

N° d'ordre : 3517

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Nelly CHAILLOUX-LEMARIE

**SYNTHESE ET PROPRIETES AMPHIPHILES DES CARBOXYLATES DE SODIUM
DES MONOESTERS D'ACIDES α , ω -DICARBOXYLIQUES**

Soutenue le 29 octobre 2004

Devant le jury composé de :

Mme et Mrs Jean-Louis Salager **Président**
Werner Kunz **Rapporteurs**
Pierre Lantéri
Jean-Marie Aubry **Examineurs**
Boris Estrine
Véronique Rataj

REMERCIEMENTS

*A Monsieur le Professeur Jean-Louis Salager
Professeur à l'université des Andes, Vénézuéla,*

Je vous remercie de l'honneur que vous me faites en assurant la présidence de ce jury de thèse. Je tiens à vous exprimer ici ma très sincère reconnaissance et ma profonde admiration.

*A Monsieur le Professeur Werner Kunz
Professeur à l'université de Regensburg,*

Je vous remercie vivement de l'honneur que vous me faites en ayant accepté de juger ce travail. Que ma respectueuse reconnaissance et mon profond respect vous soient ici exprimés.

*A Monsieur le Professeur Pierre Lantéri
Professeur à l'université Claude Bernard Lyon1
et à l'Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon,*

Je vous suis très reconnaissante d'avoir eu l'amabilité de porter un jugement sur ce travail. Veuillez trouver ici l'expression de mes très respectueux remerciements et de ma profonde gratitude.

*A Monsieur le Professeur Jean-Marie Aubry
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,*

Je tiens à vous exprimer ici mes plus vifs remerciements pour m'avoir accueillie dans votre équipe et proposé la réalisation du présent travail, pour le soutien scientifique dont vous m'avez fait bénéficier ainsi que pour le temps que vous avez bien voulu consacrer à la préparation de cette thèse et pour votre confiance.

*A Monsieur Boris Estrine
Docteur-ingénieur au sein de la société A.R.D. à Pomacle,*

Vous m'avez fait profiter de vos conseils et de votre disponibilité lorsque vous m'avez accueillie dans votre usine. Je tiens à vous exprimer ainsi qu'à tout le personnel d'A.R.D. mes plus chaleureux remerciements.

A Madame Véronique Rataj

Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille,

Je vous suis très reconnaissante pour votre soutien et vos précieux conseils, qui durant ces trois années, ont vivement contribué au bon déroulement de ces travaux de recherche et à la rédaction de cette thèse.

A Monsieur Gilles Joly

Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille,

Je vous remercie vivement pour votre aide et vos conseils lors de l'élaboration des diagrammes de phases binaires de surfactifs par microscopie optique sous lumière polarisée. Soyez assuré de ma gratitude et de ma sympathie.

A Monsieur Gordon Tiddy

Professeur à l'université de Manchester,

Je tiens à vous remercier ici pour votre contribution à l'étude des diagrammes de phases binaires des surfactifs et essentiellement pour les expériences de DSC.

A Madame Fabienne Testard

Chercheur au C.E.A. de Saclay,

Vous m'avez fait profiter de votre expérience en diffusion des rayons X. Veuillez agréer mes respectueux remerciements et ma profonde gratitude.

A Madame Anny Dewilde

Maître de conférences à la faculté de pharmacie de Lille,

Je vous remercie vivement pour votre aide en cytotoxicité. Qu'il me soit permis de vous adresser mes remerciements pour votre gentillesse et votre disponibilité.

A tous mes amis du Laboratoire Oxydation et Formulation,

Je vous remercie pour le soutien et la sympathie que vous m'avez témoignés tout au long de ces années. Soyez assurés de ma profonde sympathie.

Au cours de ce travail, les techniques suivantes ont été utilisées :

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Il s'agit d'un spectromètre Bruker AC 200. Celui-ci opère à 200,13 MHz pour le ^1H et 50,32 MHz pour le ^{13}C . Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au triméthylsilyl 3-propionate 2, 2, 3, 3, d-4 de sodium ou au triméthylsilane utilisé comme référence interne. La multiplicité des signaux est explicitée en utilisant les abréviations suivantes : s singulet, d doublet, t triplet, q quadruplet, qu quintuplet, se sextuplet et m multiplet ou massif non analysable.

Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) :

Il s'agit d'une CPG 6890N(G1530N) de la société Agilent disposant d'une colonne apolaire (longueur : 60 m, diamètre intérieur : 0,32 mm, épaisseur de la phase stationnaire en méthylsiloxane : 0,25 μm , la phase mobile étant l'azote et la température de l'injecteur et du détecteur étant respectivement fixées à 300 et 350°C). Nous avons travaillé sous une pression de 1,890 bar et avec une rampe de température.

Analyses élémentaires :

Elles ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS situé à Vernaison.

Points de fusion :

Ils ont été déterminés avec un microscope à platine chauffante Reichert et sont donnés en degré Celsius (°C).

Tension de surface :

Elles ont été mesurées avec un tensiomètre Tracker de la société IT Concept par analyse du profil d'une goutte à température ambiante ou d'une bulle d'air à 50°C, la température étant réglée à l'aide d'un ministat (Huber).

Microscopie Optique sous lumière Polarisée (MOP) :

La microscopie sous lumière polarisée a été réalisée à l'aide d'un microscope à polarisation (Olympus BX 60) équipé d'une platine chauffante (Mettler FP5) et d'un appareil photo (Cohu).

Differential Scanning Calorimetry :

Il s'agit de la DSC 822 de la société Mettler Toledo.

Diffusion de rayons X aux petits angles :

Cette étude a été menée au Centre d'Energie Atomique de Saclay.

Spectrométrie de masse :

Il s'agit d'un micromass quattro II (Centre Commun de mesures spectrométriques de Villeneuve d'Ascq). Le mode d'ionisation utilisé est l'électrospray positive, la tension d'accélération des ions est de 0,5 kV, le voltage du cône est de 90 Volts et la température de la source est de 70°C.

Tension interfaciale :

Les mesures ont été faites à l'aide d'un tensiomètre à goutte tournante (site 04) de la société Krüss combiné à un thermostat DC 30 de la marque Haake.

TABLE DES MATIERES

<u>Noms courants et formules développées des principaux surfactifs décrits dans la littérature et dérivés de l'acide oléique</u>	7
<u>Abréviations et noms courants des principaux produits préparés</u>	11
<u>Introduction générale</u>	13
<u>Chapitre I : Possibilités de valorisation des huiles métropolitaines à partir de l'acide oléique et synthèse des carboxylates de sodium des monoesters des acides α, ω-dicarboxyliques</u>	25
1) Nouvelle filière oléochimique basée sur le clivage de l'acide oléique.....	29
2) Préparation de monoesters amphiphiles anioniques	43
2.1) Stratégies de synthèse décrites dans la littérature.....	43
2.1.1) Les monoesters dérivés d'anhydrides d'acides cycliques	46
2.1.2) Les monoesters dérivés des acides α , ω -dicarboxyliques	46
2.1.3) Les monoesters dérivés d'acides insaturés	48
2.1.4) Les monoesters dérivés des diesters	48
2.1.5) Les monoesters dérivés d'autres monoesters.....	50
2.1.6) Bilan des synthèses de monoesters de diacides gras décrites dans la littérature.....	50
2.1.7) Méthodes de purification	52
2.2) Synthèse de monoesters dérivés de l'anhydride succinique.....	54
2.3) Monoesters dérivés d'acides α , ω -dicarboxyliques.....	55
2.4) Monoesters à base d'alcools odoriférants.....	58
Conclusion du chapitre I.....	60
Partie expérimentale du chapitre I.....	61
<u>Chapitre II : Propriétés en milieu aqueux des carboxylates de sodium des monoesters des acides α, ω-dicarboxyliques</u>	75
1) Propriétés physico-chimiques et « bionotox » des monoesters amphiphiles.....	79
1.1) Température de Krafft	79
1.2) Concentration micellaire critique	91
1.3) Diagrammes de phases binaires de 3 monoesters de sodium : le succinate de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na), l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) et l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$)	99
1.3.1) Etude du succinate de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na)	100
1.3.2) Etude de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na).....	105
1.3.3) Etude de l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$)	107
1.3.4) Comparaison des diagrammes de phases des monoesters et des carboxylates de sodium.....	108
1.4) Biodégradabilité et cytotoxicité.....	112
1.4.1) Etude de la biodégradabilité	112
1.4.2) Etude de la cytotoxicité	117

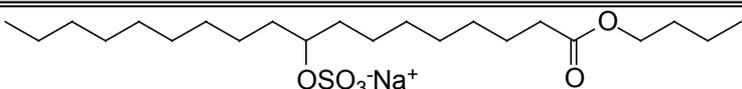
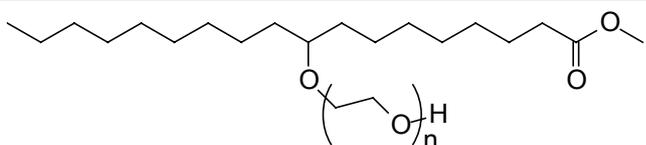
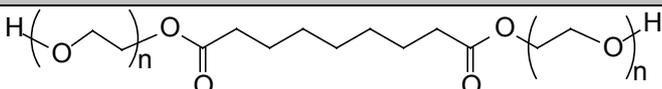
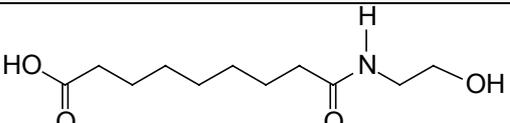
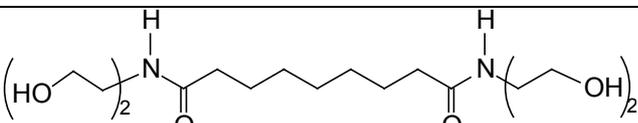
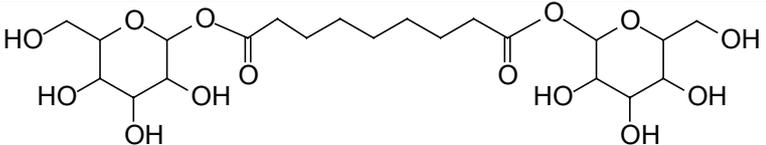
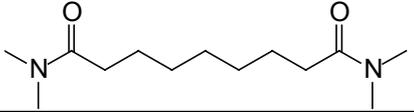
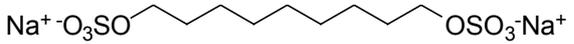
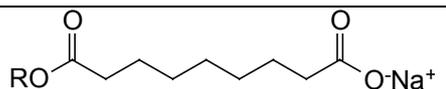
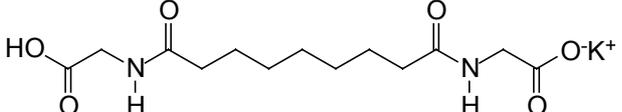
2)	<u>Hydrolyse des monoesters amphiphiles</u>	121
2.1)	<u>Influence du pH sur l'hydrolyse des monoesters de sodium en C12</u>	122
2.2)	<u>Libération contrôlée de molécules parfumées</u>	123
2.3)	<u>Interprétation cinétique des résultats</u>	124
	<u>Conclusion du chapitre II</u>	127
	<u>Partie expérimentale du chapitre II</u>	129
<u>Chapitre III : Etude de systèmes pseudo-ternaires eau/huile/moноester amphiphile</u> .		141
1)	<u>Concepts de formulation des systèmes eau/huile/surfactif</u>	145
1.1)	<u>Bilan Hydrophile/Lipophile ou HLB</u>	145
1.2)	<u>Température d'Inversion de Phase ou PIT</u>	145
1.3)	<u>Rapport R de Winsor</u>	146
1.4)	<u>Différence Hydrophile-Lipophile (HLD)</u>	148
1.4.1)	<u>Origine du concept</u>	148
1.4.2)	<u>Fondements thermodynamiques et physico-chimiques du HLD</u>	150
2)	<u>Caractérisation d'esters amphiphiles par la méthode du HLD</u>	151
2.1)	<u>Caractérisation d'un surfactif commercial non ionique : le laurate de polyglycérol</u>	151
2.1.1)	<u>Analyse du monolaurate d'hexaglycérol C₁₂G₆</u>	152
2.1.2)	<u>Détermination des coefficients de l'équation du HLD</u>	153
2.1.3)	<u>Comparaison des motifs polyglycérol et polyoxyde d'éthylène</u>	157
2.2)	<u>Caractérisation de surfactifs ioniques en C12 : le laurate de sodium (C₁₂Na), le succinate de monoctyle de sodium (C₈C₄Na) et l'azélate de monopropyle de sodium (C₃C₉Na)</u>	160
3)	<u>Influence de la structure des monoesters ioniques sur leur aptitude à former des microémulsions</u>	164
3.1)	<u>Microémulsions à base d'heptane</u>	164
3.2)	<u>Microémulsions à base d'esters gras</u>	169
3.2.1)	<u>Influence de la position de la fonction ester des monoesters amphiphiles en C12</u>	169
3.2.2)	<u>Influence de la longueur de chaîne carbonée des monoesters</u>	173
3.3)	<u>Caractérisation et classification d'esters gras selon leur nombre de carbones équivalent</u>	175
	<u>Conclusion du chapitre III</u>	183
	<u>Partie expérimentale du chapitre III</u>	185
<u>Conclusion générale</u>		191
<u>Bibliographie</u>		199

Noms courants et formules développées des principaux surfactifs décrits dans la littérature et dérivés de l'acide oléique

N°	Noms	Formules développées
Principaux surfactifs utilisés en détergence		
1	Alcool éthoxylé	$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$
2	Alkylbenzène sulfonate de Na	$R-C_6H_4-SO_3^-Na^+$
3	Alkyléther sulfate de Na	$R-O-(CH_2CH_2O)_nSO_3^-Na^+$
4	Ester quat	$R-CO-O-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH_2-O-CO-R Cl^-$
5	Sel d'imidazoline	$[N^+(CH_3)_2-CH_2-CH_2-N] Cl^-$
6	Alkylphénol éthoxylé	$R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$
7	Alkylsulfate de Na	$R-OSO_3^-Na^+$
8	Alcane sulfonate de Na	$R-SO_3^-Na^+$
9	Bétaïne	$R-N^+(CH_3)_2-CH_2-COO^-$
10	Oxyde d'amine	$R-N=O$
11	Imidazoline	$R-CH=N-N$
Surfactifs dérivés de l'acide oléique		
12	Oléate de Na	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-Na^+$
13	Chlorure de diméthyl diéthanolamine oléate	$(CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOCH_2CH_2)_2N^+(CH_3)_2 Cl^-$
14	Oléyl polyglycérol	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO(CH_2CH(OH)CH_2O)_nH$
15	Oléate de polyglycérol	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO(CH_2CH(OH)CH_2O)_nH$
16	Oléyl polyéthoxylé	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO(CH_2CH_2O)_nH$

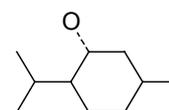
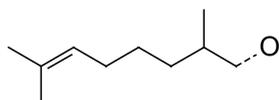
Surfactifs dérivés de l'acide oléique		
17	Oléate de poly(oxyde d'éthylène)	
18	Oléylamine polyéthoxylée	
19	Oxyde de diméthyloléylamine	
20	Imidazoline d'oléyle	
21	Oléate d'éthyle glucoside	
22	Oléate de sucrose	
23	Oléate de sorbitan	
24	N-Oléyl-N-méthylglucamine	
25	Oléyl sulfonate de Na	
26	Oléoyl sulfate de Na	
27	Oléyl polyéthoxylé sulfate de Na	
28	Oléoyl sarcosinate de Na	
29	Oléyl méthyl tauride de Na	
30	Oléyl iséthionate de Na	

Surfactifs dérivés de l'acide oléique		
31	Oléate de méthyle α -sulfonate de Na	
32	Chlorure de triméthyl oléyl ammonium	
33	Chlorure de dioléyl diméthyl ammonium	
34	Oléyl bétaine	
35	9, 10-dibromostéarate de poly(oxyde d'éthylène)	
36	9, 10-dibromostéaryl polyéthoxylé	
37	9, 10-dichlorostéaryl polyéthoxylé	
38	9, 10-dihydroxystéaryl polyéthoxylé	
39	9, 10-dibromostéarate de Na	
40	9, 10-dichlorostéarate de Na	
41	9, 10-dihydroxystéarate de Na	
42	Acide stéarique, 9-sulfonate de Na	
43	Stéarate de méthyle, 9-sulfate de Na	
44	Stéarate d'éthyle, 9-sulfate de Na	

Surfactifs dérivés de l'acide oléique		
45	Stéarate de butyle, 9-sulfate de Na	
46	Stéarate de méthyle, 9-polyéthoxylé	
Surfactifs dérivés de l'acide azélaïque		
47	Azélate de poly(oxyde d'éthylène)	
48	Azélamide monoéthoxylée	
49	Nonanediamide, N, N, N', N'-tétra (2-hydroxyéthyl)	
50	Azélate de bis(D-glucose)	
51	N, N, N', N'-tétraméthylazélamide	
52	1, 9-nonanediol, bis(sulfate de Na)	
53	Azélate d'alkyle de Na	
54	Azéloyl diglycinate de K	

Abréviations et noms courants des principaux produits préparés

N°	m	Abréviations	Noms	Masses molaires (g/mol)
Savons $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{m-2}-\text{COO}^-\text{Na}^+$				
55	8	C_8Na	Caprylate de sodium	166
56	10	C_{10}Na	Caproate de sodium	194
57	12	C_{12}Na	Laurate de sodium	222
58	14	C_{14}Na	Myristate de sodium	250
59	16	C_{16}Na	Palmitate de sodium	278
60	18	C_{18}Na	Stéarate de sodium	306
Monoesters de l'anhydride succinique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-\text{Na}^+$				
61	4	$\text{C}_4\text{C}_4\text{Na}$	Succinate de monobutyle de sodium	196
62	6	$\text{C}_6\text{C}_4\text{Na}$	Succinate de monohexyle de sodium	224
63	8	$\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$	Succinate de mono-octyle de sodium	252
64	8	$(\text{C}_2\text{C}_6)\text{C}_4\text{Na}$	Succinate de mono-2-éthylhexyle de sodium	252
65	10	$\text{C}_{10}\text{C}_4\text{Na}$	Succinate de monodécyle de sodium	280
66	12	$\text{C}_{12}\text{C}_4\text{Na}$	Succinate de monododécyle de sodium	308
67	14	$\text{C}_{14}\text{C}_4\text{Na}$	Succinate de monotétradécyle de sodium	336
Monoesters d'acides α, ω-dicarboxyliques $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COO}^-\text{Na}^+$				
68	1	n = 9 $\text{C}_1\text{C}_9\text{Na}$	Azélate de monométhyle de sodium	224
69	3	n = 9 $\text{C}_3\text{C}_9\text{Na}$	Azélate de monopropyle de sodium	252
70	4	n = 9 $\text{C}_4\text{C}_9\text{Na}$	Azélate de monobutyle de sodium	266
71	6	n = 9 $\text{C}_6\text{C}_9\text{Na}$	Azélate de monohexyle de sodium	294
72	9	n = 9 $\text{C}_9\text{C}_9\text{Na}$	Azélate de monononyle de sodium	336
73	12	n = 9 $\text{C}_{12}\text{C}_9\text{Na}$	Azélate de monododécyle de sodium	378
74	4	n = 12 $\text{C}_4\text{C}_{12}\text{Na}$	Dodécanedioate de monobutyle de sodium	308



Monoesters odoriférants $\text{R}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COO}^-\text{Na}^+$				
Citronyle (citro)				
Menthyle (menth)				
75	citro	n = 4 CitroC_4Na	Succinate de monocitronyle de sodium	278
76	citro	n = 9 CitroC_9Na	Azélate de monocitronyle de sodium	348
77	menth	n = 9 MenthC_9Na	Azélate de monomenthyle de sodium	348

Introduction générale



Ancienne publicité pour le savon de Marseille [1].

INTRODUCTION GENERALE

Les surfactifs trouvent des applications diverses dans un grand nombre de domaines industriels où ils jouent le rôle soit de matières premières de base pour la formulation de spécialités à usages ménager et personnel (détergents pour le linge, la vaisselle et les vitres, shampooings, gels douches, savonnettes...), soit de produits auxiliaires industriels (émulsions cosmétologiques et alimentaires, lubrifiants pour moteurs, huiles de coupe, ensimages pour textiles, bitumes...). Aujourd'hui, de nombreux facteurs **économiques** (prix élevé de l'éthylène), **psychologiques** (syndrome de l'Encéphalopathie Spongiforme Bovine (ESB), intérêt des consommateurs pour les produits d'origine végétale), **environnementaux** (faible biodégradabilité des chaînes ramifiées et des noyaux aromatiques d'origine pétrolière) et **réglementaires** (interdiction des alkylphénols éthoxylés) concourent à favoriser le développement de surfactifs* d'origine végétale au détriment des composés d'origine pétrolière, non renouvelables, ou d'origine animale, soupçonnés par les consommateurs de véhiculer des germes infectieux.

La réforme de la politique agricole commune de 1992 contraint les agriculteurs français à mettre de grandes surfaces agricoles en jachère sur lesquelles ne peuvent être cultivés que des végétaux à usage non alimentaire. Parmi ces végétaux, les huiles de tournesol et de colza « oléiques »



pourraient représenter un moyen de rentabiliser ces jachères à condition que des applications oléochimiques de grandes ampleurs leur soient trouvées. L'utilisation de ces huiles métropolitaines comme sources de matières premières pour la synthèse industrielle de **surfactifs de commodité** est susceptible de constituer une alternative de valorisation particulièrement intéressante [2, 3].

Les surfactifs les plus fréquemment rencontrés en détergence comportent des chaînes lipophiles en C12-C14 permettant d'obtenir les propriétés détergentes et mouillantes. A l'heure actuelle, ces chaînes sont obtenues soit par oligomérisation de l'éthylène, soit par saponification d'huiles végétales exotiques telles que les huiles de coprah et de palmiste [4]. D'autres surfactifs comportant des chaînes grasses plus longues en C16-C18 sont également présents pour conférer



* Terme francisé de surfactant et préféré à l'appellation usuelle de tensioactif qui n'exprime qu'un des aspects des propriétés des composés amphiphiles.

aux formulations des propriétés émulsionnantes, adoucissantes ou anti-moussantes. Elles sont essentiellement issues du suif et de l'huile de palme.

Les huiles de colza et de tournesol, riches en acides palmitique (C16), stéarique (C18), oléique (C18:1) et linoléique (C18:2), ont des compositions proches de celles du suif et de l'huile de palme et présentent, vis-à-vis de ces derniers, un certain nombre d'avantages [5, 6] :

- ✓ Leur prix pourrait devenir compétitif avec le suif si elles étaient préparées à grande échelle à partir de plants à haute productivité et capables de produire sélectivement une huile riche en chaînes oléiques (tournesol et colza « oléiques »).
- ✓ Elles sont produites et transformées en Europe ce qui réduit les coûts de transport et permet de s'affranchir des aléas économiques et politiques auxquels sont soumises les huiles exotiques.
- ✓ Elles bénéficient auprès du grand public d'une excellente image de marque en raison de leurs caractères végétal, renouvelable, biodégradable contrairement au pétrole et au suif. De plus, ce dernier est suspecté d'un risque lié à l'ESB étant donné son origine animale [2].

Pour tenter d'apporter une réponse au besoin de valorisation oléochimique des huiles métropolitaines, notre laboratoire a recensé systématiquement tous les surfactifs susceptibles d'être préparés à partir de l'acide oléique et utilisables en détergence ou en hygiène corporelle [3, 4, 7]. Ces secteurs d'application présentent un intérêt particulier car le domaine du nettoyage des surfaces pris au sens large (textiles, métaux, céramiques, verres, peau, cheveux...) est incontestablement celui qui consomme la plus grande quantité de surfactifs. Le schéma 1 présente brièvement les stratégies de synthèse envisageables pour convertir un triglycéride oléique en surfactifs.

La première étape consiste à hydrolyser, saponifier ou transestérifier le triglycéride pour donner d'une part le glycérol et d'autre part l'acide oléique ou les oléates de sodium, de méthyle ou d'éthyle.

Le glycérol peut lui-même faire l'objet d'une valorisation dans l'industrie des surfactifs car les polyglycérols sont susceptibles de remplacer les polyéthylèneglycols comme groupes hydrophiles dans les surfactifs non ioniques. En particulier, les esters de polyglycérol, d'origine entièrement végétale, rivalisent par leur performance et leur polyvalence avec les dérivés de polyéthylèneglycols. La modulation possible de l'hydrophilie des têtes polaires en fonction du degré d'oligomérisation du glycérol couplée à la variabilité de la nature et du

nombre de chaînes grasses conduit à une gamme étendue **d'esters de polyglycérol** qui couvrent une plage de valeurs HLB comprises entre 1 et 15 [8]. Bien que ces composés soient largement utilisés par les industries agro-alimentaires et cosmétiques, ils étaient très mal connus sur le plan physico-chimique. Nous avons donc consacré une partie de cette thèse à leur étude.

