komandorska
118/120, Pl-53-345 Wroclaw,
Pologne. Fax : +48 (71) 672.778.

26-27 juin 1996
Eurodeur 96
Paris

Le 3e Salon interprofessionnel
des techniques de la réduction
des émissions d'odeurs et de
COV dans l'industrie est
accompagné du 1er Congrès
international sur les nez électro-
niques et les polluants odorants.

- Renseignements : Harbour, BP 15,
35801 Dinard Cedex.
Tél. : 99.16.35.32. Fax : 99.16.35.34.

30 juin-4 juillet 1996
ICOS-11
Amsterdam (Pays-Bas)

La 11e Conférence internationale
de synthèse organique est
patronnée par l'IUPAC.

- Renseignements : ICOS-11, PO Box
1558, 6501 BN Nijmegen, Pays-Bas.
Tél. : +31 (80) 234471.
Fax : +31 (80) 601159.

5 juillet 1996

**Séminaires de chimie de
l'ENS**

Paris

Ce séminaire aura lieu à 11 h
dans la salle R16.

- Gilbert Stork (Columbia
University, NY, États-Unis):
*Synthesis fo the cardiac
aglycone digitocigenin.*

- Renseignements : Pierre Sinaï, ENS,
département de chimie, 24, rue
Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : (1) 44.32.33.97.
Fax : (1) 44.32.33.90.

7-11 juillet 1996
Sonochimie
Cambridge (Grande-Bretagne)

Thèmes retenus pour le 5e
Congrès de l'European Society
of Sonochemistry : cavitation,
synthèse chimique,
électrochimie, catalyse,
protection de l'environnement,
ultrasons thérapeutiques.

- Renseignements : T. J. Masson,
Coventry University, School of
Natural and Environmental Science,
Priory Street, Coventry CV1 5FB,
Grande-Bretagne.
Tél. : +44 (1203) 838374.
Fax : +44 (1203) 838282.

7-12 juillet 1996
**17th International
Symposium
on the Organic Chemistry
of Sulfur**
Tsukuba (Japon)

Ce congrès portera sur la
synthèse d'intermédiaires et de
composés sulfurés, mécanisme,
stéréochimie, hétérocycles,
chimie bio-organique,
matériaux, environnement.

- Renseignements : Norihiro Tokitoh,
Isocs 17, Dept. of Chemistry, The
University of Tokyo, 7-3-1 Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japon.
Fax/tél. : +81 (3) 5800 6899.
Internet : chisocs@chem.s.u-
tokyo.ac.jp

8-10 juillet 1996
ESOPS 12
Lyon

Le 12e Symposium européen de
spectroscopie des polymères
couvrira toutes les techniques
spectroscopiques (IR, Raman,
RMN, UV-fluorescence, masse,
spectroscopies électrique et
mécanique...) tant sur les aspects
théoriques fondamentaux que
sur les techniques de carac-
térisation des matériaux
polymères.

- Renseignements : G. Lachenal,
Université Lyon I, Laboratoire des
matériaux plastiques et bioma-
tériels, URA 507, 43, bd du 11
Novembre 1918, 69622
Villeurbanne Cedex.
Tél. : 72.43.12.11. Fax : 72.43.12.49.

8-12 juillet 1996

**6th Belgian Organic
Synthesis Symposium**
Gand (Belgique)

Le symposium est organisé sous
l'égide du Koninklijke Vlaamse
Chemische Vereniging, de la
Société Royale de Chimie et de
la Royal Belgian Academy of
Sciences, Letters and Fine Arts,
et en collaboration avec
l'université de Gand.

- Renseignements : M. Vandewalle,
Université de Gand, Département
chimie organique, Krijgslaan,
281(S4), B-9000 Gand, Belgique.
Tél. : +32 (9) 264.44.60.
Fax : +32 (9) 264.49.98.

14-18 juillet 1996
**World Congress of
Chemical Engineering**
San Diego (CA, États-Unis)

Le congrès est organisé par

l'American Institute of Chemical
Engineers (AIChE), en
coopération avec l'Interamerican
Confederation of Chemical
Engineering, la Fédération
Européenne du Génie Chimique,
et l'Asian Pacific Confederation
of Chemical Engineering.

- Renseignements : AIChExpress
Service Center, 345 East 47th
Street, New York, NY 10017-2395.
Tél. : +1 (800) 242-4363.
Fax : +1 (212) 705-8400.

14-19 juillet 1996
Chemical Education
Brisbane (Australie)

La manifestation est placée sous le
patronage de l'IUPAC.

- Renseignements : W. Beasley,
Graduate School of Education, The
University of Queensland, Brisbane,
Queensland 4072, Australie.
Tél. : +61 (7) 3365 6360.
Fax : +61 (7) 3365 7099.

16-18 juillet 1996
**Journées francophones
des jeunes physico-
chimistes**

Villeneuve d'Ascq

Les thèmes abordés : physico-
chimie de l'environnement et
chimie analytique, physico-
chimie du solide, photochimie et
spectroscopie, surfaces-
interfaces et catalyse,
modélisation moléculaire et
chimie physique théorique.

- Renseignements : S. Obbade,
F. Abraham, Cristalchimie et
physico-chimie du solide, ENSCL,
URA CNRS 452, bât. C7, BP 108,
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Tél. : 20.33.72.99. Fax : 20.43.68.14.
E.mail : obbade@lip5nx.univ-
lille1.fr
pour l'étranger : V. Vacqué,
Tél. : 20.43.66.61. Fax : 20.43.67.55.

**Tarif préférentiel
d'abonnement à
L'Actualité Chimique
pour les membres
de la SFC**

Formulaire à renvoyer à la Société
Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tél. : (33-1) 43 25 20 78,
Fax. : (33-1) 43 25 87 63.

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

Sociétaires en activités 525 F

Sociétaires (jeunes, retraités, professeurs du secondaire) 265 F

Numéro de sociétaire :

A _____ le _____ Signature

96

POLLUTEC

Y a-t-il un salon de l'environnement qui vous en donne plus que Pollutec ?

Le salon **Pollutec 96**

met en relation l'offre

et la demande du

marché de l'environnement

des pollutions

industrielles et des

collectivités locales.

Pollutec 94 a réuni

1 592 sociétés expo-

santes de 24 pays et

a attiré 41 638 visiteurs

de 89 pays.



12^e salon international des équipements, des technologies et des services de l'environnement pour l'industrie et les collectivités locales

En association avec :

Ademe



22-25 octobre 1996 - LYON-EUREXPO - France

- Exposant potentiel, je souhaite recevoir un dossier d'inscription.
- Intéressé comme visiteur, je souhaite recevoir toute information utile.

Nom : Prénom :

Société :

Adresse :

Code Postal : Ville : Pays :

Tél : Fax :

PP96/57

Merci de retourner ce coupon à :


BLenheim
Blenheim - Pollutec
 70, rue Rivay
 92532 Levallois-Perret cedex
 Tél. : 33 (1) 47 56 21 15
 Fax : 33 (1) 47 56 21 20