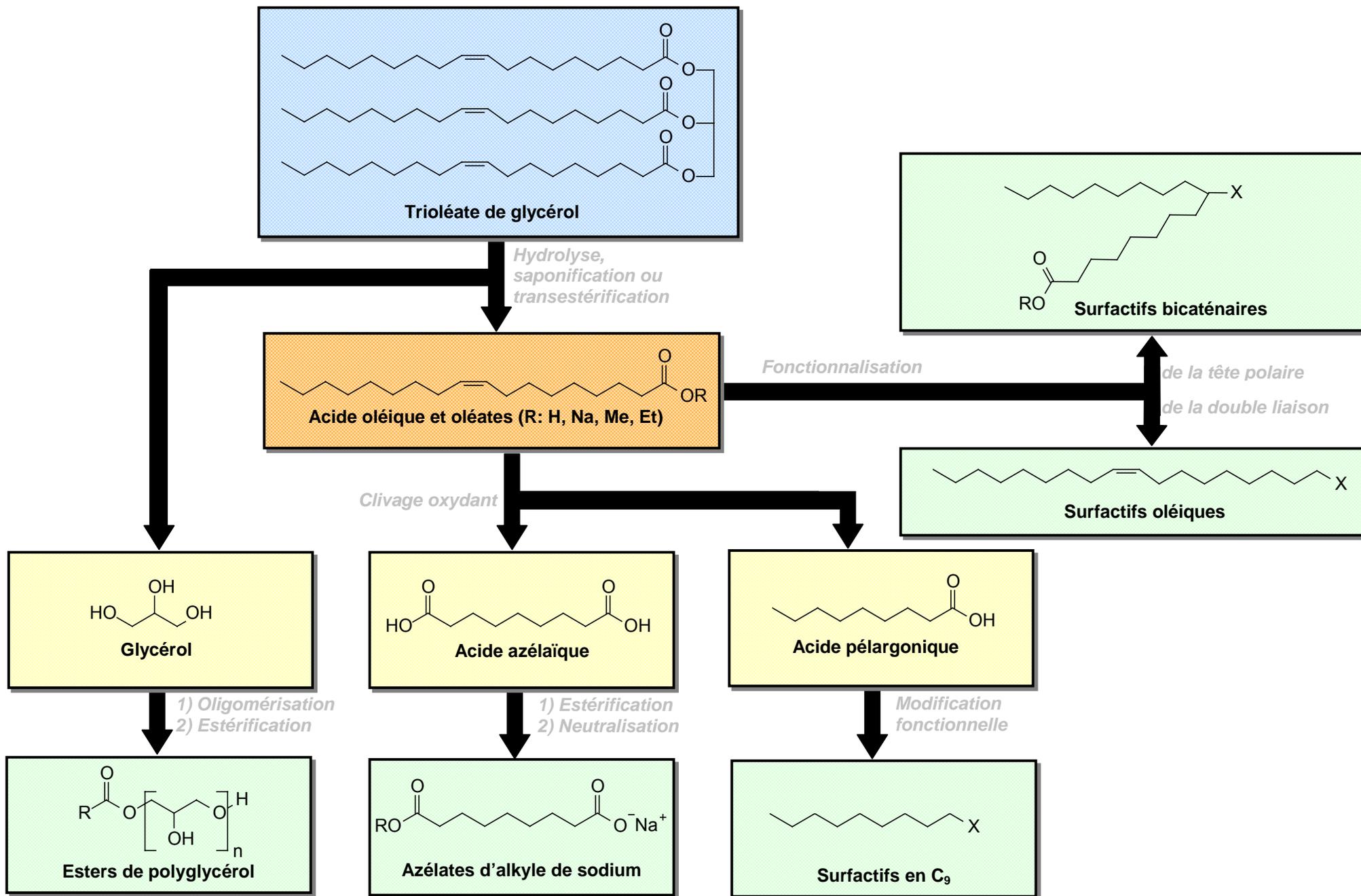


Schéma 1 : Valorisation oléochimique des huiles métropolitaines fondée sur le clivage de la double liaison oléique.

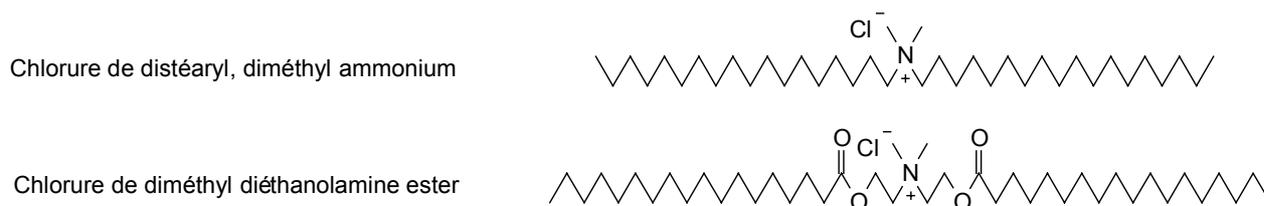
La deuxième étape dans la valorisation des huiles métropolitaines fait intervenir des modifications de l'acide oléique et de ses dérivés:

- ✓ La fonction acide carboxylique ou l'une des fonctions dérivées (ester, alcool, amine) peut être salifiée (savons), condensée avec divers motifs hydrophiles (polyéthylèneglycol, polyglycérol, polyglycoside) ou sulfonée en α de la fonction ester pour contrebalancer l'hydrophobie de la chaîne en C18:1. Certains des composés ainsi obtenus sont effectivement utilisés comme émulsifiants ou comme adoucissants textiles [2- 4, 7, 9, 10]. Cependant la chaîne en C18:1 est trop longue pour conduire à des agents moussants, mouillants, détergents ou hydrotropes recherchés dans le secteur du nettoyage.
- ✓ Une seconde stratégie, plus rarement utilisée, met à profit la réactivité de la double liaison localisée entre les carbones 9 et 10 de la chaîne oléique. Cette insaturation peut être hydratée, époxydée, sulfonée et conduire ainsi directement, ou après condensation avec des motifs hydrophiles, à des alkylsulfonates de sodium [11-13], ou des alkyl éther polyéthoxylés bicaténaires [14] dont les propriétés détergentes ont été peu étudiées.
- ✓ Une troisième stratégie, qui a été examinée au cours de ce travail de thèse, fait intervenir le clivage de la double liaison C9=C10 pour donner l'acide nonanoïque en C9, appelé communément acide pélargonique, et l'acide nonanedioïque en C9, encore appelé acide azélaïque, tous deux sources potentielles de surfactifs à chaîne courte [15, 16-26].

Le **pélargonate de sodium** est un excellent agent moussant et entre dans la composition de certains savons de toilette [27]. Il possède sous forme acide des propriétés germicides et fongicides [15] et peut également être transformé en une grande variété de surfactifs en C9 analogues à ceux préparés à partir des chaînes lauriques. Nous n'avons pas entrepris l'étude des propriétés surfactives des dérivés de l'acide pélargonique car celles-ci sont bien connues [28, 29].

Quant à l'acide azélaïque, il est employé en dermatologie pour ses propriétés anti-acnéiques [30, 31] tandis que ses diesters entrent dans la composition de plastiques et de lubrifiants [15, 32]. En revanche, les potentialités de l'acide azélaïque comme produit de départ pour la synthèse de surfactifs n'ont pas encore été examinées de façon détaillée. Ce constat nous a incités à développer une nouvelle famille de surfactifs résultant de la **monoestérification de l'acide azélaïque** par des alcools de longueur variable et de la neutralisation de la seconde fonction carboxylique par la soude (schéma 1). Les carboxylates de sodium ainsi obtenus devraient présenter un certain nombre de propriétés intéressantes dues à la présence de la fonction ester au cœur de la chaîne lipophile :

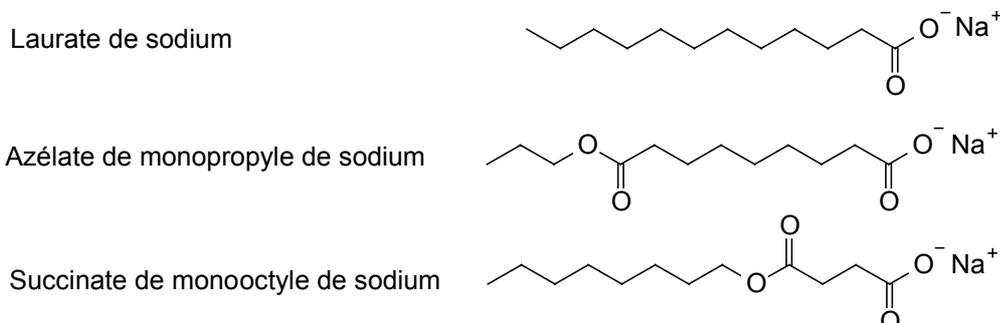
- ✓ Leur température de Krafft devrait être plus basse que celle des savons traditionnels comportant un nombre identique de carbones car la rupture de symétrie apportée par la fonction ester devrait diminuer les interactions inter-chaînes.
- ✓ Ils devraient posséder des propriétés solubilisantes plus élevées vis-à-vis des huiles polaires (parfums, esters, triglycérides) que les surfactifs à chaîne hydrocarbonée en raison de leur analogie structurale.
- ✓ Ils devraient être moins rémanents dans l'environnement que les surfactifs traditionnels en raison de la labilité bien connue de la fonction ester. Cette fragilité de la fonction ester a déjà été exploitée pour accroître la biodégradabilité des adoucissants textiles à base d'ammoniums quaternaires. Quelques années auparavant, le chlorure de distéaryl, diméthyl ammonium faiblement biodégradable et toxique pour l'environnement dominait le marché. Il a été complètement remplacé sur le marché européen par les esters d'ammoniums quaternaires tels que le chlorure de diméthyl diéthanolamine ester facilement clivable par hydrolyse de la fonction ester [33].



Une autre manière envisagée pour exploiter la labilité de la fonction ester consiste à condenser l'acide azélaïque avec un alcool odoriférant de façon à obtenir un monoester intéressant en savonnerie. En effet, sa fonction carboxylate de sodium devrait lui assurer une bonne compatibilité avec les sels d'acide gras formant le savon. Pendant le stockage, le monoester devrait être stable tandis que, pendant son utilisation, la présence d'eau et d'un environnement basique, devrait déclencher une lente hydrolyse libérant simultanément l'acide azélaïque aux propriétés anti-acnéiques et le parfum.

L'étude des potentialités de la nouvelle filière oléochimique décrite dans le schéma 1 constitue le fil conducteur de la thèse. En suivant ce schéma, on part d'une huile oléique et aboutit à trois familles de surfactifs : les esters de polyglycérol disponibles commercialement mais néanmoins peu étudiés, les monoesters de l'acide azélaïque pratiquement inconnus et les dérivés de l'acide pélagonique déjà largement examinés.

Les résultats obtenus ont été rassemblés en trois chapitres. Le premier décrit les méthodes de synthèse envisageables pour monoestérifier l'acide azélaïque. Des succinates de monoalkyle de sodium ont également été préparés à partir de l'anhydride succinique. Ils diffèrent des monoazélates uniquement par la position de la fonction ester. Ces isomères



peuvent être comparés entre eux et aux sels de sodium des acides gras comportant un même nombre de carbones variant de 8 à 21.

Le second chapitre rassemble nos résultats concernant l'étude des propriétés physico-chimiques (température de Krafft, CMC, diagramme de phases), la biodégradabilité et la cytotoxicité des composés ainsi obtenus. Puis la cinétique d'hydrolyse de ces monoesters a été mesurée en phase aqueuse à différents pH.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des systèmes ternaires eau/huile/moester amphiphile (E/H/SA) que l'on rencontre en détergence au cours de l'élimination des salissures grasses et en cosmétologie au cours de la préparation des émulsions H/E (crèmes de jour, laits hydratants...) ou E/H (huiles solaires, crèmes de nuit...). Après avoir rappelé les avantages et les limites des différents concepts disponibles pour définir les systèmes E/H/SA, nous avons employé un concept récent de formulation nommé Différence Hydrophile Lipophile ou HLD, pour caractériser trois surfactifs possédant des chaînes lipophiles à douze carbones : le laurate de polyglycérol, l'azélate de monopropyle de sodium, et son isomère de position le succinate de mono-octyle de sodium. Puis nous avons étendu notre étude à d'autres monoesters et d'autres huiles comportant un nombre variable de carbones de façon à en déduire l'influence de la longueur de chaîne et de la position de la fonction ester sur la capacité des monoesters à former des microémulsions avec des huiles polaires.

Chapitre I :

Possibilités de valorisation des huiles métropolitaines à partir de l'acide oléique et synthèse des carboxylates de sodium des monoesters des acides α , ω -dicarboxyliques



L'empâtage (saponification)

Les huiles et la soude sont mélangées dans un grand chaudron pouvant contenir 20 tonnes de matières premières. La réaction de saponification va s'opérer [34].

1) Nouvelle filière oléochimique basée sur le clivage de l'acide oléique

Les surfactifs ayant selon leur structure, un pouvoir émulsionnant, adoucissant, mouillant ou détergent, sont employés dans un grand nombre d'applications. Comme la majorité des produits d'origine végétale, les surfactifs « verts » sont caractérisés par leur impact favorable sur l'environnement, par leur biodégradabilité, par leur écotoxicité faible voire nulle et par leur innocuité pour la santé humaine. De plus, le caractère naturel de ces molécules est un atout important en terme de communication et de promotion. Ces avantages, associés à des facteurs économiques contribuent au développement des surfactifs d'origine végétale [35].

La réforme de la politique agricole commune de 1992 contraint les agriculteurs français à cultiver près de 800 000 hectares pour un usage non alimentaire [35]. Le tournesol et le colza « oléiques » pourraient rentabiliser ces jachères à condition que des applications oléochimiques de grandes ampleurs leur soient trouvées. L'utilisation de ces huiles métropolitaines comme sources de matières premières pour la synthèse industrielle de **surfactifs de commodité** est susceptible de constituer une alternative de valorisation particulièrement intéressante [2, 3]. Le marché européen des surfactifs est de l'ordre de 2 millions de tonnes par an dont environ 20% sont d'origine végétale [35-37]. Ces derniers consomment déjà 100 000 tonnes d'oléine annuellement [3]. Un fort potentiel pour les huiles « oléiques » est par conséquent envisageable. La fonctionnalisation de leurs acides gras en vue d'obtenir des détergents n'a été que peu étudiée jusqu'à ce jour alors que ce secteur présente le plus fort potentiel. Notre étude a donc pour objectif de faire le point sur la question en examinant comment les chaînes grasses issues du tournesol et du colza peuvent remplacer d'autres chaînes grasses d'origines végétale, animale ou pétrolière dans les surfactifs déjà utilisés et d'imaginer de nouvelles transformations chimiques conduisant à des surfactifs originaux susceptibles de se substituer aux surfactifs actuels.

Les secteurs des détergents et des agents nettoyants à usages domestique et industriel sont incontestablement ceux qui consomment la plus grande quantité de surfactifs. Sur la figure 1, nous avons reporté la production européenne en 1999 des principaux surfactifs utilisés en détergence. Nous constatons que le marché européen est dominé par les alcools gras éthoxylés (AE) (1) au détriment des alkylbenzènes sulfonates linéaires (LAS) (2), jusqu'alors majoritaires dans les formules de détergents.

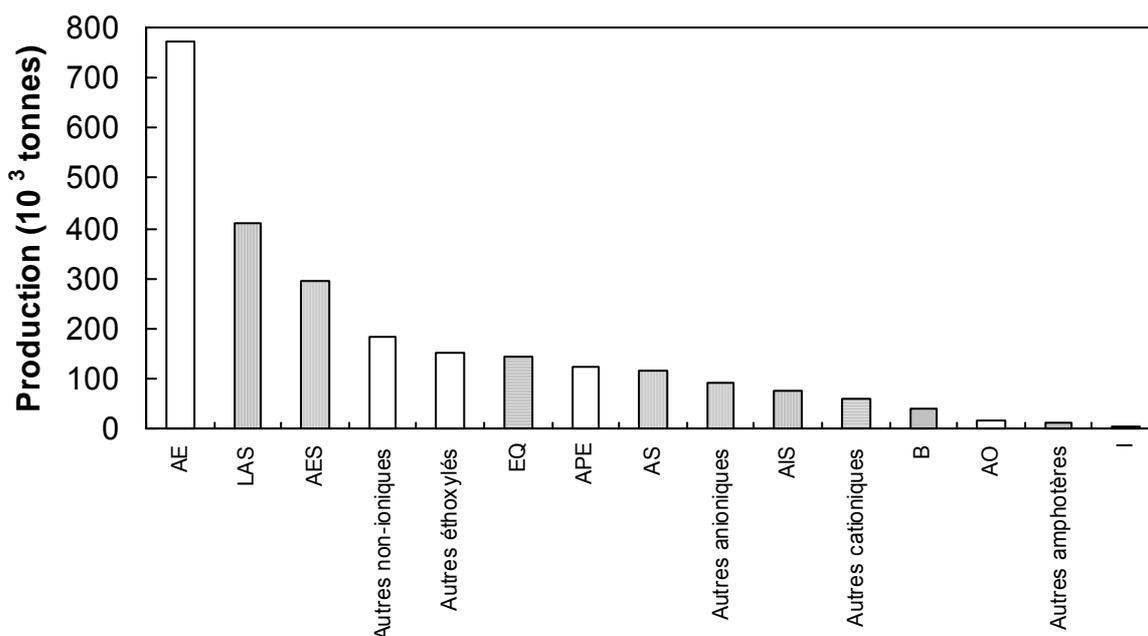


Figure 1 : Production de l'Europe de l'Ouest en 1999 des principaux surfactifs utilisés en détergence : Alcool éthoxylé (AE) (1), Alkylbenzène sulfonate de Na (LAS) (2), Alkyléther sulfate de Na (AES) (3), Ester quat (4) et sel d'imidazoline (5) (EQ), Alkylphénol éthoxylé (APE) (6), Alkylsulfate de Na (AS) (7), Alcane sulfonate de Na (AIS) (8), Bétaïne (B) (9), Oxyde d'amine (AO) (10) et Imidazoline (I) (11) [38].

Les surfactifs rencontrés en détergence contiennent principalement des chaînes hydrophobes en C12-C14 issues des huiles de coprah et de palmiste. Les chaînes grasses plus longues, en C16-C18, provenant essentiellement de l'huile de palme et du suif, sont également présentes car elles apportent des propriétés émulsionnantes et adoucissantes comme le montre la figure 2.

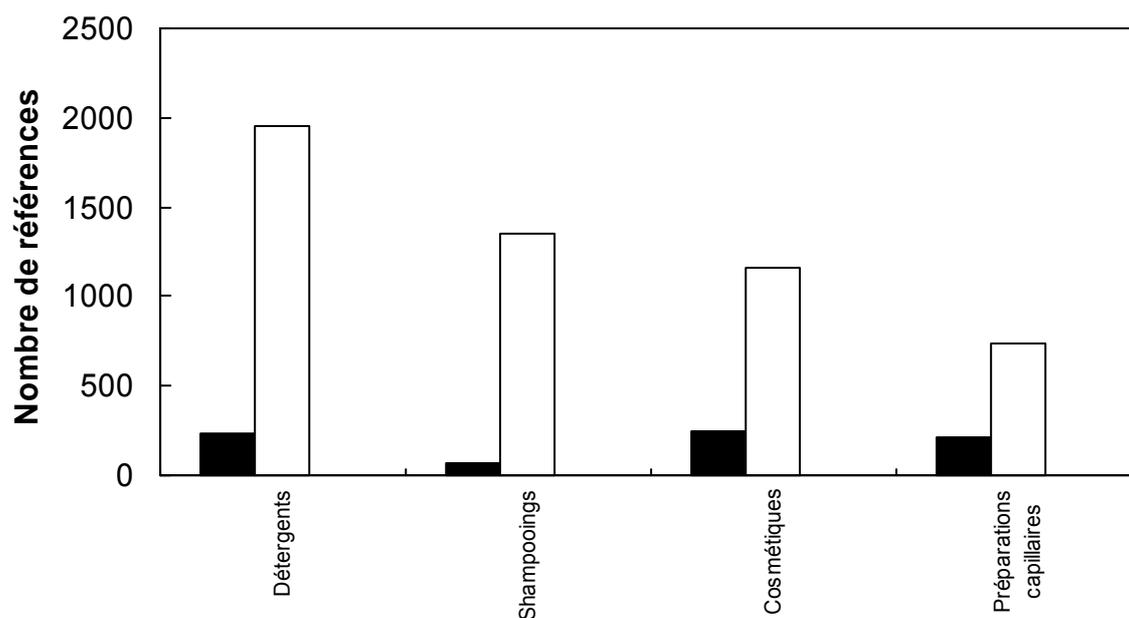


Figure 2 : Secteurs les plus fréquemment rencontrés lors de la recherche effectuée sur SciFinder Scholar avec les mots clés suivants : OLEYL and SURFACTANT (●) et LAURYL and SURFACTANT (○).

Les huiles végétales métropolitaines, tournesol et colza, sont des sources potentielles de chaînes carbonées en C18 et en C20, bien adaptées à la préparation d'émulsifiants, de savons anti-calcaires et d'adoucissants textiles. D'après la figure 3, on constate que les surfactifs dérivés de chaînes en C12 et C18 se développent depuis les années 70, ceux en C12 étant largement prédominants.

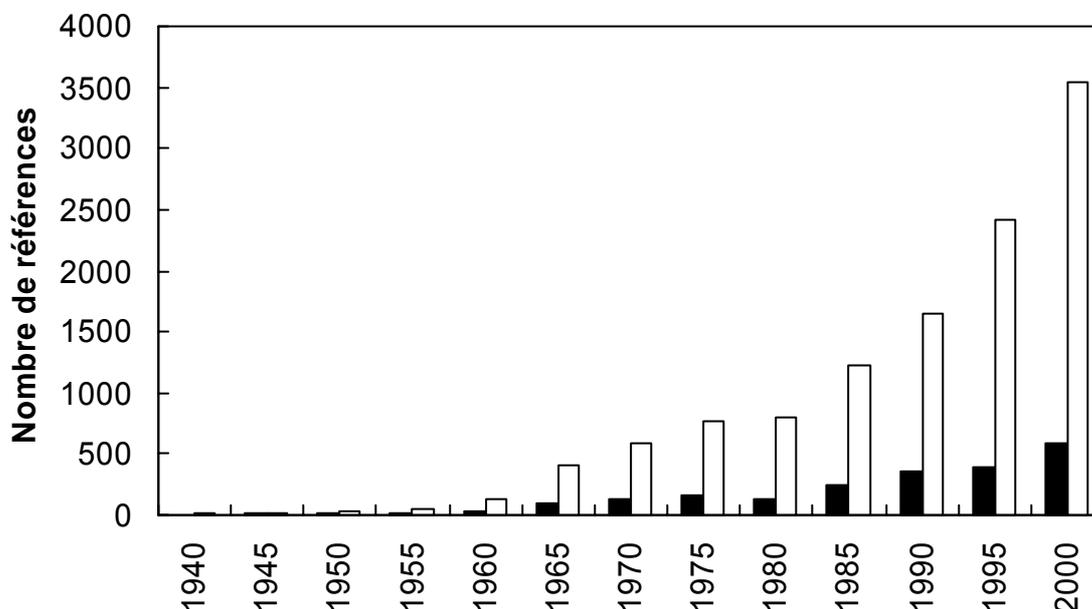


Figure 3 : Nombre de références bibliographiques cumulées tous les 5 ans et recensées lors des recherches effectuées sur SciFinder Scholar avec les mots clés suivants : OLEYL and SURFACTANT (●) et LAURYL and SURFACTANT (o).

Nous avons reporté dans le tableau 1 la composition en acides gras de différentes huiles végétales et du suif. Par ailleurs, pour visualiser plus facilement les compositions moyennes des différentes huiles végétales et du suif, nous avons localisé chaque corps gras dans un plan (X, Y) dans lequel nous avons porté en ordonnée le nombre moyen de doubles liaisons et en abscisse le nombre moyen de carbones (figure 4). Par convention, un acide gras noté (C_i:_j, n-k) comporte i carbones, j doubles liaisons séparées par un CH₂, le chiffre k indiquant que la première double liaison est située sur le k^{ième} carbone à partir du radical méthyle.

Huiles		Colza oléique	Colza érucique	Tournesol oléique	Tournesol tradition.	Suif	Coco	Palmiste	Palme
Acides gras									
Caprylique	C8:0						6-10	2-5	
Caprique	C10:0						6-10	3-5	
Laurique	C12:0					0-1	39-54	44-51	traces
Myristique	C14:0	0-1	0-1,5			2-6	15-23	15-17	1-2
Palmitique	C16:0	1-5	1-4	2-3	5-7	20-33	6-11	7-10	43-46
Stéarique	C18:0	0,5-2	0,5-2	4-6	4-6	14-29	1-4	2-3	4-6
Oléique	C18:1, n-9	50-65	11-24	76-82	15-25	35-50	4-11	11-18	37-41
Linoléique	C18:2, n-6	15-30	11-29	9-13	62-70	2-5	1-2	1-4	9-12
Linoléinique	C18:3, n-3	6-13	6-13	traces	< 0,2	< 0,1	traces	traces	traces
Arachidique	C20:0								
Eicosénoïque	C20:1, n-9	1-3	5-12		< 0,5				
Béhénique	C22:0	0,5	0,5-1,5		< 1				
Erucique	C22:1, n-9	0-5	40-55						

Tableau 1 : Compositions des différentes huiles (%/total d'acides) [37].

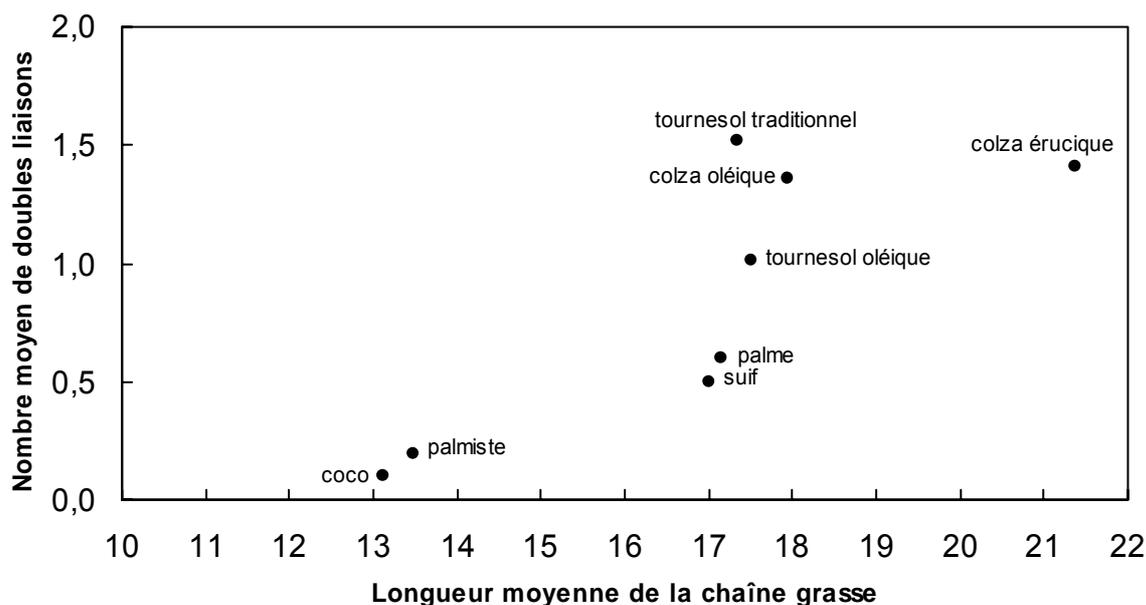


Figure 4 : Classement des huiles selon la structure chimique de leurs acides gras.

La structure chimique des acides gras contenus dans les huiles de tournesol et de colza oléiques permettent d'envisager leur utilisation dans la synthèse de **trois classes de surfactifs** :

- ✓ des **surfactifs dits de substitution** car il s'agit « simplement » de remplacer la source traditionnelle d'acide gras en C18 (ou C18:1) animale (suif) ou végétale (palme) par les sources végétales européennes (colza et tournesol) sans modifier la partie hydrophile des surfactifs.

- ✓ des **surfactifs obtenus par fonctionnalisation** de la fonction carboxylique de la chaîne en C18. Ces produits résultent du greffage de fonctions plus hydrophiles que celles utilisées dans les surfactifs en C12 de façon à compenser l'hydrophobie relativement élevée des chaînes oléiques et stéariques.
- ✓ des **surfactifs d'innovation** qui supposent une modification de la chaîne grasse basée sur la présence de la double liaison en position 9.

Parmi les surfactifs dits de substitution, nous pouvons citer *l'oléate de sodium (12)* qui permet d'adoucir l'eau en complexant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces savons de calcium jouent également un rôle d'anti-mousse dans les détergents pour lave-linge. Les savons sont fabriqués à partir d'un mélange d'huiles d'origine animale (en particulier du suif) pour 80%, assurant la consistance solide et les propriétés émulsionnantes du savon, et d'huiles lauriques (palmiste ou coco) à raison de 20%, pour obtenir les propriétés moussantes [37]. Demain ils pourraient être remplacés par les savons en C18 et C18:1 issus des huiles de colza et de tournesol s'ils s'avèrent économiquement compétitifs. Il faudrait cependant éliminer l'acide linoléique dont la présence peut occasionner un rancissement et un jaunissement des savons par oxydation à l'air.

Quant aux *esters quats (4, 13)* présents dans la quasi-totalité des assouplisseurs textiles en Europe, ils sont constitués d'esters d'acides gras en C16, C18 et C18:1 issus du suif. Le remplacement de ces acides gras par d'autres, équivalents, originaires des huiles de colza et de tournesol, ne devrait pas poser de problèmes techniques majeurs car les chaînes en C18 et C18:1 sont celles qui correspondent aux esters quats les plus performants [37].

La seconde voie de valorisation de l'acide oléique consiste à fonctionnaliser sa fonction carboxylique. Le tableau 2 rassemble les différents surfactifs de ce type répertoriés dans la littérature et dérivés d'une seule molécule d'acide oléique.

Parmi les **surfactifs non ioniques** les plus étudiés, nous pouvons citer :

- ✓ *l'oléyl polyglycérol (14)* qui entre dans la composition des colorations capillaires et des détergents pour son pouvoir solubilisant [39-41].
- ✓ *l'oléate de polyglycérol (15)*, présent principalement dans les émulsions cosmétiques [7] car il présente en plus de son pouvoir émulsifiant l'avantage de renforcer la barrière lipidique, d'hydrater et d'adoucir la peau [42-44].
- ✓ *l'oléyl polyéthoxylé (16)*, utilisé essentiellement pour ses propriétés émulsifiantes, nettoyantes et solubilisantes dans les formulations cosmétiques [3, 45, 46].

- ✓ l'oléate de *poly(oxyde d'éthylène)* (**17**), [7, 47] qui entre notamment dans les compositions de préparations phytosanitaires en tant que composé auto-émulsionnable [48, 49].
- ✓ l'oléylamine polyéthoxylée (**18**), intéressante pour son pouvoir solubilisant en détergence [50].
- ✓ l'oxyde de diméthyloléylamine (**19**), essentiellement employé dans des produits capillaires car il se comporte comme un surfactif cationique à un pH suffisamment acide [51, 52].
- ✓ l'imidazoline d'oléyle (**20**), qui est surtout employé comme agent anti-statique dans l'industrie textile [53, 54] alors qu'en général ce type de composé est très utilisé dans les formulations de shampooings car il est non agressif vis-à-vis des muqueuses [37].
- ✓ l'oléate d'éthyle glucoside (**21**), utilisé en cosmétologie comme émulsifiant [46, 55]. Les alkylpolyglucosides constituent en effet une classe de surfactifs intéressante puisqu'ils rendent la peau douce et qu'ils sont facilement biodégradables [56].
- ✓ l'oléate de sucrose (**22**), est lui aussi présent dans des formulations cosmétiques [57, 58].
- ✓ l'oléate de sorbitan (**23**) permet la réalisation d'émulsions stables dans de nombreux domaines d'applications : cosmétologie, détergence, adoucissant textile, alimentation... [59, 60]
- ✓ et la *N-oléyl-N-méthylglucamine* (**24**), employée comme base cosmétique [61].

Quant aux **surfactifs anioniques** les plus utilisés, nous avons recensé :

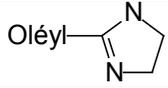
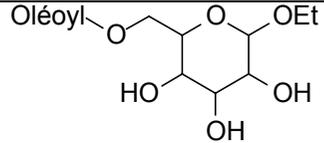
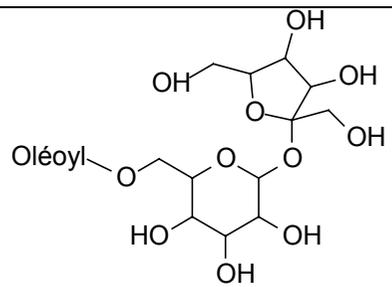
- ✓ l'oléyl sulfonate de sodium (**25**), essentiellement utilisé dans les formulations des détergents et dans les émulsions servant à la synthèse de polymères [62, 63].
- ✓ l'oléoyl sulfate de sodium (**26**), qui permet d'avoir de bonnes propriétés détergentes par rapport à son homologue saturé et d'augmenter le pouvoir moussant [64].
- ✓ l'oléyl polyéthoxylé sulfate de sodium (**27**). Les alkyléthers sulfates de sodium les plus utilisés pour les liquides vaisselles, les shampooings, les gels douches sont ceux en C12-C14 avec 2 à 3 molécules d'oxyde d'éthylène [33]. Les chaînes hydrophobes des huiles de colza et de tournesol étant plus longues, le nombre de motifs d'oxydes d'éthylène requis sera plus élevé, ce qui n'est pas recommandé pour des raisons de biodégradabilité. Cependant la chaîne oléique comporte une double liaison qui diminue l'hydrophobie et le nombre de groupes d'oxyde d'éthylène requis comparé à la chaîne stéarique. De plus, une longueur de chaîne plus importante confère une plus grande douceur pour la peau.

L'oléyl polyéthoxylé sulfate de sodium entre notamment dans la composition des shampooings pour bébés [65].

- ✓ *l'oléoyl sarcosinate de sodium (28)*, qu'il est préférable d'utiliser dans des détergents car en dépit de son innocuité envers la peau et les muqueuses, celui-ci augmente la pénétration d'autres composés. C'est pourquoi une attention particulière doit être portée sur les produits cosmétiques qui contiennent ce surfactif [66-68].
- ✓ *l'oléyl méthyl tauride de sodium (29)*, a les propriétés d'un savon et l'avantage d'être insensible à la dureté de l'eau [10]. Il est généralement utilisé dans les formulations de détergents pour lavage à la main [69] et dans des lotions cosmétiques nettoyantes [70].
- ✓ *l'oléyl iséthionate de sodium (30)*, employé par exemple en détergence [71]. 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 [10].
- ✓ *l'oléate de méthyle α -sulfonate de sodium (31)*. Les alphasulfométhyl esters suscitent un intérêt croissant en raison de leur origine naturelle et renouvelable, de leur éco-compatibilité, de leur bonne efficacité en détergence et de leur fort pouvoir de dispersion des complexes à base de calcium et de magnésium. Ils présentent les avantages d'être doux pour la peau, de ne pas être toxiques et d'avoir une excellente biodégradabilité [47, 10]. Notons que les alphasulfométhyl esters de sodium en C18 donnent les meilleures performances en détergence, mais ils sont aussi plus difficiles à formuler sous forme liquide en raison de leur plus faible solubilité dans l'eau [33]. Par conséquent, l'acide oléique encore peu utilisé pour la synthèse de ces surfactifs permettrait d'obtenir de bonnes performances en détergence comme le montre un brevet de la Lion Corporation [72].

Pour les **surfactifs cationiques**, ceux en C18 montrent les meilleures performances grâce à leur substantivité élevée vis-à-vis des tissus et sont généralement utilisés pour la production de formulations d'adoucissants [4]. Les besoins d'une chaîne longue associés aux considérations de coût font qu'en général, la source d'acides gras la plus couramment utilisée est le suif. Cependant un haut degré d'insaturation donne un surfactif liquide plus facile à formuler comme *les ammoniums quaternaires oléiques* [3] parmi lesquelles nous pouvons mentionner le chlorure de triméthyl oléyl ammonium (**32**) [73] et le chlorure de dioléyl diméthyl ammonium (**33**) [74, 75].

Et enfin pour les **surfactifs amphotères**, le répertoire des matières premières cosmétiques publié par le CTFA signale que *l'oléyl bétaine (34)* est utilisée dans les produits d'hygiène corporelle en tant que co-surfactif et agent épaississant [46, 76, 77].

Surfactifs	N°	Noms	Formules	Propriétés d'usage	Nombres de fournisseurs	Nombres de références
Non-ioniques	14	yl polyglycérol	Oléyl-O(CH ₂ CHOHCH ₂ O) _n H	Emulsifiant	0	8
	15	ate de polyglycérol	OléoylO-(CH ₂ CHOHCH ₂ O) _n H	Emulsifiant	6	217
	16	yl polyéthoxylé	Oléyl-O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	Emulsifiant, solubilisant	43	3250
	17	ate de poly(oxyde d'éthylène)	OléoylO-(CH ₂ CH ₂ O) _n H	Auto-émulsionnant	71	9777
	18	ylamine polyéthoxylée	Oléyl-N-((CH ₂ CH ₂ O) _n H) ₂	Solubilisant	5	286
	19	de de diméthyloléylamine	Oléyl-N(CH ₃) ₂ O	Emulsifiant, solubilisant	0	103
	20	lazoline d'oléyle	Oléyl- 	Agent anti-statique	0	13
	21	ate d'éthyle glucoside	Oléoyl- 	Emulsifiant	0	6
	22	ate de sucrose	Oléoyl- 	Emulsifiant	0	183
	23	ate de sorbitan	Oléoyl-O-CH ₂ -(CHOH) ₄ -CH ₂ OH	Emulsifiant	0	224
24	oléyl-N-méthylglucamine	Oléoyl-N(CH ₃)-CH ₂ -(CHOH) ₄ -CH ₂ OH	Emulsifiant	0	16	

Synthèse et propriétés amphiphiles des carboxylates de sodium des monoesters d'acides α, ω-dicarboxyliques

Surfactifs	N°	Noms	Formules	Propriétés d'usage	Nombres de fournisseurs	Nombres de références
Anioniques	25	yl sulfonate de Na	Oléyl-SO ₃ ⁻ Na ⁺	Emulsifiant, solubilisant	0	11
	26	oyl sulfate de Na	Oléyl-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	Solubilisant, agent moussant	1	108
	27	yl polyéthoxylé sulfate de Na	Oléyl-O(CH ₂ CH ₂ O) _n SO ₃ ⁻ Na ⁺	Emulsifiant, solubilisant	0	39
	28	oyl sarcosinate de Na	Oléoyl-N(CH ₃)-CH ₂ COO ⁻ Na ⁺	Solubilisant	0	75
	29	yl méthyl tauride de Na	Oléoyl-N(CH ₃)-CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ Na ⁺	Solubilisant	1	339
	30	yl iséthionate de Na	Oléoyl-OCH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ Na ⁺	Solubilisant	0	28
	31	ate de méthyle α-sulfonate Na	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₆ CH(SO ₃ ⁻ Na ⁺)COOCH ₃	Solubilisant	0	2
Cationiques	32	orure de triméthyl oléyl nonium	Oléyl-N ⁺ (CH ₃) ₃ , Cl ⁻	Agent adoucissant	0	50
	33	orure de dioléyl diméthyl nonium	(Oléyl) ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ , Cl ⁻	Agent adoucissant	0	178
Amphotère	34	yl bêtaïne	Oléyl-N ⁺ (CH ₃) ₂ -CH ₂ COO ⁻	Co-surfactif, agent épaisissant	0	42

Synthèse et propriétés amphiphiles des carboxylates de sodium des monoesters d'acides α, ω-dicarboxyliques

Tableau 2 : Surfactifs décrits dans la littérature et comportant une chaîne oléique [3, 4, 7, 10, 33, 37, 39-77].
(oléyl : CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₈- et oléoyl : CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇-CO-)

La troisième voie potentielle de valorisation des huiles métropolitaines est basée sur la modification de la chaîne grasse en mettant à profit la présence de la double liaison en position 9. Pour rendre la chaîne en C18 moins hydrophobe, la double liaison du motif oléique peut être fonctionnalisée de façon à aboutir à des surfactifs mimant les performances des surfactifs en C12. Deux stratégies sont envisageables :

- ✓ La première fait intervenir une **addition sur la double liaison** de fonctions plus ou moins *polaires mais non hydrosolubilisantes*. La fonction hydrophile Z resterait en position C1 de façon à obtenir une série de surfactifs de HLB modulables par ajustement des groupes polaires greffés en C9 et C10 (schéma 2). La chaîne en C18 ainsi modifiée serait moins sensible à l'oxydation que la chaîne oléique et moins hydrophobe que la chaîne stéarique grâce à la polarité du groupe greffé et au « désordre » apporté dans cette chaîne linéaire par les groupes X et Y. Le tableau 3 rassemble la plupart des surfactifs relevant de cette approche et décrit dans la littérature. Les deux dernières colonnes du tableau montrent que peu de molécules ont été étudiées et qu'aucune d'entre elles n'est actuellement commercialisée.

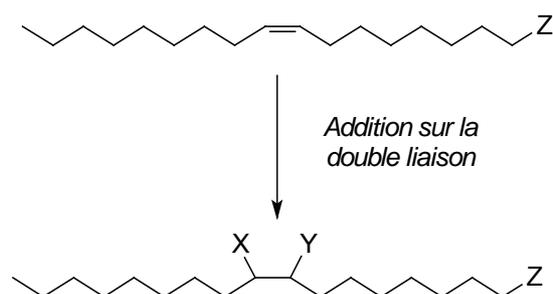


Schéma 2 : Fonctionnalisation de la double liaison de l'acide oléique par des groupements polaires non-hydrosolubilisants.

N°	Groupe Z	Groupe X	Groupe Y	Propriétés d'usage	Nombres de fournisseurs	Nombres de références
35	-CO(OCH ₂ CH ₂) _n -OH	Br	Br	Emulsifiant	0	1
36	-CH ₂ -(OCH ₂ CH ₂) _n -OH	Br	Br	Emulsifiant	0	3
37	-CH ₂ -(OCH ₂ CH ₂) _n -OH	Cl	Cl	Emulsifiant	0	1
38	-CH ₂ -(OCH ₂ CH ₂) _n -OH	OH	OH	Emulsifiant	0	1
39	-COO ⁻ Na ⁺	Br	Br	Emulsifiant	0	4
40	-COO ⁻ Na ⁺	Cl	Cl	Solubilisant	0	3
41	-COO ⁻ Na ⁺	OH	OH	Médicament pour maladies cutanées	0	8

Tableau 3 : Surfactifs obtenus par fonctionnalisation de la double liaison de l'acide oléique et recensés dans la littérature [78-85].

- ✓ La seconde possibilité consiste à **greffer une fonction hydrosolubilisante**, notée Z, sur l'un des carbones de la double liaison tout en hydrophobant le groupe hydrophile situé en C1 par estérification ou éthérification (schéma 3). Ces transformations aboutiraient ainsi à des surfactifs bicaténaires de HLB plus élevés que les surfactifs monocaténaires en C18. Le tableau 4 répertorie les principaux surfactifs décrits dans la littérature. Ce tableau met en évidence que cette voie de valorisation de l'acide oléique reste quasiment inexploitée à ce jour.

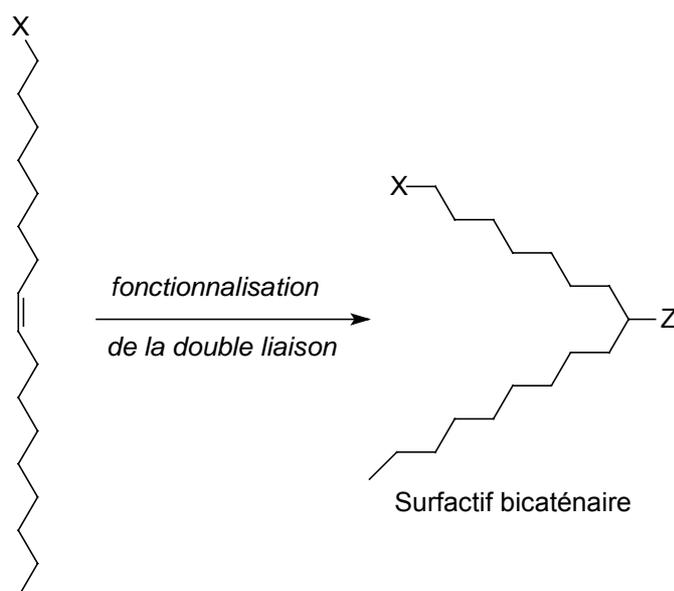


Schéma 3: Synthèse de surfactifs bicaténaires par greffage de fonctions hydrosolubilisantes sur la double liaison de l'acide oléique.

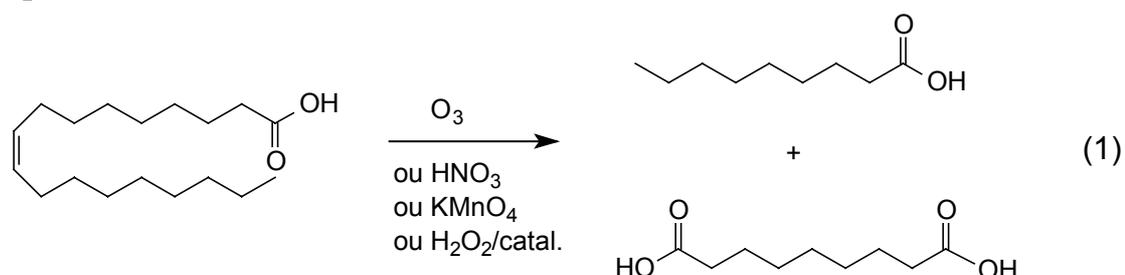
N°	Groupe X	Groupe Z	Propriétés d'usage	Nombres de fournisseurs	Nombres de références
42	-COOH	-SO ₃ ⁻ Na ⁺	Surfactif	0	1
43	-COOCH ₃	-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	Agent retardant pour teinture	0	2
44	-COOCH ₂ CH ₃	-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	Agent retardant pour teinture	0	1
45	-COO(CH ₂) ₃ CH ₃	-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	Dispersant	1	7
46	-COOCH ₃	-(OCH ₂ CH ₂) _n OH	Surfactif	0	1

Tableau 4 : Surfactifs obtenus par ajout de fonctions hydrosolubilisantes sur la double liaison de l'acide oléique et répertoriés dans la littérature [14, 86-88].

Les performances en détergence de ces surfactifs rassemblés dans les tableaux 3 et 4 ne sont pas connues à notre connaissance. Cette approche est également très prometteuse car elle semble être la seule capable d'aboutir, par des transformations chimiques simples, à des surfactifs en C18 mimant les propriétés des surfactifs en C12 omniprésents dans les formules

des détergents actuels. Cependant même si cet excès d'hydrophobie est compensé par une augmentation de l'hydrophilie du groupe polaire du surfactif, on ne pourra aboutir dans le meilleur des cas qu'à un surfactif environ 1,5 fois plus lourd (pour une mole) que le surfactif laurique. Pour que l'utilisateur, qui achète ces surfactifs au poids, accepte de changer ses habitudes, il faudrait donc que le surfactif en C18 soit environ 2 fois plus efficace (vis-à-vis des tests de performance) que le surfactif traditionnel pour une même concentration molaire. On conçoit qu'un tel accroissement de performances soit difficile à atteindre.

Une façon de retourner cette difficulté à son avantage consisterait à scinder la chaîne en C18 en 2 fragments (équation 1) de façon à obtenir 2 surfactifs potentiels à chaîne courte (9 carbones) mais cependant suffisamment longue pour conserver l'effet surfactif. Ainsi **une nouvelle filière oléique** pourrait se mettre en place en fournissant, à partir d'une seule matière première, le trioléate de glycérol, deux types de surfactifs complémentaires, ceux à 18 carbones (chaîne oléique) et ceux à 9 carbones. **C'est cette dernière approche que nous avons explorée au cours de notre travail.**



La première étape de clivage de l'acide oléique est réalisable par deux types de méthodes :

- ✓ L'**ozonolyse**, qui est une opération bien maîtrisée à l'échelle industrielle par la société Henkel devenue Cognis [17, 19, 89].
- ✓ Cette réaction pourrait être remplacée, à terme, par des **oxydants** tels que HNO_3 [25] ou KMnO_4 [16] moins dangereux mais qui pose des problèmes de traitement des effluents. Durant ces dernières années, nous avons assisté à une augmentation considérable du nombre d'études concernant l'utilisation de H_2O_2 en présence de catalyseurs variés qui par l'intermédiaire de diols aboutit à la formation d'acides saturés dans des conditions plus respectueuses de l'environnement [15, 18, 20-24, 90]. Cependant aucune de ces méthodes n'a connu de développement à l'échelle industrielle.

Le clivage de l'acide oléique fournit de l'acide pélagronique (en C9) qui permet la synthèse de **surfactifs à chaîne courte**. Ces derniers ont été très étudiés et appartiennent en majeure partie aux familles de surfactifs déjà énoncées dans le cas de la fonctionnalisation du groupe carboxylique de l'acide oléique [27-29, 91-100]. Ils possèdent des propriétés

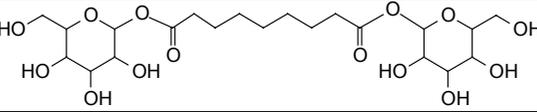
hydrotropes car ils ont la particularité de ne pas donner de phases cristallines en phase aqueuse tout en étant capables de co-micelliser avec des surfactifs plus longs dont ils facilitent la solubilisation [101, 102].

En revanche, il semble que les potentialités de l'autre fragment, l'**acide azélaïque**, pour la synthèse de surfactifs aient été très peu examinées, au moins en ce qui concerne les travaux publiés. En effet, nous n'avons trouvé dans la littérature que huit surfactifs dérivés de l'acide azélaïque (tableau 5) :

- ✓ l'azélate de poly(oxyde d'éthylène) (**47**) [103]
- ✓ l'azélamide monoéthoxylée (**48**) [46]
- ✓ la nonanediamide, N, N, N', N'-tétra(2-hydroxyéthyl) (**49**) [104]
- ✓ l'azélate de bis(D-glucose) (**50**) [105]
- ✓ la N, N, N', N'- tétraméthylazélamide (**51**) [106]
- ✓ le 1, 9-nonanediol, bis(sulfate de sodium) (**52**) [107]
- ✓ l'azélate d'alkyle de sodium dérivé d'alcools en C12-C18 ou de la vitamine E (**53**) [108, 109]
- ✓ l'azéloyl diglycinate de potassium (**54**) [110-112]

Ces composés sont principalement utilisés dans les détergents mais aussi dans des émulsions cosmétologiques. Parmi ces surfactifs, les monoesters de sodium ont retenu notre attention puisqu'ils possèdent en plus de leur pouvoir émulsifiant des propriétés émoullientes. Par ailleurs, la labilité de la fonction ester en milieu basique (savons de toilette) ou au contact de la flore microbienne cutanée pourrait être mise à profit pour libérer des actifs de façon contrôlée. L'acide azélaïque formé lors de l'hydrolyse est lui-même un actif puisqu'il possède des propriétés anti-acnéiques intéressantes pour un savon de toilette dermatologique. Si de plus, l'alcool fixé sur l'acide azélaïque possède des propriétés odoriférantes, l'hydrolyse lente du monoester s'accompagnerait d'une libération prolongée de parfum.

Sur la base de considérations techniques (composition actuelle des détergents et des produits de soin), chimiques (simplicité de synthèse à mettre en oeuvre pour aboutir à un surfactif) et réglementaires (limitations futures dans l'usage de surfactifs faiblement biodégradables), nous avons choisi d'étudier des surfactifs dérivés de l'acide azélaïque susceptibles d'entrer dans la composition des savons de toilette.

Surfactifs	N°	Noms	Formules	Propriétés d'usage	Nombres de fournisseurs	Nombres de références
Non-ioniques	47	ate polyéthoxylé	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{azéloyl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	Emulsifiant, lubrifiant	0	2
	48	amide monoéthoxylée	$\text{HO-azéloyl}-(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$	Surfactif, agent épaississant	0	1
	49	anediamide, N, N, N', tétra(2-hydroxyéthyl)	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH-azéloyl-NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	Emulsifiant, solubilisant	0	1
	50	ate de bis(D-glucose)		Emulsifiant	0	1
	51	, N', N'-méthylazélamide	$(\text{CH}_3)_2\text{N-azéloyl-N}(\text{CH}_3)_2$	Solubilisant	0	9
Anioniques	52	nonanediol, bis(sulfate a)	$\text{Na}^+\text{O}_3\text{SO}-(\text{CH}_2)_9-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	Surfactif	0	1
	53	ate d'alkyle de Na	$\text{RO-azéloyl-O}^-\text{Na}^+$	Emulsifiant, émollient	0	5
	54	oyl diglycinate de K	$\text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{-NH-azéloyl-NHCH}_2\text{CO}_2^-\text{K}^+$	Régulateur de sébum	0	3

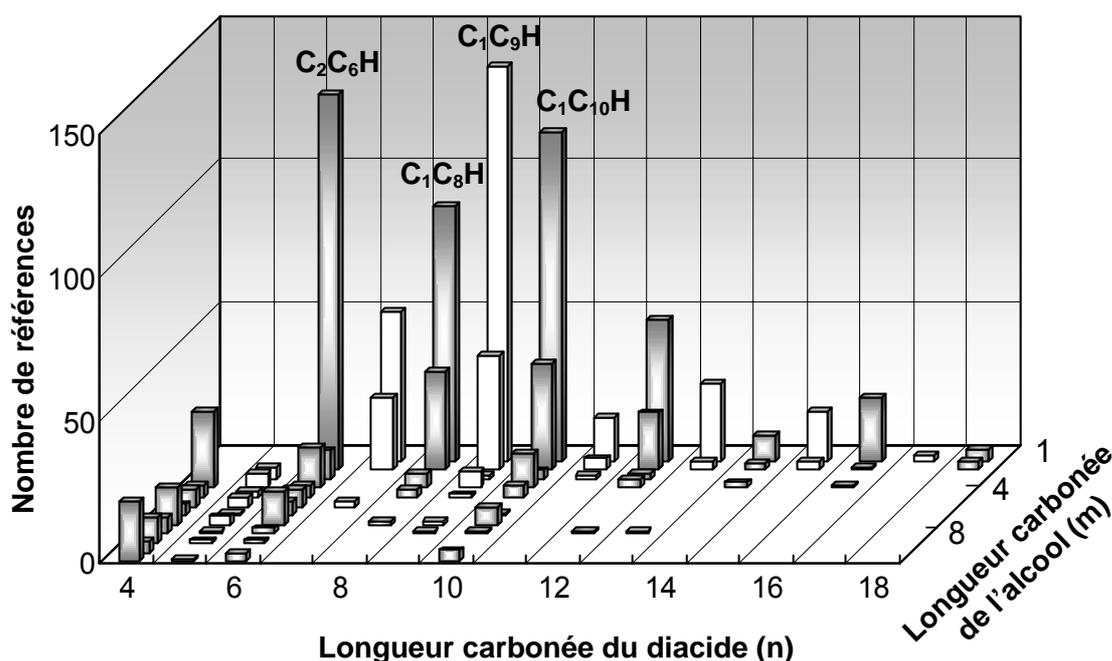
Synthèse et propriétés amphiphiles des carboxylates de sodium des monoesters d'acides α , ω -dicarboxyliques

Tableau 5 : Amphiphiles décrits dans la littérature et dérivés de l'acide azélaïque [46, 103-112].
(Azéloyl : $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-$)

2) Préparation de monoesters amphiphiles anioniques

2.1) Stratégies de synthèse décrites dans la littérature

L'étude bibliographique des **monoesters acides** de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COOH}$ (avec $1 \leq m \leq 12$ et $4 \leq n \leq 18$) et notés $\text{C}_m\text{C}_n\text{H}$ a montré que la plupart de ces composés ont été peu étudiés. Nous avons reporté sur la figure 5 le nombre de références recensées pour les monoesters acides en fonction des longueurs de chaîne des diacides (C_n) et des alcools (C_m) dont ils dérivent. On constate ainsi que seuls les monoesters méthyliques ($\text{C}_1\text{C}_n\text{H}$) et éthyliques ($\text{C}_2\text{C}_n\text{H}$) obtenus à partir des diacides en C_6 , C_8 , C_9 et C_{10} issus des huiles de ricin, de tournesol et de colza sont fréquemment rencontrés. Sous *forme acide*, les monoesters trouvent essentiellement des applications en cosmétologie. A titre d'exemples, citons l'azélate de monoglycéryle [113] utilisé en tant qu'**agent actif** dans différents produits (crèmes, lotions, émulsions, gels...) pour lutter contre des problèmes dermatologiques comme l'acné.



également présenter des **propriétés mouillantes** et **détergentes** et peuvent ainsi être incorporés dans des formulations de détergents comme les succinates de mono-octyle et de monododécyle [114-117].

En ce qui concerne leur préparation, les monoesters sont obtenus en général par condensation d'un alcool soit sur un **anhydride d'acide cyclique**, lorsque celui-ci existe, soit sur un **acide α , ω -dicarboxylique**. Cependant, bien que la réaction de monoestérification s'effectue dans des conditions relativement douces, elle aboutit à un mélange de monoester et de **diester**. Toutefois, ce dernier peut ensuite être transformé à son tour en monoester. Il est également possible d'obtenir un monoester à partir d'un autre **monoester** par une réaction de transestérification. Enfin certains monoesters peuvent être préparés par estérification d'un **acide insaturé** suivie d'une oxydation. Le schéma 4 résume les principales voies de synthèse des monoesters recensées dans la littérature.

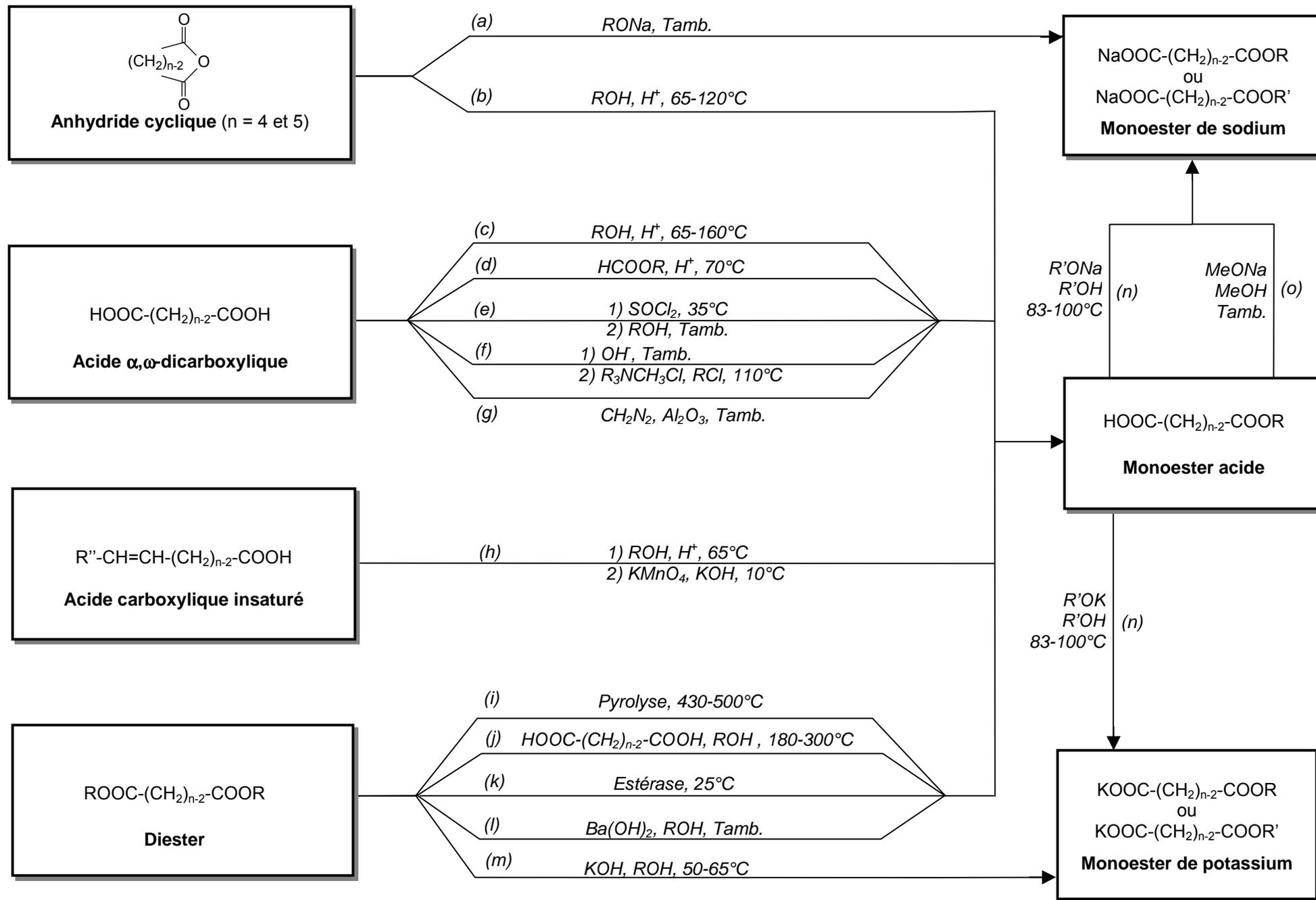
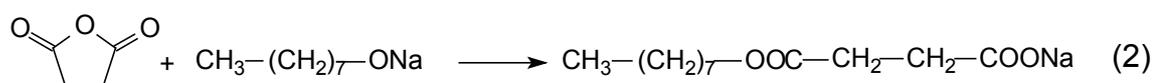


Schéma 4 : Différentes voies de synthèse des monoesters répertoriées dans la littérature [108, 109, 113-172].

2.1.1) Les monoesters dérivés d'anhydrides d'acides cycliques

L'anhydride d'acide peut être transformé en une étape en sel de sodium de monoester par addition d'une quantité équivalente d'alcoolate de sodium dans l'alcool correspondant (réaction (a)) [118,119]. Cette réaction est très sélective puisque les rendements en monoester peuvent atteindre 98%. En revanche, elle nécessite l'emploi d'anhydride cyclique ce qui restreint le nombre de monoesters pouvant être obtenus par cette méthode. En effet, seuls les anhydrides succinique ($n = 4$) et glutarique ($n = 5$) sont commercialement disponibles. Cette réaction a été notamment appliquée à la synthèse de succinates de monoalkyle de sodium comme par exemple le succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) (équation 2) [118].



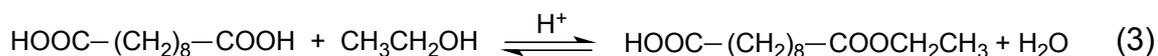
Au lieu d'utiliser l'alcoolate de sodium, l'anhydride peut réagir directement sur l'alcool pour donner le monoester acide (réaction (b)) [115, 116, 120-124]. Par cette méthode, le temps de la réaction doit être optimisé de façon à limiter le taux de diester [121]. Le sel de sodium du monoester est ensuite obtenu en ajoutant le monoester acide à du méthanol contenant un équivalent de sodium ou toute autre base (réaction (o)) [116, 125, 126].

2.1.2) Les monoesters dérivés des acides α , ω -dicarboxyliques

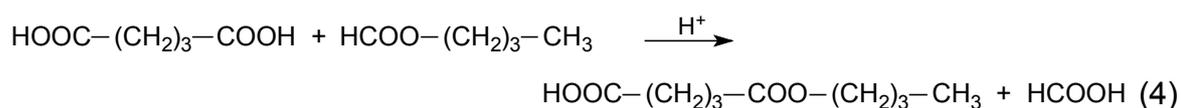
Les anhydrides d'acides cycliques étant peu disponibles commercialement, la synthèse des monoesters à partir d'acides α , ω -dicarboxyliques est donc plus fréquente et conduit systématiquement au monoester sous forme acide. Cinq principales voies de synthèse ont été recensées dans la littérature :

- ✓ La première (réaction (c)) est basée sur l'action à chaud d'alcool sur un diacide en présence d'un catalyseur acide (acides chlorhydrique, sulfurique, para-toluène sulfonique...) [108, 113, 124, 127-129]. L'élimination en continu de l'eau formée permet de déplacer l'équilibre et d'augmenter le rendement de la réaction. Cependant le rapport monoester/diester n'augmente pas pour autant. Une monoestérification sélective peut toutefois être obtenue lorsque le monoester est extrait en continu du mélange réactionnel constitué d'eau, d'alcool et de catalyseur par un solvant non polaire comme le cyclohexane. Cette méthode, qui a notamment été mise en œuvre pour la synthèse du

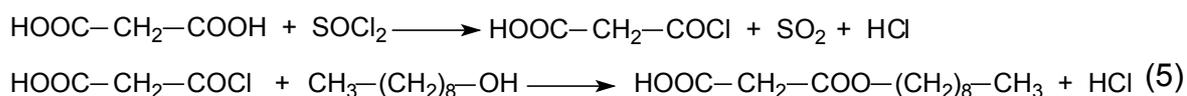
sébacate de monoéthyle noté $C_2C_{10}H$ (équation 3) [130-132], reste limitée aux alcools miscibles à l'eau.



- ✓ La sélectivité peut également être améliorée en recourant à une « pseudo-transestérification » (réaction (d)). Contrairement à une transestérification classique qui met en œuvre un ester et un alcool, la pseudo-transestérification fait intervenir un diacide et un ester (formiate ou acétate d'alkyle) en présence d'un catalyseur, de type résine échangeuse d'ions acides (polystyrène sulfonique) contenant de 50 à 80% d'eau. La sélectivité de la réaction est basée sur les solubilités relatives des composés dans l'eau et dans les solvants organiques. On utilise en général un mélange d'octane et d'ester (formiate ou acétate d'alkyle) qui est à l'origine de la pseudo-transestérification. Le diacide, plus soluble dans l'eau, réagit au sein de la phase aqueuse ou à l'interface entre les phases aqueuse et organique pour donner le monoester. Ce dernier, étant davantage soluble dans le solvant organique qui ne contient pas de catalyseur, ne peut pas réagir de nouveau pour donner le diester [133, 134]. Cette méthode est attrayante puisque l'élimination du catalyseur se fait par simple filtration et que la monoestérification est sélective. Elle a été mise en œuvre pour le glutarate de monobutyle noté C_4C_5H (équation 4) [133, 134].

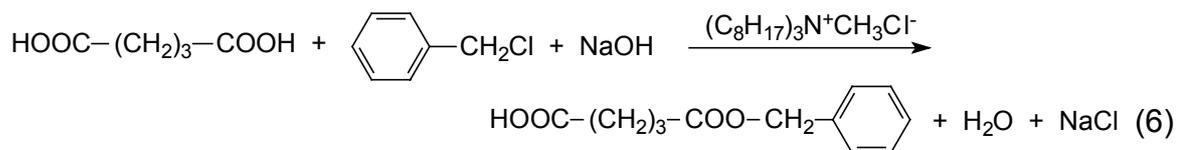


- ✓ La troisième voie de synthèse (réaction (e)) consiste à faire réagir le diacide en présence de chlorure de thionyle en quantité stœchiométrique. Le monochlorure d'acyle ainsi formé réagit sur des alcools primaires et secondaires à température ambiante. Ce procédé a été utilisé pour la synthèse du malonate de monononyle noté C_9C_3H (équation 5) [135].

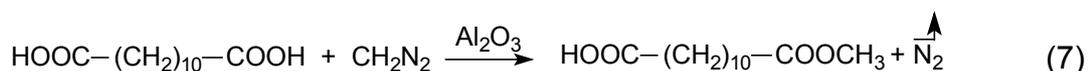


- ✓ La monoestérification d'acides α , ω -dicarboxyliques peut être effectuée à l'aide d'une base avec un catalyseur de transfert de phase (un sel d'ammonium quaternaire) en

présence d'un halogénure d'alkyle (réaction (f)) comme cela a été fait pour le glutarate de monobenzyle (équation 6) [136].

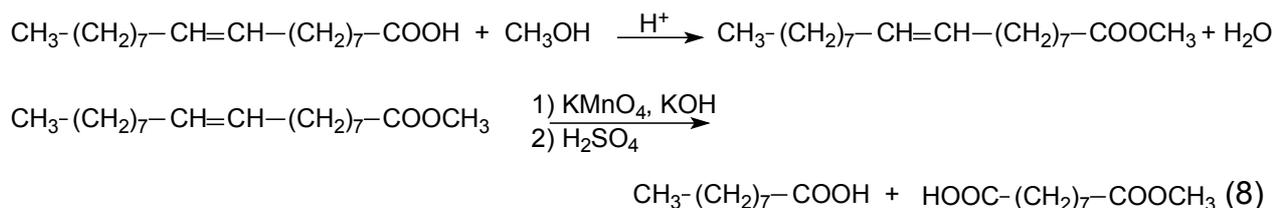


- ✓ Précisons enfin qu'une méthode spécifique peut être appliquée pour la préparation des monoesters de méthyle à l'aide de diazométhane (réaction (g)) [137, 138]. Cette réaction s'effectue en présence d'alumine sur laquelle les diacides s'adsorbent via l'une des deux fonctions carboxyliques et est illustrée par le dodécanedioate de monométhyle ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$) (équation 7). Cette méthode, qui permet d'obtenir une bonne sélectivité notamment dans le cas de mélanges de diacides, peut également être conduite en présence de sulfate de diméthyle [139].



2.1.3) Les monoesters dérivés d'acides insaturés

Enfin, des réactions permettant d'obtenir des monoesters d'acide azélaïque (réaction (h)) consistent en l'estérification d'acides insaturés tels que les acides ricinoléique et oléique ($\text{C}_{18:1}$) suivie d'une oxydation au permanganate de potassium comme pour l'azélate de monométhyle ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) (équation 8) [140-142].

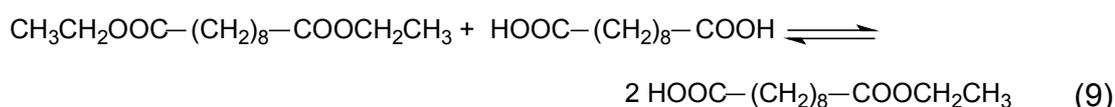


2.1.4) Les monoesters dérivés des diesters

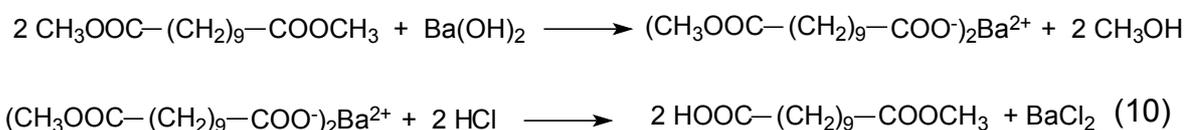
Lorsque le **diester** est disponible, celui-ci peut être transformé en sel de monoester ou en monoester acide. Cinq méthodes ont été recensées dans la littérature :

- ✓ La pyrolyse de diesters (réaction (i)) peut conduire également aux monoesters acides comme cela a été fait pour le sébacate de monoéthyle ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$) précédemment cité. Cette voie de synthèse aboutit à de faibles taux de conversion (28 à 41%) mais permet la réutilisation du diester subsistant [143].

- ✓ La préparation des monoesters acides peut également se faire par action à chaud du diester sur le diacide, la température ne dépassant pas la température de décomposition du monoester (réaction (j)) [127, 140, 144-150]. Cette méthode, qui n'a été appliquée qu'aux diesters dérivés d'alcools courts ($< C5$) donne des rendements inférieurs à 65% mais le diacide et le diester étant complètement récupérables, l'opération peut être recommencée de manière à transformer intégralement le diester et le diacide en monoester. Cette réaction a été appliquée notamment à la synthèse du sébacate de monoéthyle ($C_2C_{10}H$) (équation 9).

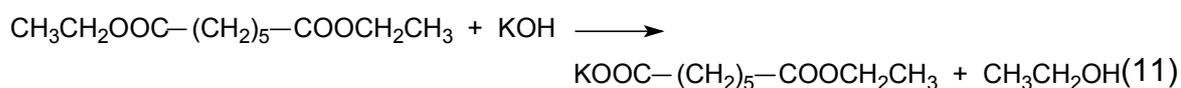


- ✓ L'utilisation **d'enzymes** (estérases) peut constituer un autre moyen d'hydrolyser le diester (réaction (k)) [133, 134, 151]. Dans le cas de malonates de diéthyle disubstitués par exemple, les rendements en monoester acide peuvent atteindre 98%.
- ✓ L'hydrolyse des diesters à température ambiante peut être effectuée à l'aide de **dihydroxyde de baryum** $Ba(OH)_2$ (réaction (l)) et aboutit au monoester acide. Cependant cette méthode a été essentiellement appliquée aux esters de diméthyle car seul le méthanol dissout aisément $Ba(OH)_2$ [127, 150, 152-157]. De plus, les diesters doivent avoir un poids moléculaire suffisamment élevé ($\geq C12$) pour que leurs sels de baryum ne soient pas trop solubles dans le méthanol. La neutralisation du sel de baryum du monoester par l'acide chlorhydrique aboutit à la formation de dichlorure de baryum et de monoester acide. Cette réaction a été utilisée pour la synthèse du undécanedioate de monométhyle noté $C_1C_{11}H$ (équation 10) [150, 152, 156].



- ✓ La saponification partielle du diester par de la **potasse** (réaction (m)) permet la préparation des sels de potassium des monoesters, dérivés du méthanol et de l'éthanol, à une température modérée (50-65°C) [124, 145, 158, 159]. En effet, ces alcools dissolvent aisément la potasse. Mais la solubilité de celle-ci diminue rapidement avec la longueur carbonée de l'alcool et l'hydrolyse devient alors quasiment impossible. D'autre part, l'utilisation de la potasse alcoolique ordinaire peut donner naissance à des produits

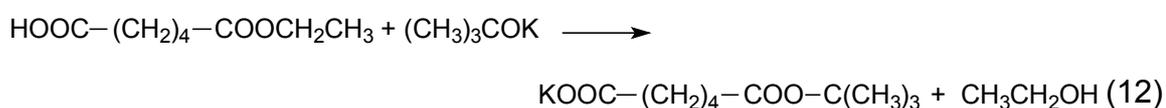
mixtes extrêmement difficiles à éliminer. Le pimélate de monoéthyle de potassium (C_2C_7K) a été préparé selon cette réaction (équation 11) [159].



Dans le cas d'esters de diéthyle, nous avons trouvé un exemple où la potasse a été remplacée par de l'**éthanolate de sodium** en quantité stœchiométrique pour obtenir les monoesters de sodium correspondants [160].

2.1.5) Les monoesters dérivés d'autres *monoesters*

- ✓ Des sels de monoesters peuvent être obtenus par transestérification d'un monoester (réaction (n)) à l'aide d'un alcoolate de sodium ou de potassium en présence de l'alcool correspondant [161]. Cette méthode, bien que nécessitant la préparation d'un premier monoester, permet d'accéder à un grand nombre de monoesters, difficiles à obtenir par d'autres voies. Cette réaction a permis de préparer l'adipate de mono*tert*-butyle (équation 12).



2.1.6) Bilan des synthèses de monoesters de diacides gras décrites dans la littérature

L'étude bibliographique des différents modes de préparation des monoesters montre qu'il existe plusieurs voies possibles : trois d'entre elles (réactions (a), (m) et (n)) conduisent aux sels de monoesters et les onze autres donnent les monoesters sous forme acide. Le principal problème posé par la synthèse de ces composés est la formation simultanée de diester, difficile à éviter. Le tableau 6 résume les avantages et inconvénients de chaque voie de synthèse.

Réaction	Conditions expérimentales		Rendement en monoester	Sélectivité	Pureté	Sécurité	Coût
	T(°C)	Durée de la réaction					
a	++	++	++	++	++	-	++
b	-	++	++	-	+	+	++
c	-	+	++	+/-	+	+	-
d	+	++	++	++	+	+	--
e	++	+	++	-	+	-	+
f	+	+	+	++	+	+	-
g	++	++	+	++	+	+	-
h	-	+	-	+	-	+	+
i	--	++	--	-	+	+	++
j	-	++	-	-	+	+	++
k	++	++	+	++	+	++	+
l	+	++	+	+/-	+	+	++
m	+	++	+	+/-	+	+	++
n	-	++	-	-	--	+	++

Tableau 6 : Evaluation des critères permettant le choix de la voie de synthèse des monoesters (++ : excellent, + : bon, - : médiocre, -- : insuffisant).

Pour la synthèse des sels de monoesters, le meilleur moyen pour limiter la formation de diester et obtenir une meilleure sélectivité est l'utilisation de l'anhydride (réaction (a)). La réaction de saponification d'un diester (réaction (m)), limitée aux alcools dissolvant la potasse, et la transestérification (réaction (n)), qui conduit à un mélange de monoesters, donnent malheureusement de faibles rendements.

En ce qui concerne l'obtention des monoesters acides, l'emploi d'un diacide peut mener à de bons rendements et à une bonne sélectivité dès lors que le monoester est extrait en continu du milieu réactionnel (réactions (c) et (d)). Néanmoins, ces méthodes restent limitées aux alcools courts (< C3), et aux formiates et acétates d'alkyle courts. Les réactions (e) et (f) nécessitent deux étapes qui n'améliorent pas systématiquement la sélectivité. La réaction (g) donne de bons rendements mais permet uniquement la préparation des monoesters de méthyle. Quant aux réactions basées sur l'utilisation du diester, elles sont intéressantes car elles permettent de recycler les réactifs subsistants. Les réactions (i) et (j) donnent de faibles rendements contrairement aux réactions (l) et (m), celles-ci étant applicables essentiellement aux monoesters de méthyle.

Enfin, l'utilisation d'acides insaturés végétaux permet de mettre en œuvre une estérification classique sans se soucier de la sélectivité. Cependant, elle nécessite une seconde étape délicate (un clivage oxydant de la double liaison) et aboutit à de faibles rendements.

2.1.7) Méthodes de purification

Comme nous l'avons précisé précédemment, la difficulté majeure dans la synthèse de monoesters d'acides réside dans l'obtention d'un produit pur. Or la littérature, constituée pour un tiers de brevets, contient peu d'exemples de monoesters extrêmement purs, ceux-ci étant utilisés en mélange car ils présentent tout de même les propriétés d'usage attendues. Mais dans le contexte d'une étude physico-chimique de ces molécules en tant que surfactifs, il apparaît indispensable de disposer de produits présentant une excellente pureté ($\geq 99\%$). Cependant, leur purification ne peut pas être effectuée par simple distillation car la température ne doit pas excéder 150°C pour éviter leur décomposition thermique [119]. Pour estimer les températures auxquelles devraient être conduites les distillations des monoesters acides, nous avons calculé les températures d'ébullition des succinates de monoalkyle ($\text{C}_m\text{C}_4\text{H}$) et des azélates de monoalkyle ($\text{C}_m\text{C}_9\text{H}$) grâce à la méthode «Joback et Reid» [162]. La température d'ébullition est obtenue en faisant la somme des contributions de tous les groupements structuraux constituant la molécule et est donnée par l'équation 13 :

$$T_{\text{éb.}} = 198,2 + \sum(n_i \times \delta_i) \quad (13)$$

où $T_{\text{éb.}}$ est la température d'ébullition en Kelvin à pression atmosphérique, n_i le nombre de groupes i dans la molécule et δ_i la contribution du groupe i à la température d'ébullition en Kelvin. Mais cette équation tend à surestimer les températures d'ébullition au-delà de 500 K. Les relations 14 et 15 permettent de corriger la valeur de la température d'ébullition en apportant une erreur moyenne au plus égale à 15,5 K en fonction de la température d'ébullition précédemment calculée.

$$T_{\text{éb.(corr)}} = T_{\text{éb.}} - 94,84 + 0,5577 \times T_{\text{éb.}} - 0,0007705 \times T_{\text{éb.}}^2 \quad (T_{\text{éb.}} < 700 \text{ K}) \quad (14)$$

$$T_{\text{éb.(corr)}} = T_{\text{éb.}} + 282,7 - 0,5209 \times T_{\text{éb.}} \quad (T_{\text{éb.}} > 700 \text{ K}) \quad (15)$$

Les températures calculées pour les monoesters acides ainsi que celles relevées dans la littérature sont reportées sur la figure 6 pour différentes longueurs de chaîne. On constate

que l'écart entre les températures d'ébullition calculées ou recensées dans la littérature est inférieur à 17°C. De plus, elles sont quasiment égales pour les C_mC_4H et les C_mC_9H comportant une même longueur carbonée et largement supérieures à leur température de décomposition ($\approx 150^\circ\text{C}$). Pour les mêmes raisons, seule la distillation sous vide (0,1 mm Hg) des monoesters les moins lourds (longueur carbonée < 19) peut être envisagée, leurs températures d'ébullition à 0,1 mm Hg étant calculées par la méthode Lee-Kesler. Cependant cette opération s'avère délicate en raison d'une tendance de ces composés à former une mousse excessive [140].

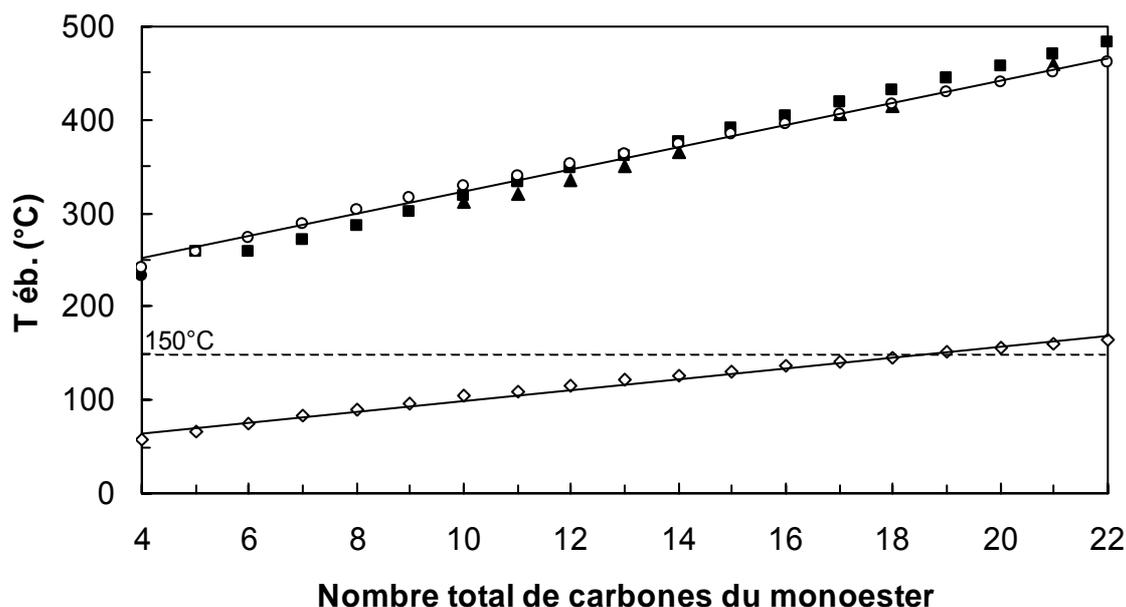


Figure 6 : Températures d'ébullition des monoesters acides (C_mC_9H et C_mC_4H) prédites par la méthode de « Joback et Reid » à 760 mm Hg (O) et à 0,1 mm Hg (\diamond) en fonction du nombre total de carbones. Les températures d'ébullition à pression atmosphérique des azélates de monoalkyle (C_mC_9H), des succinates de monoalkyle (C_mC_4H) et du malonate de monométhyle (C_1C_3H) relevées lors d'une étude bibliographique effectuée sur SciFinder Scholar à l'aide des formules développées des monoesters acides sont respectivement repérées par des points (\blacktriangle), (\blacksquare) et (\bullet).

Par conséquent, les techniques d'extraction [130, 131, 140] ou de recristallisation [119] seront préférées à la distillation pour éliminer l'alcool, l'anhydride ou le diacide et le diester. Le diacide, s'il ne précipite pas, peut être extrait du milieu réactionnel par de l'eau chaude selon sa solubilité [108]. Le monoester acide peut ensuite être séparé du diester formé par extraction en milieu basique. Puis le sel de monoester en milieu aqueux est acidifié et extrait avec de l'éther. Quant à l'alcool, il est éliminé lors de l'extraction si sa longueur carbonée est supérieure à C4 car il reste dans la phase organique ou il est évaporé sous vide dans le cas du méthanol, de l'éthanol et du propanol. Cette technique peut cependant conduire à la formation d'émulsions relativement stables [140] dans la mesure où les sels de monoesters présentent des propriétés surfactives. La récupération du monoester devient alors plus difficile. C'est

pourquoi la recristallisation des sels de monoesters dans un mélange éthanol/acétone, par exemple, apparaît comme la méthode la mieux adaptée [119].

2.2) Synthèse de monoesters dérivés de l'anhydride succinique

Dans un premier temps, nous avons préparé une série de monoesters de type **succinate de monoalkyle de sodium** notés C_mC_4Na (où $4 \leq m \leq 14$). Ces composés ont été choisis comme modèles puisqu'ils sont facilement obtenus en une seule étape par réaction de l'anhydride succinique, disponible commercialement, avec l'alcoolate de sodium à température ambiante selon la réaction (a) du schéma 4 décrite précédemment. Pour les alcools dont la longueur carbonée est inférieure à 12 carbones, la réaction a lieu dans un excès d'alcool, et dans les cas du dodécanol et du tétradécanol, nous avons ajouté du cyclohexane afin de fluidifier le milieu réactionnel. Par ailleurs, ces sels de monoesters nous permettront d'évaluer l'effet de la position ester sur leurs propriétés surfactives en comparaison avec les azélates de monoalkyle de sodium (C_mC_9Na). Nous avons également réalisé la synthèse du **succinate de mono-2-éthylhexyle de sodium** ($(C_2C_6)C_4Na$) car le 2-éthylhexanol est largement utilisé industriellement pour la synthèse de plastifiants, de lubrifiants et de surfactifs [163, 164]. Cet alcool peu volatil est en effet bon marché puisqu'il est synthétisé à partir du propylène par le procédé oxo suivi d'une aldolisation-crotonisation et enfin d'une hydrogénation [163].

Cette voie de synthèse conduit quantitativement au monoester de sodium excepté dans les cas du $C_{10}C_4Na$ et du $C_{14}C_4Na$, les milieux étant fortement visqueux et rendant la réaction moins efficace. En effet, les rendements bruts déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ne sont dans ces cas que de 67 et 86% respectivement. Après une première recristallisation à chaud (dans un mélange éthanol/acétone ou dans l'éthanol seul ou encore dans l'eau), les rendements en produits isolés n'excèdent pas 43%. Ces faibles valeurs sont dues au précipité subsistant à chaud lors de la recristallisation et qui est éliminé par filtration. En effet, ce précipité est constitué d'un mélange de sel de monoester, de succinate de sodium et d'alcool et sa purification permettrait par conséquent d'améliorer les rendements. Toutefois les puretés des monoesters de sodium C_mC_4Na , mesurées par CPG, sont supérieures à 97% excepté celle du $C_{14}C_4Na$ égale à 90%. Cette valeur est due au faible rendement brut c'est-à-dire à la présence de succinate de sodium. Etant données les quantités préparées (de l'ordre de 50g pour un rendement de 100%), nous nous sommes arrêtés à ce stade de la purification afin

de nous consacrer à la préparation d'une série de monoesters et non à un monoester en particulier.

2.3) Monoesters dérivés d'acides α , ω -dicarboxyliques

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux monoesters dérivés de l'acide azélaïque notés C_mC_9Na (où $1 \leq m \leq 12$). Pour leur préparation, il nous a fallu recourir à une méthode de synthèse utilisant un acide α , ω -dicarboxylique.

Le tableau 6 montre qu'une bonne sélectivité peut être obtenue à l'aide d'une résine échangeuse d'ions acides de type polystyrène sulfonique, utilisée comme catalyseur et contenant une importante quantité d'eau, dans un mélange d'octane et d'ester porté à 70°C. Le choix des solvants organiques (octane/ester) et de leur proportion sont primordiaux car le rapport monoester/diester en dépend. La nature de l'ester détermine en partie la formule du monoester qui va être synthétisé car il s'agit d'une réaction de pseudo-transestérification. Quant à l'octane, il a été choisi car il dissout peu les diacides contrairement au toluène et au benzène pour lesquels les durées des réactions sont plus importantes. Dans des conditions optimales, l'équilibre établi entre les phases aqueuse et organique conduit à une quantité en diacide dans l'eau plus importante que celle en monoester. Le diacide va alors réagir préférentiellement à l'interface entre les 2 phases pour donner le monoester qui est davantage soluble dans les solvants organiques (schéma 5). Le monoester, présent dans la phase organique, ne peut plus réagir car celle-ci ne contient pas de catalyseur. Par ailleurs, cette résine présente l'avantage d'être éliminée par simple filtration. La figure 7, résultant du suivi de la synthèse de l'azélate de monobutyle (C_4C_9H) par CPG, montre que le monoester réagit plus lentement que l'acide dicarboxylique étant donné que le taux en diester augmente peu au cours du temps. Cette remarque reste valable lorsque le taux en monoester reste constant. Ce phénomène est peu courant dans une réaction ordinaire et met en évidence l'intérêt de cette méthode.

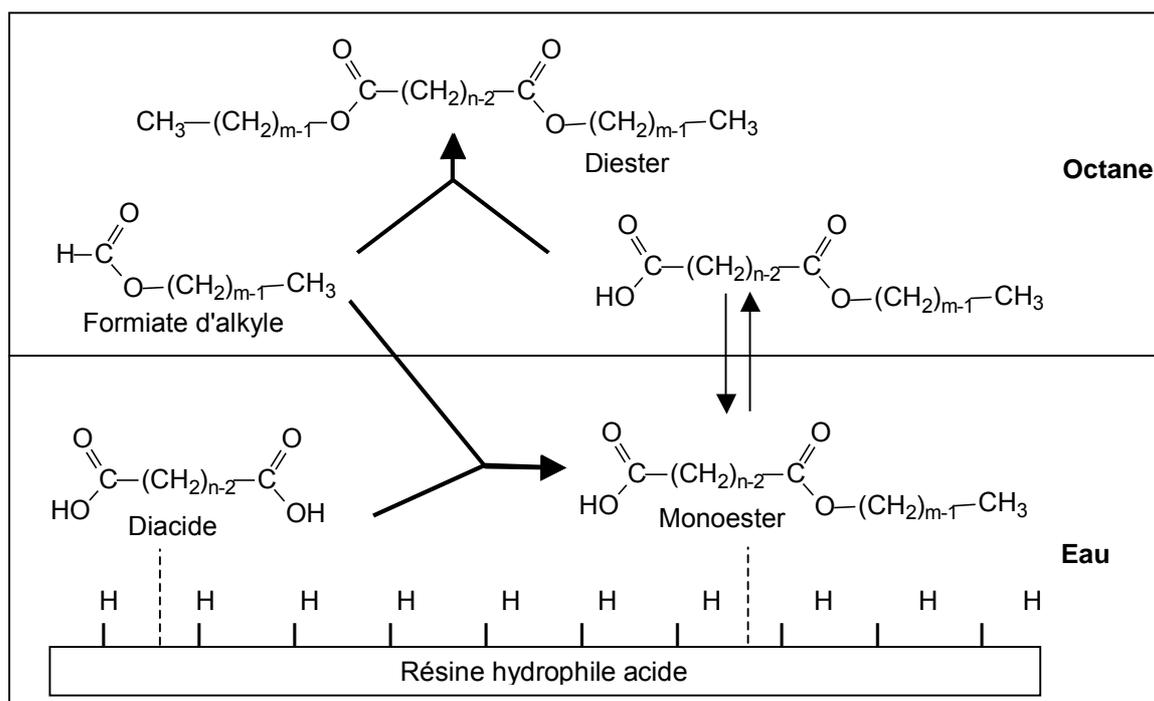


Schéma 5 : Principe de la synthèse des monoesters acides de formule $C_m C_n H$ utilisant une résine échangeuse d'ions en tant que catalyseur.

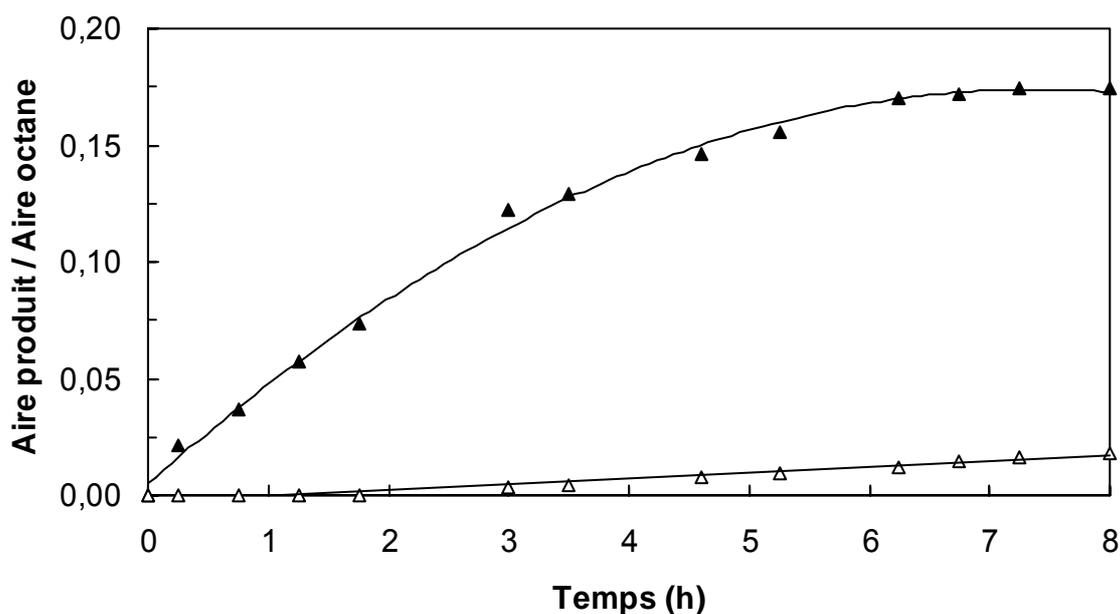


Figure 7 : Suivi de la synthèse de l'azélate de monobutyle (C_4C_9H) par CPG grâce au rapport des aires du monoester acide (C_4C_9H) (▲) et du diester ($C_4C_9C_4$) (△) rapportées à celle de l'octane utilisé comme étalon interne. *Conditions expérimentales* : acide azélaïque (20 mmol), résine (20 g) à $70^\circ C$ dans HCO_2Bu /octane (1:1, 50 mL).

Dans les cas de l'azélate de monopropyle (C_3C_9H) ou de monobutyle (C_4C_9H), nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales proches de celles publiées par Nishiguchi [133, 134] qui s'était notamment intéressé à la synthèse du sébacate de monobutyle ($C_4C_{10}H$) et du subérate de monobutyle (C_4C_8H). Cependant étant données les

quantités importantes que nous voulions synthétiser, nous avons préféré opérer à une concentration plus importante (quatre fois) c'est-à-dire à 0,4 mol/L afin de limiter les quantités de solvants utilisées. La quantité de résine a, elle aussi, été augmentée car elle influence largement la sélectivité selon Nishiguchi. Pour l'**azélate de monohexyle (C₆C₉H)**, nous avons utilisé un volume d'ester 2 fois plus important que celui de l'octane afin d'augmenter la solubilité du monoester dans les solvants organiques. Cependant cela diminue la quantité de diacide dans l'eau. Par conséquent, la durée de la réaction augmente et le rendement brut est le moins élevé de tous (70%) pour cette voie de synthèse. Quant au **dodécanedioate de monobutyle (C₄C₁₂H)**, l'octane est introduit cette fois-ci en quantité plus importante que l'ester de façon à diminuer la solubilité du diacide dans les solvants organiques. En effet, l'acide dodécanedioïque étant plus long que l'acide azélaïque, celui-ci doit être plus soluble dans le mélange de solvants organiques dans des proportions 1:1 ce qui diminuerait le rendement en monoester.

Cette réaction n'a pu être adaptée d'une part à la synthèse de l'**azélate de monométhyle (C₁C₉H)** car elle conduit majoritairement au diester (> 95 %) quel que soit le temps de la réaction, et d'autre part aux **azélates de monononyle (C₉C₉H)** et de **monododécyle (C₁₂C₉H)**, qui nécessitent des formiates ou acétates d'alkyle non disponibles commercialement ou onéreux. Par conséquent, pour la préparation de ces composés, nous avons préféré recourir à la réaction (c) basée sur l'action à chaud du diacide sur l'alcool catalysée par un acide. Nous avons donc fait réagir l'acide azélaïque avec un équivalent d'alcool et 0,1% massique d'acide para-toluène sulfonique (par rapport à l'alcool) dans le toluène à reflux. Les réactions ont également été suivies par CPG.

Chaque milieu réactionnel obtenu par les 2 protocoles est traité afin de synthétiser le sel de sodium correspondant qui est ensuite purifié. Par conséquent, les solvants sont éliminés et le sel de sodium du monoester est obtenu en ajoutant une solution de méthanol contenant un équivalent de sodium. Enfin tous les produits sont recristallisés à chaud dans un mélange éthanol/acétone excepté le C₁₂C₉Na pour lequel nous avons utilisé l'eau. Les rendements bruts et les rendements en produits purifiés obtenus par l'application du second protocole sont largement inférieurs à ceux de la méthode utilisant la résine échangeuse d'ions (43% au maximum contre 95%) car il s'agit ici d'une réaction équilibrée.

2.4) Monoesters à base d'alcools odoriférants

Les monoesters de sodium sont des molécules présentant une bifonctionnalité en raison d'une part de leurs **propriétés surfactives** potentielles et d'autre part, de leur aptitude à se cliver dans certaines conditions, pouvant ainsi libérer un ou plusieurs **agents actifs** tels qu'un alcool parfumé, une vitamine, un anti-oxydant... Les bactéries et les enzymes présentes sur la peau, par exemples, peuvent provoquer l'hydrolyse de l'ester et conduire à un relargage contrôlé du principe actif [165].

L'analyse bibliographique de la littérature scientifique a montré qu'il existe peu de surfactifs capables de libérer un principe actif par clivage. Cependant nous avons recensé quelques monoesters succiniques dérivés d'alcools parfumés, comme le succinate de monocitronyle acide, utilisés en tant que **précurseur de parfum** dans des produits d'hygiène corporelle et dans les détergents et qui sont développés par les sociétés Givaudan et Marigen depuis 1995 [165-167]. L'industrie du tabac s'est, quant à elle, intéressée aux dérivés du menthol, comme le succinate de monomenthyle acide, qui masque l'odeur de cigarettes en libérant de façon régulière sous l'effet de la chaleur une odeur fraîche et agréable [168, 169]. L'utilisation de ce monoester élimine les inconvénients du menthol. En effet, cet alcool très volatil contamine les usines et les produits non mentholés ce qui implique des pertes importantes d'alcool pendant la fabrication. Par ailleurs, nous avons trouvé la description des synthèses du succinate de **vitamines** A [170] et E [171], utilisés pour combattre les désordres de la peau (cancer, vieillissement, psoriasis, acné...). En revanche, aucun de ces monoesters acides n'a fait, à notre connaissance, l'objet d'une étude en vue de leur utilisation en tant que surfactif.

Par ailleurs, nous avons également trouvé quelques monoesters dérivés à la fois d'acide azélaïque et d'alcool **présentant des propriétés émollientes**. Il s'agit de monoazélates d'alcools de Guerbet, tel que l'azélate de monoisocétyle, pouvant être utilisés à la fois en tant qu'**émollient et émulsifiant** à pH environ égal à 8,5 dans des produits d'hygiène corporelle [108]. Les alcools de Guerbet de formule générale $R_1R_2CH-CH_2OH$ (où R_1 et R_2 représentent des chaînes linéaires) comportent de 12 à 24 carbones et sont particulièrement intéressants puisqu'ils présentent des points de fusion faibles en comparaison avec les alcools saturés et insaturés linéaires. De plus, ils sont stables à l'oxydation et facilement biodégradables, ces critères étant recherchés pour des surfactifs. Toutefois ces monoesters ne sont pas actuellement commercialisés. Par ailleurs, nous avons rencontré l'azélate de **vitamine E** de

sodium préconisé pour une utilisation dans les lotions cosmétiques [109]. Mais il n'apparaît pas clairement que ses propriétés surfactives soient à l'origine de son application. Nous n'avons pas trouvé d'autres molécules qui soient à la fois capables de libérer un agent actif et susceptibles de montrer des propriétés surfactives.

Ce constat nous a conduits à imaginer des monoesters formés à partir d'acide azélaïque et d'un alcool parfumé. Tout d'abord, nous avons synthétisé le **succinate de monocitronyle de sodium** (CitroC₄Na) qui nous servira de modèle. Puis nous nous sommes intéressés aux **azélates de monocitronyle** (CitroC₉Na) et **de monomenthyle de sodium** (MenthC₉Na).

Les synthèses du CitroC₄H décrites dans la littérature font généralement intervenir l'anhydride succinique et l'alcool odoriférant en présence d'un catalyseur (la pyridine et la 4-diméthylaminopyridine) et aboutissent à des rendements de l'ordre de 50% [165, 167, 172]. Ce monoester a également été préparé à partir de l'acide succinique en présence de chlorure de thionyle selon la réaction (e) décrite précédemment [166]. Pour la préparation de ce monoester de sodium, nous avons préféré conserver le procédé (a) mis en œuvre précédemment pour les succinates de monoalkyle de sodium qui aboutissait à de meilleurs rendements bruts (proches de 100%).

D'après la littérature, la préparation des azélates d'alcools de Guerbet est basée sur l'action à chaud de l'alcool sur le diacide en quantité stœchiométrique en présence de catalyseur (0,1% d'acide para-toluène sulfonique et 0,1% d'acide hypophosphorique (H₃PO₂)). Nous avons choisi d'adopter le second protocole décrit pour les azélates de monoalkyle de sodium dérivés d'alcools « classiques », qui est similaire à celui que nous venons de décrire. Le premier protocole n'est pas envisageable étant donné que les formiates ou acétates d'alkyle nécessaires à ces synthèses selon la voie (d) sont indisponibles ou coûteux.

Enfin les 3 sels de sodium des monoesters préparés ont été recristallisés à chaud dans un mélange éthanol/acétone. Les rendements bruts et les rendements en produit isolés pour ces 3 synthèses, respectivement inférieurs à 45 et 22%, sont moins élevés que ceux obtenus pour les monoesters dérivés d'alcools linéaires comportant un même nombre de carbones. Les rendements pourraient sans doute être améliorés en modifiant le solvant ou en éliminant l'eau formée.

CONCLUSION DU CHAPITRE I

Au cours de ce travail, nous avons examiné les différentes possibilités de valoriser les huiles de colza et de tournesol, dont la production à usage alimentaire est limitée par la réforme de la politique agricole de 1992, en utilisant leurs acides gras pour la synthèse industrielle de surfactifs de commodité. La structure chimique des acides gras contenus dans ces huiles métropolitaines rend susceptible la synthèse de 3 classes de surfactifs :

- ✓ **des surfactifs de substitution** où il suffit de remplacer la source traditionnelle d'acides par des sources végétales européennes
- ✓ **des surfactifs obtenus par fonctionnalisation** de la fonction carboxylique de la chaîne en C18
- ✓ **des surfactifs d'innovation** basés :
 - ✓ soient sur l'addition de fonctions plus ou moins polaires mais non hydrosolubilisantes sur la double liaison, la fonction hydrophile étant en position C1
 - ✓ soient sur l'ajout d'une fonction hydrosolubilisante sur l'un des carbones de la double liaison tout en hydrophobant le groupe en C1.

Pendant il faudrait que le surfactif en C18 soit environ 2 fois plus efficace que le surfactif traditionnel pour une même concentration molaire pour que ces surfactifs soient économiquement compétitifs, ce qui paraît difficilement réalisable. C'est pourquoi le clivage de l'acide oléique, qui aboutit à 2 fragments de 9 carbones et à 2 types de surfactifs complémentaires (à 9 et à 18 carbones), paraît intéressant. Les monoesters de sodium dérivés de l'acide azélaïque sont alors apparus comme étant les molécules les moins étudiées et les plus prometteuses en terme de propriétés surfactives.

L'étude bibliographique des différents modes de préparation des monoesters montre qu'il existe plusieurs voies possibles selon le réactif disponible (anhydride d'acide, diacide, acide insaturé, diester et monoester) et selon que l'on souhaite obtenir le monoester sous forme acide ou sous forme de sel de sodium ou de potassium. Notre choix concernant les voies de synthèse pour les différents monoesters repose essentiellement sur la volonté de limiter la formation du diester. De plus, nous avons préféré purifier nos surfactifs par recristallisation à chaud et non par extraction ou par distillation afin d'éviter la formation d'émulsions stables rendant quasiment impossible la récupération du produit et afin de ne pas décomposer le monoester qui est sensible à la température.

Partie expérimentale du chapitre I

1) Préparation de monoesters amphiphiles anioniques

Produits

Les réactifs utilisés sont le sodium (Prolabo), le 1-butanol (98,5%) (Labosi), le 1-hexanol (98%) (Aldrich), le 2-éthyl, 1-hexanol (99,6%) (Aldrich), le 1-octanol (99%) (Aldrich), le 1-nonanol (98%) (Aldrich), le 1-décanol (99%) (Aldrich), le 1-dodécanol (98%) (Aldrich), le 1-tétradécanol (97%) (Aldrich), le citronellol (95%) (Acros), le menthol (99%) (Aldrich), le formiate de propyle (97%) (Aldrich), le formiate de butyle (97%) (Aldrich), l'acétate d'hexyle (99%) (Aldrich), l'anhydride succinique (97%) (Aldrich), l'acide azélaïque (99%) (Cognis), l'acide dodécanedioïque (99%) (Aldrich), la résine échangeuse d'ions DOWEX 50WX2-100 (Aldrich).

Pour toutes les synthèses, les réactions sont suivies au cours du temps par chromatographie en phase gazeuse (CPG 6890N(G1530N), Agilent). Les produits sont séparés sous une pression de 1,890 bar à température variable selon le gradient de la figure 8 sur une colonne apolaire (longueur : 60 m, diamètre intérieur : 0,32 mm, épaisseur de la phase stationnaire (méthylsiloxane) : 0,25 μm , la phase mobile étant l'azote et la température de l'injecteur et du détecteur étant respectivement fixées à 300 et 350°C).

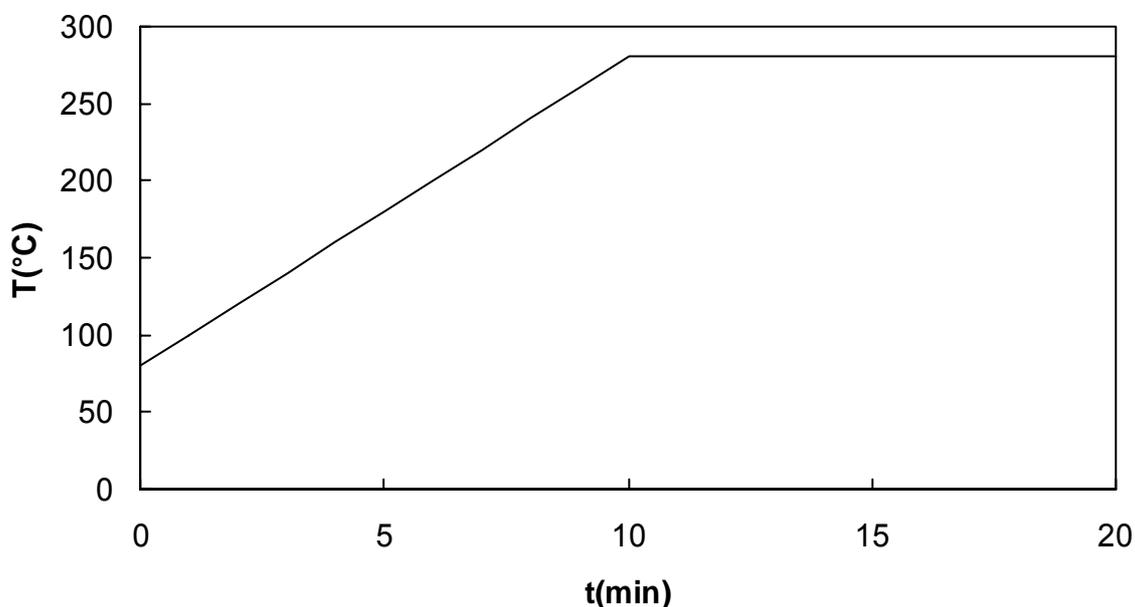


Figure 8 : Gradient de température de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse par CPG permet au fur et à mesure de l'évolution des réactions de caractériser les monoesters en cours de formation grâce à leur temps de rétention, proportionnels au nombre de carbones le composant comme le montre la figure 9.

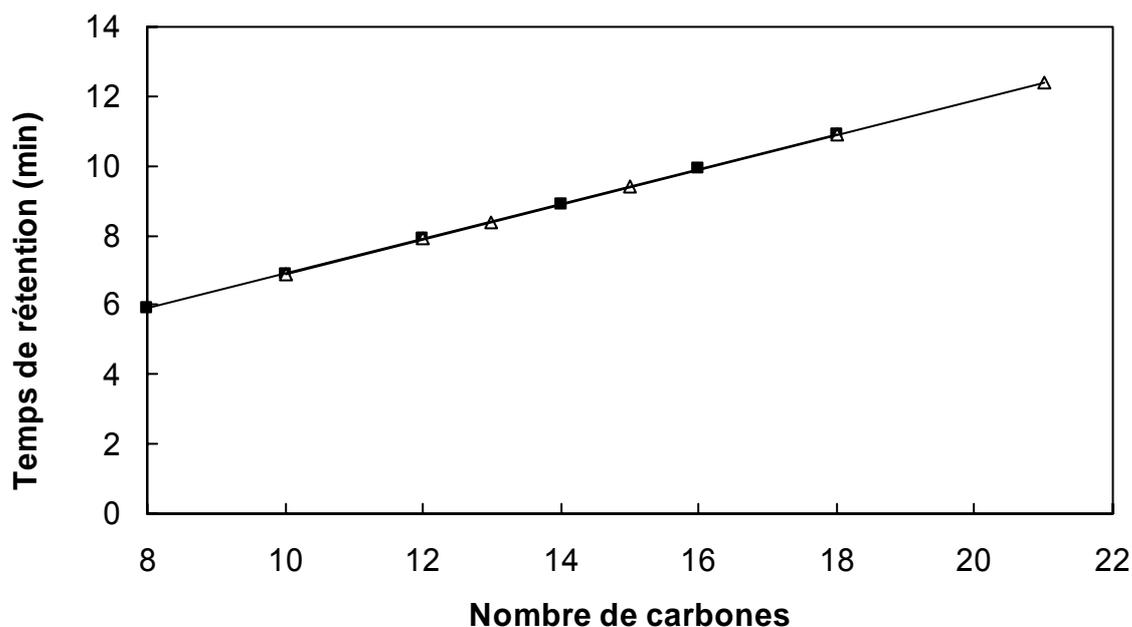


Figure 9 : Evolution du temps de rétention des azélates de monoalkyle (C_mC_9H) (Δ) et des succinates de monoalkyle (C_mC_4H) (\blacksquare) en fonction de leur nombre de carbones.

1.1) Monoesters dérivés de l'anhydride succinique

1.1.1) Synthèse

Protocope général :

1^{ère} étape : Préparation de l'alcoolate

Le sodium finement découpé est ajouté à l'alcool présent en large excès. Dans le cas d'alcools solides à température ambiante ($\geq C_{12}$), 200 mL de cyclohexane sont ajoutés. Le mélange est laissé à température ambiante sous agitation et jusqu'à apparition d'une coloration jaunâtre. Le tableau 7 donne l'ensemble des détails concernant les différentes synthèses des succinates de monoalkyle de sodium.

2^{ème} étape : Synthèse des sels de monoesters

Un équivalent d'anhydride succinique est ensuite ajouté. La solution est laissée à température ambiante sous agitation (tableau 7) jusqu'à apparition d'un précipité, d'autant plus important que la chaîne carbonée de l'alcool est longue.

Monoester de sodium	1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape		Rendement brut (%)	Rendement en C_mC_4Na purifié		
	n R-OH (mol)	n Na (mol)	Durée de la réaction (j)	n anhydride succinique (mol)	Durée de la réaction (j)		Rendement brut (%)	Rendement en C_mC_4Na purifié	
								(%)	m (g)
C_4C_4Na	1,4	0,2	1h	0,2	1	100	36	14,1	
C_6C_4Na	1,4	0,2	1h	0,2	3	100	37	16,6	
C_8C_4Na	1,4	0,2	1	0,2	1	100	42	21,2	
$(C_2C_6)C_4Na$	1,4	0,2	1	0,2	1	100	5	2,5	
$C_{10}C_4Na$	1,4	0,2	2	0,2	3	67	24	13,4	
$C_{12}C_4Na$	1,4	0,2	2	0,2	1	100	19	11,7	
$C_{14}C_4Na$	0,1	0,1	7	0,1	7	86	27	9,1	

Tableau 7 : Conditions expérimentales pour la synthèse de monoesters de sodium dérivés de l'anhydride succinique.

Analyse du milieu réactionnel :

500 μ L du milieu réactionnel sont dilués dans 4,5mL d'éther et 1 équivalent de H_3PO_4 concentré est ajouté. L'aire du monoester acide déterminée à un instant t et celle obtenue avec le surfactif pur à 0,05 mol/L permettent de calculer le rendement brut de la réaction (tableau 7).

Purification des succinates de monoalkyle de sodium :

Lavage

Pour la purification des monoesters C_4C_4Na et C_6C_4Na , le milieu réactionnel est déposé sur fritté et trituré avec de l'éthanol. Le filtrat est en partie évaporé sous vide avant l'ajout d'acétone nécessaire à la précipitation du monoester de sodium, qui est ensuite filtré avant d'être recristallisé.

Pour les autres monoesters, le milieu est dilué dans l'acétone avant d'être lui aussi filtré sur fritté. Le précipité recueilli sera lui aussi recristallisé.

Recristallisation à chaud

Chaque précipité est recristallisé à chaud dans un mélange éthanol/acétone pour les monoesters dérivés d'alcools comportant de 4 à 8 carbones, dans l'éthanol seul pour ceux dérivés du 1-décanol et du 1-dodécanol et dans l'eau pour le 1-tétradécanol. Le choix des solvants de recristallisation est basé sur la solubilité des réactifs et des produits entrant dans la synthèse des monoesters de sodium donnée par le tableau 8. Le symbole +/- signifie soit que le produit est soluble à chaud et insoluble à température ambiante dans le solvant, soit que la

solubilité dans le solvant concerné dépend de la longueur carbonée du composé. Le précipité persistant à chaud, composé du succinate de sodium et d'une partie du monoester de sodium non dissous, est filtré sur papier. La solution est laissée à température ambiante jusqu'à l'apparition d'un précipité, qui est ensuite filtré sur fritté et lavé à plusieurs reprises à l'acétone. Les surfactifs sont finalement séchés à l'évaporateur rotatif.

Solvants	Méthanol	Ethanol	Acétone	Eau
Produits				
Anhydride succinique	+++	+++	+++	--
Succinate de sodium	+++	-	--	+++
Alcool	+++	+++	+++	--
Monoester d'alkyle de sodium	+	+/-	--	+/-

Tableau 8 : Solubilité des réactifs et des produits intervenant dans la synthèse des monoesters de sodium.

1.1.2) Caractérisation

La pureté de chaque surfactif a été déterminée par CPG d'après les chromatogrammes des réactifs et du surfactif injectés à 0,05 mol/L et par des analyses élémentaires réalisées au service central d'analyse du CNRS situé à Vernaison. Des analyses par RMN ^1H et ^{13}C effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker AC 200 nous ont permis de caractériser les monoesters de sodium. L'attribution des protons et des carbones a été faite d'après la formule suivante :

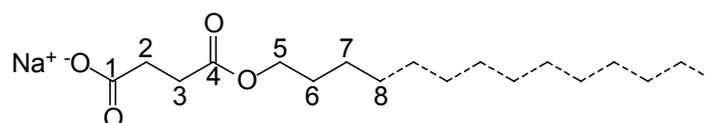


Schéma 6 : Structure développée des succinates de monoalkyle de sodium.

C₄C₄Na (61)

RMN ^1H (D₂O) δ (ppm): 0,91 (t, 3H, H-8) ; 1,39-1,35 (se, 2H, H-7) ; 1,63 (qu, 2H, H-6) ; 2,46-2,56 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,12 (t, 2H, H-5).

RMN ^{13}C (D₂O) δ (ppm): 15,78 (C-8) ; 21,34 (C-7) ; 32,72 (C-6) ; 33,53 (C-2) ; 34,86 (C-3) ; 68,23 (C-5) ; 179,18 (C-4) ; 183,91 (C-1).

Pureté : 100%.

C₆C₄Na (62)

RMN ^1H (D₂O) δ (ppm): 0,87 (t, 3H, H-10) ; 1,31 (m, 6H, H-7, H-8, H-9) ; 1,65 (qu, 2H, H-6) ; 2,49-2,56 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,12 (t, 2H, H-5).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 16,15 (C-10) ; 24,73 (C-9) ; 27,62 (C-7) ; 30,56 (C-6) ; 33,52 (C-2, C-8) ; 34,86 (C-3) ; 68,54 (C-5) ; 179,16 (C-4) ; 183,88 (C-1).

Pureté : 99,3% et 0,7% de 1-hexanol.

$\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$ (63)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm): 0,87 (t, 3H, H-12) ; 1,30 (m, 10H, H-7, H-8, H-9, H-10, H-11) ; 1,64 (qu, 2H, H-6) ; 2,49-2,55 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,11 (t, 2H, H-5).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 16,29 (C-12) ; 24,96 (C-11) ; 28,06 (C-7) ; 30,70 (C-6) ; 31,33 (C-8, C-9) ; 33,51 (C-2) ; 34,05 (C-10) ; 34,87 (C-3) ; 68,50 (C-5) ; 179,10 (C-4) ; 183,82 (C-1).

Pureté : 99,0% et 1,0% de 1-octanol.

Analyse élémentaire ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Na}$) :

Calc. C = 57,14% ; H = 8,33% ; Na = 9,12%

Tr. C = 54,84% ; H = 8,41% ; Na = 8,80%

Quant au $(\text{C}_2\text{C}_6)\text{C}_4\text{Na}$, l'attribution des protons et des carbones a été réalisée d'après la formule ci-dessous.

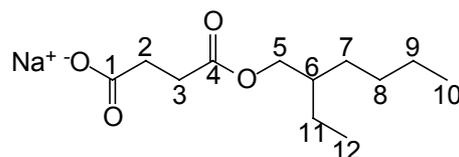


Schéma 7 : Structure développée du succinate de mono-2-éthylhexyle de sodium.

$(\text{C}_2\text{C}_6)\text{C}_4\text{Na}$ (64)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm): 0,87 (t, 6H, H-10, H-12) ; 1,26-1,39 (m, 8H, H-7, H-8, H-9, H-11) ; 1,63 (m, 1H, H-6) ; 2,46-2,59 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,04-4,06 (d, 2H, H-5).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 13,10 (C-12) ; 16,24 (C-10) ; 25,22 (C-9) ; 26,03 (C-11) ; 31,11 (C-7) ; 32,51 (C-8) ; 33,56 (C-2) ; 34,85 (C-3) ; 40,94 (C-6) ; 70,53 (C-5) ; 179,16 (C-4) ; 183,62 (C-1).

Pureté : 100%.

$\text{C}_{10}\text{C}_4\text{Na}$ (65)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm): 0,88 (t, 3H, H-14) ; 1,30 (m, 14H, H-7, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12, H-13) ; 1,64 (qu, 2H, H-6) ; 2,47-2,53 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,08 (t, 2H, H-5).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 16,60 (C-14) ; 25,41 (C-13) ; 28,65 (C-7) ; 31,19 (C-6) ; 32,17 (C-8, C-11) ; 32,42-32,45 (C-9, C-10) ; 33,40 (C-2) ; 34,72 (C-12) ; 34,85 (C-3) ; 67,98 (C-5) ; 178,44 (C-4) ; 183,30 (C-1).

Pureté : 97,4% et 2,6% de 1-décanol.

C₁₂C₄Na (66)

RMN ¹H (D₂O) δ (ppm): 0,88 (t, 3H, H-16) ; 1,30 (m, 18H, H-7, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12, H-13, H-14, H-15) ; 1,64 (qu, 2H, H-6) ; 2,47-2,52 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,07 (t, 2H, H-5).

RMN ¹³C (D₂O) δ (ppm): 16,65 (C-16) ; 25,50 (C-15) ; 28,80 (C-7) ; 31,30 (C-6) ; 32,39 (C-8, C-13) ; 32,66 (C-9, C-12) ; 32,73 (C-10, C-11) ; 32,78 (C-2) ; 33,37 (C-14) ; 34,86 (C-3) ; 67,91 (C-5) ; 178,32 (C-4) ; 183,23 (C-1).

Pureté : 99,1% et 0,9% de 1-dodécanol.

C₁₄C₄H (67)

RMN ¹H (CD₃OD) δ (ppm): 0,89 (t, 3H, H-18) ; 1,28 (m, 22H, H-7, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17) ; 1,62 (qu, 2H, H-6) ; 2,49-2,68 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,07 (t, 2H, H-5).

RMN ¹³C (CD₃OD) δ (ppm): 14,45 (C-18) ; 23,73 (C-17) ; 27,02 (C-7) ; 29,74 (C-6) ; 29,81 (C-8, C-15) ; 30,13 (C-9, C-14) ; 30,38 (C-10, C-13) ; 30,49 (C-11, C-12) ; 30,66 (C-2) ; 30,78 (C-16) ; 33,09 (C-3) ; 65,87 (C-5) ; 174,37 (C-4) ; 176,00 (C-1).

Pureté : 89,4% et 2,9% de 1-tétradécanol et 7,7% de succinate de sodium.

1.2) Monoesters dérivés d'acides α , ω -dicarboxyliques**1.2.1) Synthèse**

Deux modes opératoires ont été utilisés : l'un pour les C₃C₉H, C₄C₉H, C₆C₉H, C₄C₁₂H et l'autre pour les C₁C₉H, C₉C₉H et C₁₂C₉H.

Protocole pour les C₃C₉H, C₄C₉H, C₆C₉H et C₄C₁₂H :

1^{ère} étape : Synthèse des monoesters acides

Vingt mmol d'acide dicarboxylique et 20 g de résine échangeuse d'ions sont introduits dans un mélange octane-ester (formiates de propyle ou de butyle, ou acétate d'hexyle) à 70°C. Le tableau 9 donne l'ensemble des détails concernant ces différentes synthèses.

R ₁	Ester			V _{octane} (mL)	Temps (h)	Rendement brut en C _m C ₉ H (%)	Rendement en C _m C ₉ Na purifié	
	R ₂	R ₃	V _{ester} (mL)				(%)	m (g)
(CH ₂) ₇	H	Pr	25	25	4	76	27	1,4
(CH ₂) ₇	H	Bu	25	25	5	95	44	2,3
(CH ₂) ₇	Me	He	50	25	25	70	19	1,1
(CH ₂) ₁₀	H	Bu	5	45	12	92	35	2,2

Tableau 9 : Monoestérification de diacides HO₂C-R₁-CO₂H avec des esters R₂-CO₂-R₃ catalysée par une résine échangeuse d'ions.

2^{ème} étape : Synthèse du sel de sodium de monoester

Lorsque le taux de monoester mesuré par CPG reste constant, la résine est filtrée et les solvants sont éliminés. Le résidu est alors mélangé à 50 mL de méthanol contenant un équivalent de méthanolate de sodium afin de préparer le monoester de sodium correspondant.

Analyse du milieu réactionnel :

Des échantillons du surnageant (100 μ L) sont périodiquement prélevés et dilués dans l'éther pour atteindre une concentration maximale en monoester acide égale à 0,025 mol/L.

Protocole pour les C_1C_9H , C_9C_9H et $C_{12}C_9H$:1^{ère} étape : Synthèse des monoesters acides

100 mmol d'acide azélaïque sont dissoutes en présence d'un équivalent d'alcool dans 250 mL de toluène contenant 0,1% massique d'acide para-toluène sulfonique par rapport à l'alcool à 100°C pendant un temps donné (tableau 10).

Monoester acide	Temps (h)	Rendement brut en C_mC_9H (%)	Rendement en C_mC_9Na purifié	
			(%)	m (g)
C_1C_9H	30	43	28	6,3
C_9C_9H	32	42	35	11,8
$C_{12}C_9H$	52	43	35	13,2

Tableau 10 : Conditions expérimentales pour la synthèse de monoesters de sodium dérivés d'acides dicarboxyliques.

2^{ème} étape : Synthèse du sel de sodium de monoester

En fin de réaction, le toluène est éliminé et le résidu est mélangé à 50 mL de méthanol contenant un équivalent de méthanolate de sodium pour former le sel.

Purification des azélates de monoalkyle de sodium :

Les 2 modes opératoires aboutissent à la formation de monoesters de sodium dans le méthanol. Les monoesters de sodium précipitent après un ajout d'acétone puis sont filtrés sur fritté et lavés à l'acétone. Ils sont ensuite recristallisés à chaud dans un mélange éthanol/acétone excepté le $C_{12}C_9Na$ recristallisé dans l'eau, le choix des solvants étant basé sur la solubilité des réactifs et des produits dans différents solvants (tableau 11). Le précipité subsistant à chaud est filtré sur papier et éliminé. La solution est ensuite laissée à température

ambiante jusqu'à l'apparition d'un précipité. Ce dernier est filtré sur fritté puis lavé à plusieurs reprises à l'acétone avant d'être séché à l'évaporateur rotatif.

Solvants	Méthanol	Ethanol	Acétone	Eau
Produits				
Acide dicarboxylique	+++	+++	+++	--
Dicarboxylate de sodium	+++	-	--	+++
Octane	--	+++	+++	--
Ester	+++	+++	+++	--
Acide acétique	+++	+++	+++	+++
Acide formique	+++	+++	+++	+++
Monoester acide	+	+	++	+
Sel de sodium du monoester	+	+/-	---	+
Diester	++	++	+++	--

Tableau 11 : Solubilité des réactifs et des produits entrant dans la synthèse des azélates de monoalkyle de sodium.

1.2.2) Caractérisation

L'attribution des protons et des carbones a été faite de manière identique aux succinates d'alkyle de sodium et d'après la formule ci-dessous.

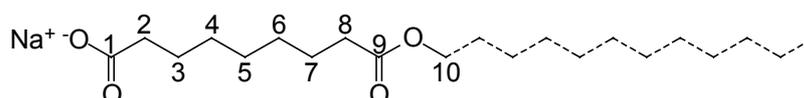


Schéma 8 : Structure développée des azélates de monoalkyle de sodium.

C_1C_9Na (68)

RMN 1H (D_2O) δ (ppm): 1,31 (m, 6H, H-4, H-5, H-6) ; 1,57 (qu, 4H, H-3, H-7) ; 2,17 (t, 2H, H-2) ; 2,40 (t, 2H, H-8) ; 3,70 (s, 3H, H-10).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 27,12 (C-7) ; 28,64 (C-3) ; 31,21 (C-4, C-6) ; 31,51 (C-5) ; 36,57 (C-2) ; 40,46 (C-8) ; 54,91 (C-10) ; 180,79 (C-9) ; 187,17 (C-1).

Pureté : 98,4% et 1,6% d'azélate de sodium.

C_3C_9Na (69)

RMN 1H (D_2O) δ (ppm): 0,93 (t, 3H, H-12) ; 1,31 (m, 6H, H-4, H-5, H-6) ; 1,54-1,67 (m, 6H, H-3, H-7, H-11) ; 2,17 (t, 2H, H-2) ; 2,39 (t, 2H, H-8) ; 4,07 (t, 2H, H-10).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 12,48 (C-12) ; 24,22 (C-11) ; 27,25 (C-7) ; 28,65 (C-3) ; 30,94 (C-4, C-6) ; 31,35 (C-5) ; 36,90 (C-2) ; 40,46 (C-8) ; 69,93 (C-10) ; 180,55 (C-9) ; 187,08 (C-1).

Pureté 100%.

Analyse élémentaire ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Na}$) :

Calc. C = 57,14% ; H = 8,33% ; Na = 9,12%

Tr. C = 55,53% ; H = 8,27% ; Na = 9,10%

$\text{C}_4\text{C}_9\text{Na}$ (70)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm): 0,91 (t, 3H, H-13) ; 1,31 (m, 8H, H-4, H-5, H-6, H-12) ; 1,47-1,70 (m, 6H, H-3, H-7, H-11) ; 2,17 (t, 2H, H-2) ; 2,38 (t, 2H, H-8) ; 4,13 (t, 2H, H-10).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 15,77 (C-13) ; 21,38 (C-12) ; 27,26 (C-7) ; 28,64 (C-3) ; 30,94 (C-4, C-6) ; 31,37 (C-5) ; 32,77 (C-11) ; 36,92 (C-2) ; 40,44 (C-8) ; 68,13 (C-10) ; 180,51 (C-9) ; 187,00 (C-1).

Pureté : 100%.

$\text{C}_6\text{C}_9\text{Na}$ (71)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm): 0,88 (t, 3H, H-15) ; 1,31 (m, 12H, H-4, H-5, H-6, H-12, H-13, H-14) ; 1,55-1,65 (m, 6H, H-3, H-7, H-11) ; 2,17 (t, 2H, H-2) ; 2,37 (t, 2H, H-8) ; 4,11 (t, 2H, H-10).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 16,43 (C-15) ; 25,12 (C-14) ; 27,54 (C-7) ; 28,19 (C-3) ; 28,81 (C-12) ; 31,06 (C-4, C-6) ; 31,44 (C-5) ; 31,76 (C-11) ; 34,03 (C-13) ; 36,98 (C-2) ; 40,51 (C-8) ; 67,70 (C-10) ; 178,85 (C-9) ; 186,36 (C-1).

Pureté : 96,9% et 3,1% d'azélate de sodium.

$\text{C}_9\text{C}_9\text{Na}$ (72)

RMN ^1H (D_2O) δ (ppm): 0,90 (t, 3H, H-18) ; 1,31 (m, 18H, H-4, H-5, H-6, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17) ; 1,58 (m, 6H, H-3, H-7, H-11) ; 2,15 (t, 2H, H-2) ; 2,31 (t, 2H, H-8) ; 4,05 (t, 2H, H-10).

RMN ^{13}C (D_2O) δ (ppm): 16,66 (C-18) ; 25,46 (C-17) ; 27,67 (C-7) ; 28,75 (C-3) ; 31,20 (C-12) ; 31,39 (C-4, C-6) ; 31,51 (C-5) ; 31,72 (C-11) ; 31,97-32,44 (C-13 à C-15) ; 34,76 (C-16) ; 36,98 (C-2) ; 40,53 (C-8) ; 67,37 (C-10) ; 177,98 (C-9) ; 186,01 (C-1).

Pureté : 94% et 6% d'azélate de sodium.

$\text{C}_{12}\text{C}_9\text{Na}$ (73)

RMN ^1H (DMSO en milieu acide) δ (ppm): 0,85 (t, 3H, H-21) ; 1,24 (m, 24H, H-4, H-5, H-6, H-12 à H-20) ; 1,50 (m, 6H, H-3, H-7, H-11) ; 2,18 (t, 2H, H-2) ; 2,22 (t, 2H, H-8) ; 3,98 (t, 2H, H-10).

RMN ^{13}C (DMSO en milieu acide) δ (ppm): 13,85 (C-21) ; 22,04 (C-7) ; 24,35 (C-20) ; 24,41 (C-12) ; 25,31 (C-3) ; 28,06 (C-11) ; 28,25-28,96 (C-4 à C-6 et C-13 à C-18) ; 31,25 (C-2) ; 33,48 (C-19) ; 33,54 (C-8) ; 63,55 (C-10) ; 172,84 (C-9) ; 174,38 (C-1).

Pureté : 94,1% et 5,9% d'azélate de sodium.

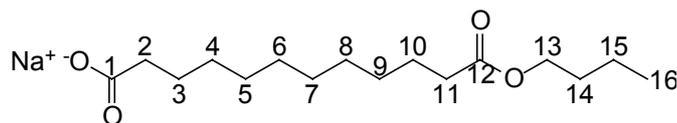


Schéma 9 : Structure développée du dodécanedioate de monobutyle de sodium.

C₄C₁₂Na (74)

RMN ¹H (D₂O) δ (ppm): 0,93 (t, 3H, H-16) ; 1,30 (m, 14H, H-4 à H-9, H-15) ; 1,58-1,61 (m, 6H, H-3, H-10, H-14) ; 2,16 (t, 2H, H-2) ; 2,32 (t, 2H, H-11) ; 4,08 (t, 2H, H-13).

RMN ¹³C (D₂O) δ (ppm): 16,13 (C-16) ; 21,75 (C-15) ; 27,65 (C-10) ; 29,02 (C-3) ; 31,68 (C-14) ; 31,83 (C-9) ; 32,02-33,25 (C-4 à C-8) ; 37,00 (C-2) ; 40,63 (C-11) ; 67,32 (C-13) ; 178,10 (C-12) ; 186,29 (C-1).

Pureté : 90,8% et 4,8% de dodécanedioate de monométhyle de sodium et 4,4% de dodécanedioate de monoéthyle de sodium.

1.3) Monoesters à base d'alcools odoriférants

1.3.1) Synthèse

Le succinate de monocitronyle de sodium (CitroC₄Na) a été synthétisé dans des conditions identiques à celles utilisées pour le C₁₂C₄Na.

Quant à l'azélate de monocitronyle de sodium (CitroC₉Na) et à l'azélate de monomenthyle de sodium (MenthC₉Na), ils ont été préparés d'après le second protocole utilisé pour les monoesters dérivés de diacides. Les durées des réactions ainsi que les rendements bruts et les rendements en produits purifiés sont donnés dans le tableau 12.

Monoester	Temps (j)	Rendement brut en monoester (%)	Rendement en monoester purifié	
			(%)	m (g)
CitroC₄Na	1 + 1	41	8,7	4,8
CitroC₉H* ou Na**	2,5	44*	22**	7,7
MenthC₉H* ou Na**	11	24*	15**	5,2

Tableau 12 : Conditions expérimentales pour la synthèse de monoesters de sodium dérivés d'alcools odoriférants.

Ces sels de monoesters ont également été purifiés par recristallisation à chaud dans un mélange éthanol/acétone étant données les solubilités des différents composés mis en jeu dans ces synthèses (tableaux 8 et 11).

1.3.2) Caractérisation

L'attribution des protons et des carbones pour ces 3 composés a été faite d'après les formules développées qui précèdent les descriptions des spectres RMN.

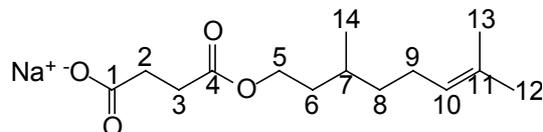


Schéma 10 : Structure développée du succinate de monocitronyle de sodium.

CitroC₄Na (75)

RMN ¹H (D₂O) δ (ppm): 0,90 (d, 3H, H-14) ; 1,15-1,31 (m, 3H, H-7, H-8) ; 1,58-1,65 (m, 8H, H-6, H-12, H-13) ; 1,97 (m, 2H, H-9) ; 2,47-2,55 (m, 4H, H-2, H-3) ; 4,10 (t, 2H, H-5) ; 5,09 (t, 1H, H-10).

RMN ¹³C (D₂O) δ (ppm): 19,94 (C-14) ; 21,67 (C-12, C-13) ; 28,00 (C-9) ; 32,10 (C-7) ; 33,38 (C-2) ; 34,66 (C-3) ; 37,78 (C-6) ; 39,68 (C-8) ; 66,19 (C-5) ; 127,55 (C-10) ; 133,63 (C-11) ; 178,18 (C-4) ; 182,96 (C-1).

Pureté : 96,2% et 3,8% d'azélate de sodium.

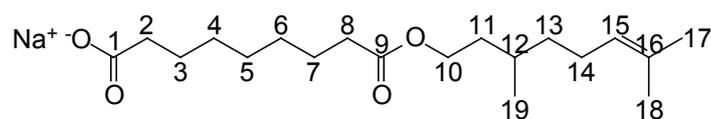


Schéma 11 : Structure développée de l'azélate de monocitronyle de sodium.

CitroC₉Na (76)

RMN ¹H (D₂O) δ (ppm): 0,95 (d, 3H, H-19) ; 1,31 (m, 9H, H-4, H-5, H-6, H-12, H-13) ; 1,58-1,65 (m, 12H, H-3, H-7, H-11, H-17, H-18) ; 1,98 (m, 2H, H-14) ; 2,16 (t, 2H, H-2) ; 2,29 (t, 2H, H-8) ; 4,09 (t, 2H, H-10) ; 5,12 (t, 1H, H-15).

RMN ¹³C (D₂O) δ (ppm): 20,11 (C-19) ; 21,91 (C-18, C-17) ; 27,64 (C-7) ; 28,20 (C-3) ; 28,84 (C-14) ; 31,62-31,71 (C-4, C-6) ; 31,97 (C-5) ; 32,21 (C-12) ; 36,96 (C-2) ; 38,11 (C-8) ; 39,82 (C-11) ; 40,41 (C-13) ; 65,56 (C-10) ; 127,50 (C-15) ; 133,45 (C-16) ; 177,69 (C-9) ; 185,77 (C-1).

Pureté : 99,1% et 0,9% d'azélate de sodium.

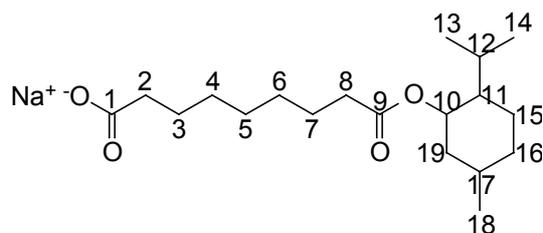


Schéma 12 : Structure développée de l'azélate de monomenthyle de sodium.

MenC₉Na (77)

RMN ¹H (D₂O) δ (ppm): 0,78 (d, 3H, H-18) ; 0,89 (d, 6H, H-13, H-14) ; 1,29 (m, 12H, H-4, H-5, H-6, H-15, H-16, H-19) ; 1,52 (qu, 4H, H-3, H-7) ; 1,93 (m, 3H, H-11, H-12, H-17) ; 2,13 (t, 2H, H-2) ; 2,28 (t, 2H, H-8) ; 4,65 (q, 1H, H-10).

RMN ¹³C (D₂O) δ (ppm): 12,55 (C-18) ; 17,12 (C-13, C-14) ; 19,83 (C-15) ; 21,50 (C-12) ; 22,58 (C-17) ; 25,15 (C-16) ; 25,38 (C-19) ; 25,70 (C-7) ; 27,67 (C-3) ; 30,84-31,09 (C-4, C-6) ; 34,15 (C-5) ; 34,24 (C-2) ; 37,27 (C-8) ; 43,54 (C-11) ; 70,57 (C-10) ; 171,17 (C-9) ; 179,79 (C-1).

Pureté : 92,4% et 6,6% d'azélate de sodium et 1,0% de menthol.

2) Carboxylates de sodium

D'autre part, nous avons préparé des savons de sodium par neutralisation de l'acide carboxylique correspondant par du méthanolate de sodium. L'acide gras (0,1 mol) est dissous dans 100 mL de méthanol à température ambiante pour les acides en C10, C12 et C14 et à reflux pour ceux comportant 16 et 18 carbones. Puis une quantité stœchiométrique de méthanolate de sodium est ajoutée à cette solution. Le carboxylate de sodium précipite et le méthanol est éliminé par évaporation. Les savons de sodium sont lavés à l'éther puis séchés. Les rendements en produits purifiés sont donnés dans le tableau 13.

Savons de sodium	Rendement en savon de sodium purifié	
	(%)	m (g)
Caproate de sodium	95	18,4
Laurate de sodium	96	21,3
Myristate de sodium	93	23,3
Palmitate de sodium	94	26,1
Stéarate de sodium	95	29,1

Tableau 13 : Rendements en savons de sodium purifiés.

Chapitre II :
Propriétés en milieu aqueux des carboxylates de sodium
des monoesters des acides α , ω -dicarboxyliques



Lavage et versement dans les mises

La pâte est liquide, fluide et sans aucune trace de soude. La pâte est ensuite versée, encore chaude (entre 50 et 70°C), dans "les mises", bacs en ciment rectangulaires à même le sol [34].

1) Propriétés physico-chimiques et « bionotox » des monoesters amphiphiles

La température de Krafft, la Concentration Micellaire Critique (CMC) et le comportement de phases binaire en fonction de la température, ainsi que la biodégradabilité et la cytotoxicité sont des paramètres fondamentaux pour l'utilisation industrielle d'un surfactif ionique. Ce sont des valeurs « seuil » essentielles sur le plan physico-chimique car elles conditionnent en grande partie les propriétés d'usage du surfactif.

En effet, en dessous de la température de Krafft, le surfactif est insoluble dans l'eau et ne présente donc aucune propriété surfactive. De même dans la plupart des cas pratiques, le surfactif ne pourra jouer son rôle (solubilisant, détergent, moussant, émulsifiant, gélifiant...) que si sa concentration dépasse la concentration micellaire critique. Enfin la biodégradabilité et la cytotoxicité d'un surfactif représentent des facteurs susceptibles d'empêcher sa commercialisation si ces propriétés ne respectent pas les normes en vigueur.

Nous avons donc déterminé ces grandeurs pour les différents monoesters amphiphiles synthétisés en comparant les valeurs obtenues avec celles des savons (n-alkylcarboxylates de sodium) comportant un même nombre de carbones. Ces comparaisons nous permettront de discuter l'influence de la présence et de la position d'une fonction ester dans la chaîne hydrophobe d'un surfactif.

1.1) Température de Krafft

Le terme « température de Krafft » est apparu en 1935 dans une publication de Lawrence qui l'interprétait comme le passage d'une suspension micro-cristalline à une solution colloïdale micellaire [173]. Usuellement la température de Krafft correspond à la température au-dessus de laquelle une suspension aqueuse contenant 1% de surfactif ionique devient limpide. Cette définition simple et pratique expérimentalement ne correspond pas à une valeur bien définie du diagramme de phases binaire surfactif/eau/température représenté schématiquement dans la figure 10.

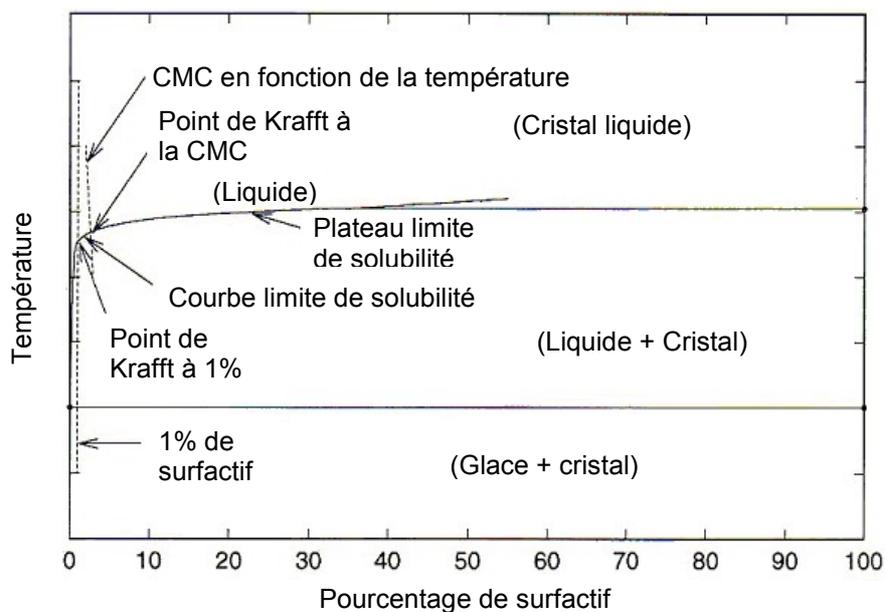


Figure 10 : Evolution de la solubilité d'un surfactif ionique en fonction de la température. Le point de Krafft à la CMC est le point d'intersection des courbes représentant la CMC et la solubilité en fonction de la température. Le point de Krafft à 1% est la température de Krafft déterminée pour 1% massique de surfactif [174].

La solubilité des surfactifs ioniques dans l'eau est influencée par la température et notamment à la température de Krafft. Il s'agit de la température à laquelle le solide cristallin hydraté fond et forme des micelles en solution entraînant une rapide augmentation de la solubilité. En dessous de cette température, le surfactif est en solution sous forme de monomères en équilibre avec le solide. Le caractère empirique de la définition classique de la température de Krafft a conduit à redéfinir celle-ci de façon plus rigoureuse comme étant la température à laquelle la solubilité du surfactif devient égale à sa CMC [173-175]. Malgré son intérêt théorique et pratique, cette méthode de détermination de la température de Krafft est rarement utilisée par les spécialistes des surfactifs en raison de la lourdeur et de la difficulté des expériences nécessaires.

Avant de déterminer les températures de Krafft des monoesters de sodium, nous allons essayer de comprendre comment celles-ci devraient évoluer par rapport à celles des carboxylates de sodium. L'introduction d'une fonction ester peut être comparée à celle d'une double liaison puisque les deux introduisent une courbure dans la molécule. Dans le cas de l'acide stéarique, l'ajout d'une double liaison (cis) sur le 9^{ème} carbone induit une diminution de la température de Krafft d'environ 45°C [174, 176]. La présence d'une liaison éthylénique impose une structure conformationnelle particulière où 4 des carbones de la chaîne du surfactif (les 2 carbones éthyléniques et les 2 carbones qui leur sont liées) se situent dans un

même plan. Toutes ces modifications structurales défavorisent les interactions inter-chaînes par rapport aux chaînes alkyles linéaires saturées et diminuent la température de fusion des chaînes ce qui engendre une diminution de la température de Krafft.

Les températures de Krafft des monoesters de sodium ont été déterminées visuellement à une concentration en surfactif au moins égale à 5 fois leur CMC ce qui correspond à une concentration massique comprise entre 1 et 26%. Ces dernières ont été comparées à celles des savons comportant un nombre identique de carbones et reportées dans le tableau 14.

Nombre de carbones		8	10	12	13	14	15	16	18	21
T_{Krafft} (°C)	$C_{m-1}\text{COONa}$	17,1	31,4	28,1	41,2	43,9	57,4	61,3	75,5	
	$C_m\text{C}_4\text{Na}$	< 10	< 10	< 10	-	< 10	-	< 10	37	-
	$C_m\text{C}_9\text{Na}$	-	< 10	< 10	<10	-	< 10	-	< 10	46

Tableau 14 : Température de Krafft des n-alkylcarboxylates de sodium [125, 176] et des monoesters de sodium en fonction de leur longueur carbonée.

L'observation du tableau 14 montre que la température de Krafft des savons augmente avec leur longueur carbonée car celle-ci entraîne une augmentation du caractère hydrophobe du surfactif. D'autre part, la température de Krafft des monoesters est largement inférieure à celle des savons comportant un même nombre de carbones. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas des alkylsulfonates et des propionates d'alkyle sulfonates de sodium (figure 11).

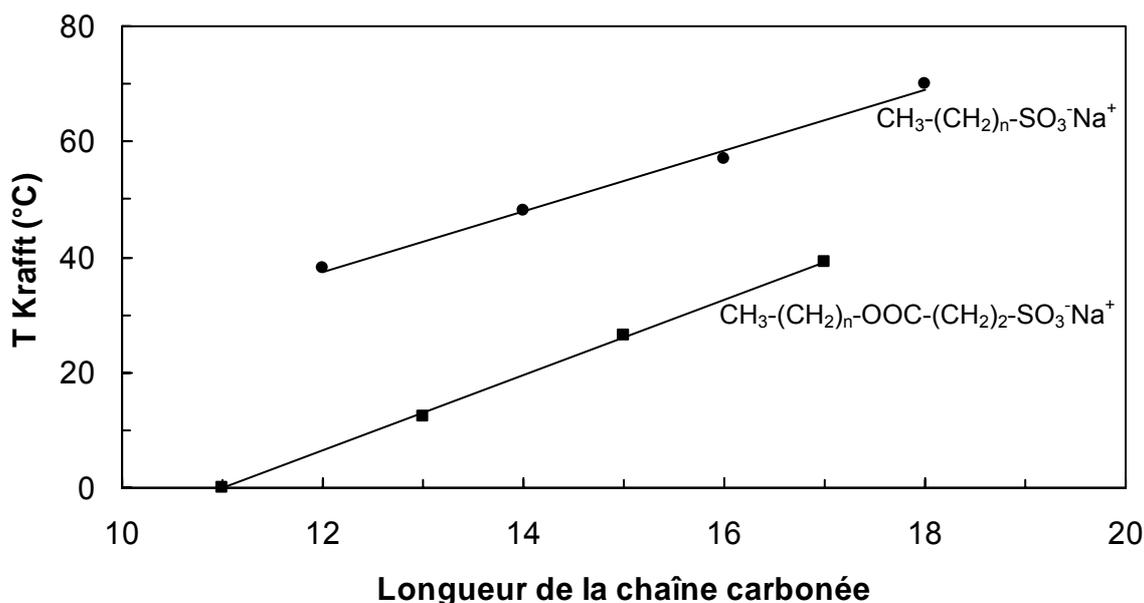


Figure 11 : Evolution de la température de Krafft d'alkylsulfonates de sodium [178] (●) et de propionates d'alkyle sulfonates de sodium [177-179] (■) en fonction du nombre total de carbones présents dans la molécule.

Les températures de Krafft de chaque série de surfactifs peuvent être modélisées par 2 droites quasiment parallèles. Le remplacement d'un motif $-\text{CH}_2-$ par un groupe ester $-\text{COO}-$ au cœur de la chaîne lipophile diminue la température de Krafft d'environ 30°C . Le surfactif se comporte comme si les groupes méthylènes situés entre la fonction ester et la tête hydrophile étaient absents [174]. Pour interpréter cette diminution importante de la température de Krafft des surfactifs par l'introduction d'une fonction ester dans la chaîne lipophile, il faut expliciter à l'échelle moléculaire les phénomènes intervenant dans la transformation d'un cristal hydraté de surfactif en micelles (schéma 13).

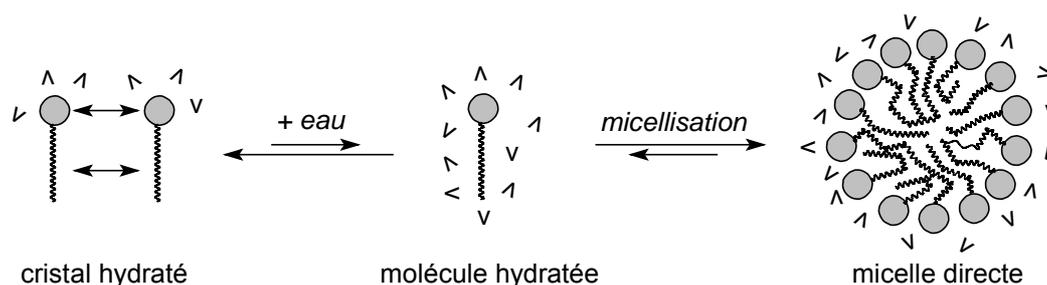


Schéma 13 : Phénomènes moléculaires intervenant à la température de Krafft (v symbolise une molécule d'eau).

La première étape correspond à la rupture des liaisons intermoléculaires unissant les molécules de surfactifs dans le cristal hydraté pour donner une molécule isolée solvatée par l'eau. Ces liaisons sont de deux types : d'une part, celles qui relient les têtes hydrophiles et, d'autre part, les liaisons de Van der Waals inter-chaînes dont l'intensité devrait peu varier en fonction de la nature de la tête polaire. Dans une seconde étape, les surfactifs se rassemblent sous forme de micelles, au-delà de la CMC pour remplacer des contacts chaîne-eau par des contacts chaîne-chaîne énergiquement plus favorables.

La première transformation s'effectuera d'autant plus facilement que :

- ✓ les interactions entre têtes hydrophiles seront plus faibles
- ✓ l'énergie de solvation de la tête hydrophile sera élevée
- ✓ les liaisons de Van der Waals entre les chaînes hydrophobes seront plus faibles.

Les deux premiers facteurs permettent d'expliquer pourquoi les savons de potassium présentent des températures de Krafft inférieures d'environ 33°C à celles des savons de sodium moins hydrophiles [125, 176, 180].

Le troisième paramètre conduit à penser qu'il devrait y avoir une forte corrélation entre la température de Krafft d'une famille donnée de surfactifs et le point de fusion (P.F.) des

hydrocarbures obtenus en remplaçant les têtes polaires par un autre groupe fonctionnel ou, plus simplement, par un atome d'hydrogène. Dans le cas des n-alkylcarboxylates (RCOONa) qui nous intéressent plus particulièrement, cette relation $T_{Krafft}/P.F.$ devrait également être observée avec d'autres dérivés tels que les n-alcanes (RCH₃), les esters méthyliques (R-COOCH₃) ou même les triglycérides correspondants. En rassemblant les données de la littérature (tableau 15), nous avons effectivement pu mettre en évidence une telle corrélation sous forme de deux figures. La première (figure 12) montre l'évolution de la température de Krafft des savons de sodium en fonction de leur nombre total de carbones et des points de fusion de différents dérivés (alcanes, acides, esters méthyliques) comportant un même nombre de carbones. Les points de fusion des triglycérides, quasiment identiques à ceux des acides carboxyliques correspondants, n'y ont pas été reportés dans un souci de clarté.

Nombre de carbones	P.F. acide (°C)	P.F. alcane (°C)	P.F. ester méthylique (°C)	P.F. triglycéride (°C)
5	-34	-129,7	-85,8	
6	-3	-95,3		-25
7	-7,5	-90,6	-71	
8	16,3	-56,8	-56	8,2
9	12,3	-53,5	-40	
10	31,9	-29,7		31,5
11	28,6	-25,6	-18	30,5
12	43,2	-9,6		46,5
13	44,5	-5,3	5,2	44,0
14	53,9	5,8	6,5	57,0
15	52,3	9,9	19	54,0
16	61,8	18,1	18,5	66,4
17	61,3	22	30	64,0
18	68,8	28,2	30	73,1
19	69,4	32,1	39,1	
20	75,4	36,8		78,0
21		40,5	54,5	
22	81	44,4		82,5
23		47,6	54	
24	84,2	54		

Tableau 15 : Points de fusion des acides gras, des alcanes et des esters méthyliques en fonction de leur nombre total de carbones [181] et points de fusion des triglycérides en fonction du nombre de carbones de l'acide dont ils dérivent [182].

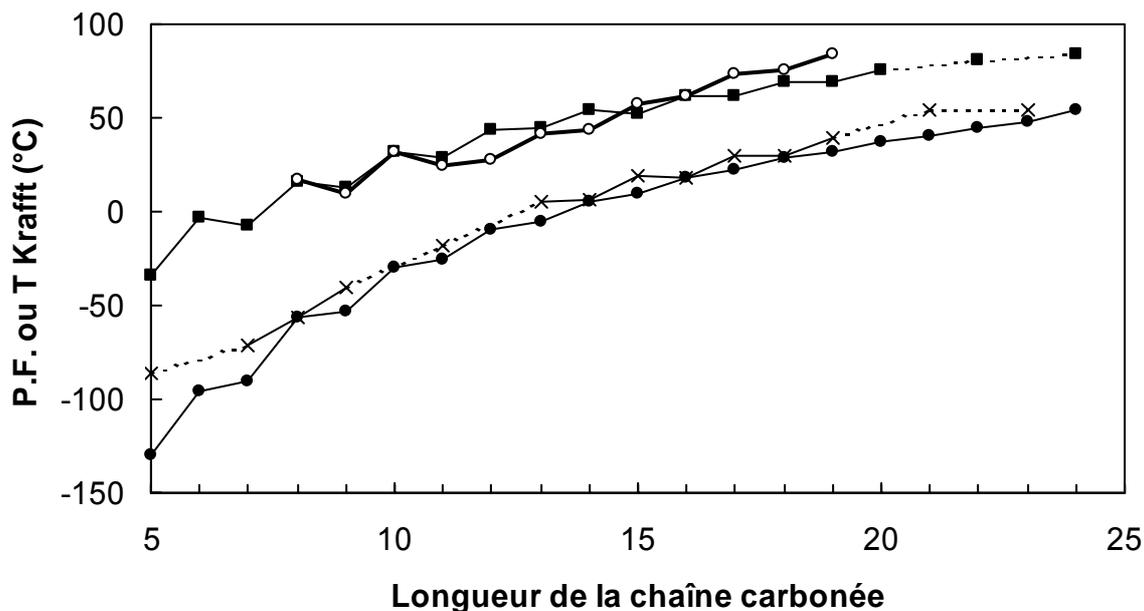


Figure 12 : Evolution du point de fusion d'alcanes (●), d'acides carboxyliques (■), d'esters méthyliques (x) et de la température de Krafft des carboxylates de sodium (○) en fonction de leur nombre total de carbones.

Les points de fusion des acides carboxyliques à chaîne linéaire augmentent alternativement avec leur longueur carbonée et tendent à se rapprocher de ceux des alcanes et des esters méthyliques correspondants tout en restant nettement supérieurs. Les points de fusion des acides comportant un nombre impair de carbones sont plus faibles que ceux des acides adjacents comportant un nombre pair de carbones. La figure 12 met également en évidence la quasi-égalité entre les températures de Krafft des carboxylates de sodium et le point de fusion des acides gras correspondants [183]. La seconde figure (figure 13) montre encore plus clairement la corrélation entre la température de Krafft des carboxylates de sodium (RCOONa), portée en ordonnée, et les points de fusion des différents dérivés homologues portés en abscisse.

Ainsi connaissant le point de fusion d'un alcane, d'un ester méthylique ou d'un acide carboxylique, il est possible d'en déduire la température de Krafft du carboxylate de sodium correspondant.

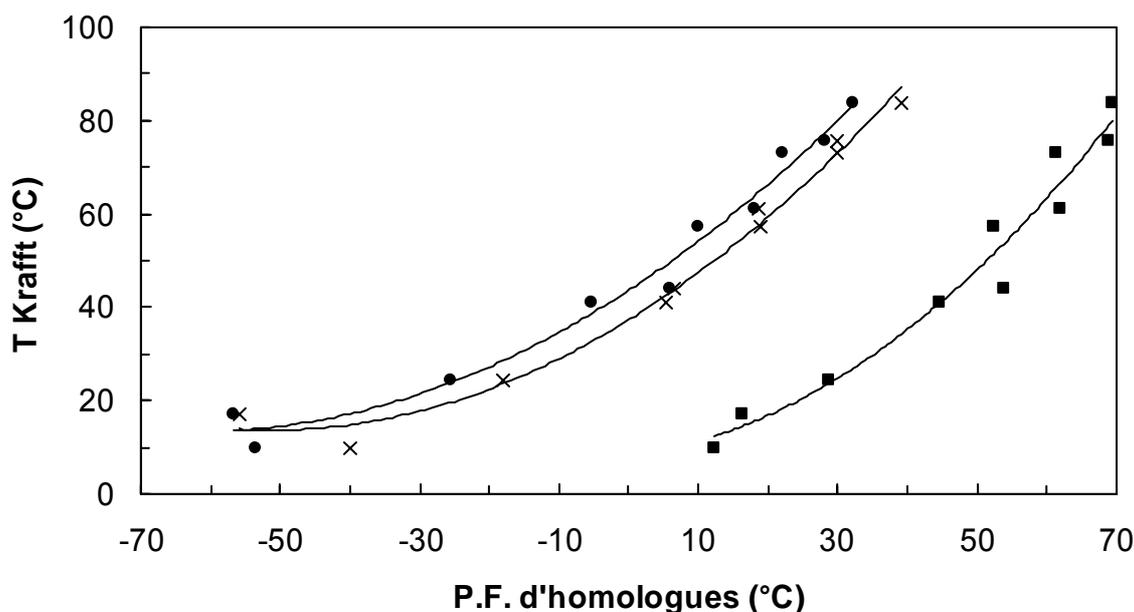


Figure 13 : Température de Krafft des carboxylates de sodium [176] en fonction des points de fusion des acides carboxyliques (■), des alcanes (●) et des esters méthyliques (X) ayant le même nombre total de carbones [181].

Nous avons poursuivi notre raisonnement en nous intéressant aux esters et aux monoesters. Les points de fusion d'esters relevés dans la littérature vont nous permettre de discuter de l'influence de la longueur carbonée et de la position de la fonction ester sur cette propriété. Puis la connaissance des points de fusion d'esters et de monoesters méthyliques acides va aboutir à l'évaluation du point de fusion d'un monoester acide quelconque et par conséquent à la température de Krafft de son sel de sodium.

La figure 14 montre que les composés pour lesquels la fonction ester est au centre de la molécule présentent des points de fusion inférieurs à ceux des esters méthyliques comportant un nombre identique de carbones (isomères).

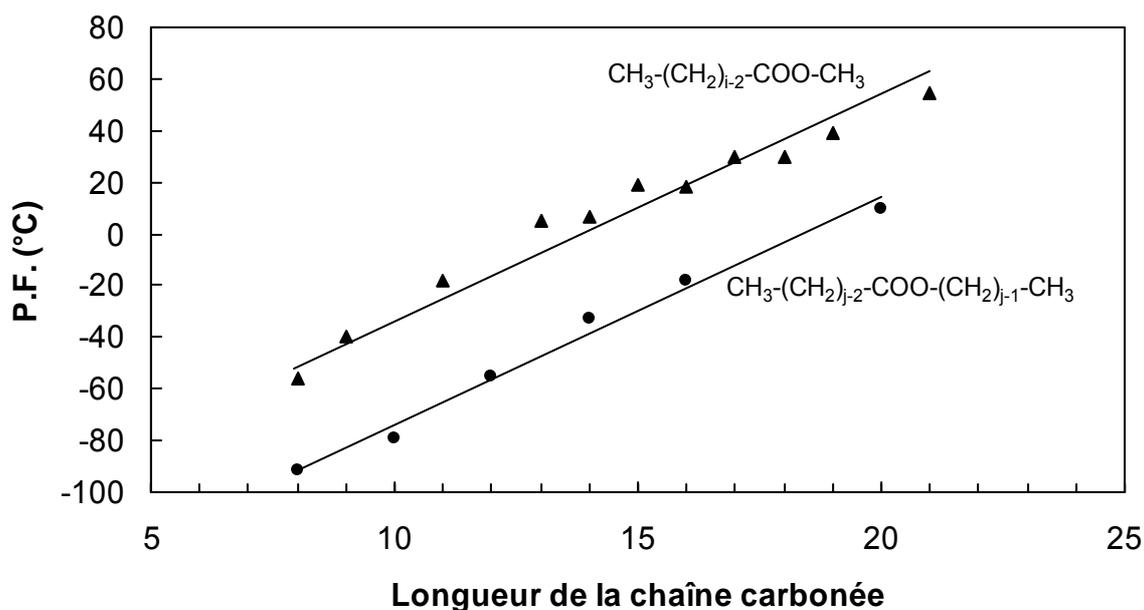


Figure 14 : Evolution du point de fusion d'esters méthyliques (▲) et d'esters comportant cette fonctionnalité au centre de la molécule (●) en fonction de leur nombre total de carbones [181].

Pour mieux mettre en évidence l'effet de la position de la fonction ester, les points de fusion d'esters comportant 14 carbones ont été reportés sur la figure 15 en fonction de la position de la fonction ester par rapport au centre de la molécule, notée n et calculée d'après l'équation 16 :

$$n = E - \frac{C}{2} \quad (16)$$

où E est le numéro du carbone portant la fonction ester et C le nombre total de carbones. Ainsi dans le cas de l'hexanoate d'octyle, nous avons $n = 6 - 7 = -1$.

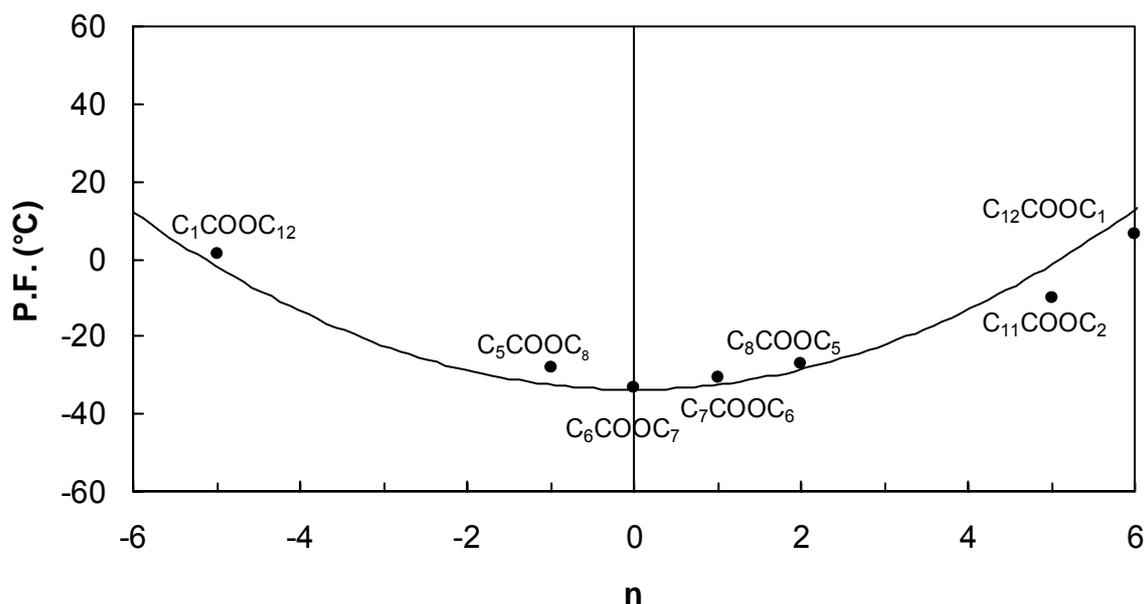


Figure 15 : Evolution du point de fusion d'esters comportant 14 carbones en fonction de la position de la fonction -COO- par rapport au centre de la molécule, notée n .

L'évolution du point de fusion de ces composés en fonction de la position de la fonction ester par rapport au centre de la molécule met en évidence l'existence d'un minimum pour $n = 0$. Une position extrême de la fonction ester (acétate de dodécyle et tridécanoate de méthyle) s'accompagne d'une augmentation de 30°C du point de fusion en comparaison avec celui de l'ester symétrique (heptanoate d'heptyle). Une corrélation a été établie entre les points de fusion des esters méthyliques (C_1C_i), calculés grâce à l'équation 17 dans laquelle C est le nombre total de carbones [184], et ceux des monoesters acides correspondants (C_1C_iH) trouvés dans la littérature (figure 16).

$$P.F._{C_1C_i} = 129,92 - \frac{1998}{C+2,99} \quad (17)$$

Les points de fusion des monoesters méthyliques pourront ainsi être déterminés par l'équation 18.

$$P.F._{C_1C_iH} = 0,92 \times P.F._{C_1C_i} + 44,77 \quad (18)$$

Or nous avons vu précédemment que le point de fusion d'un ester pour une même longueur carbonée peut varier au maximum de 30°C selon la position de la fonction ester par rapport à celui de l'ester méthylique. Nous pouvons donc déterminer grâce à l'équation 18 un intervalle de températures comprenant les points de fusion des monoesters acides de même longueur carbonée (figure 17).

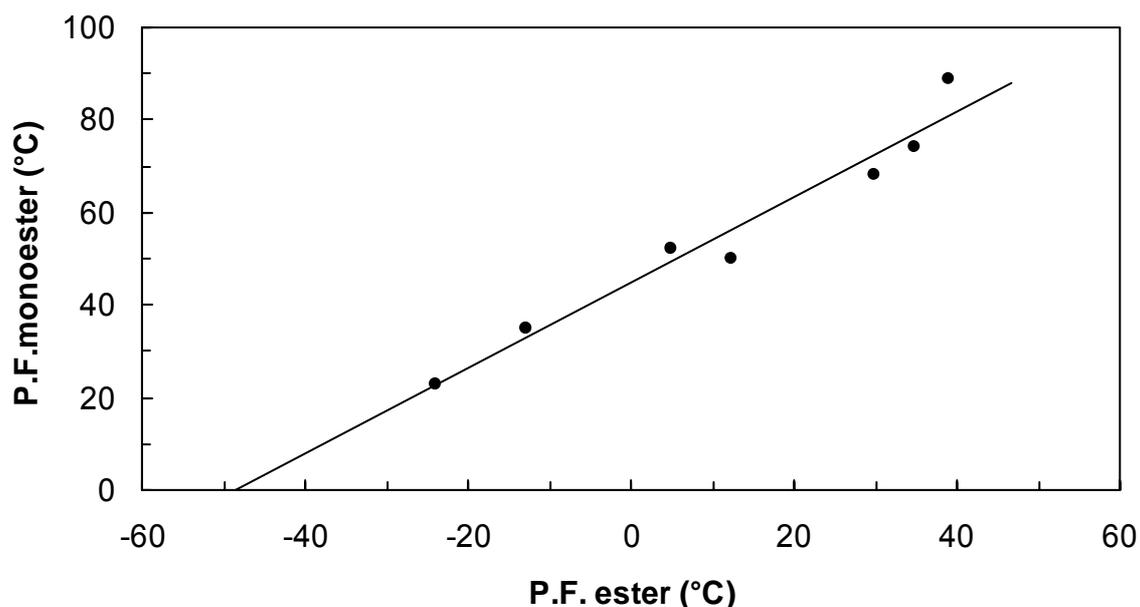


Figure 16 : Corrélation entre les points de fusion d'esters méthyliques (C_1C_i) et ceux des monoesters correspondants (C_1C_iH).

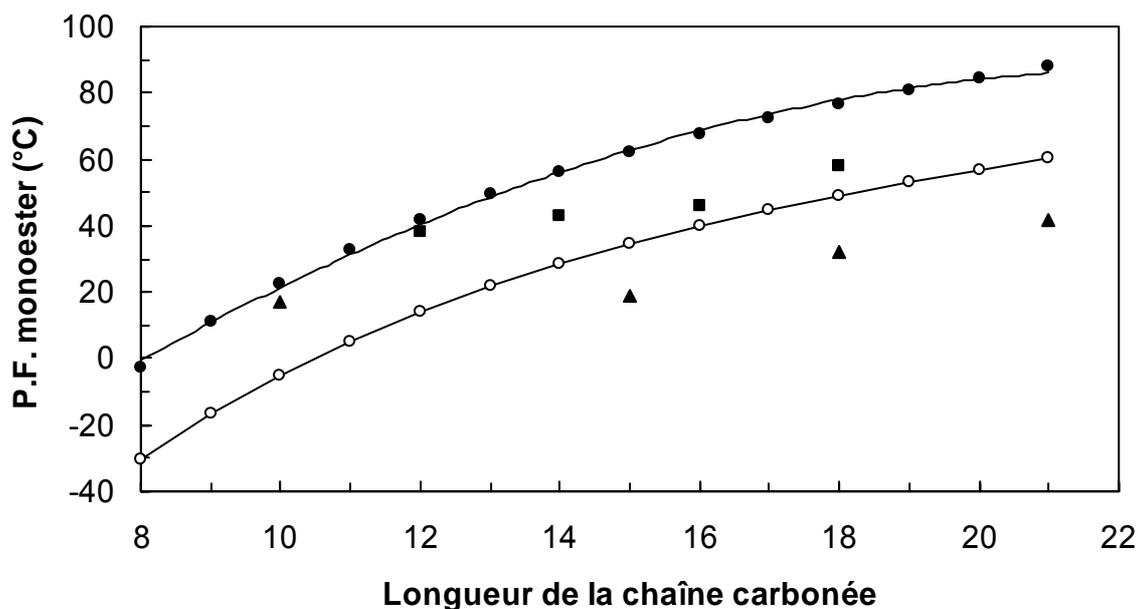


Figure 17 : Points de fusion des monoesters méthyliques (●) et des monoesters symétriques (○) calculés ainsi que ceux des succinates de monoalkyle (C_mC_4H) (■) et des azélates de monoalkyle (C_mC_9H) (▲) déterminés expérimentalement lors de notre étude.

Nous pouvons constater que les points de fusion expérimentaux des monoesters (tableau 16) sont proches ou compris dans la zone de températures précédemment évaluée. De plus, ils sont quasiment égaux à ceux de la littérature et sont pour les C_mC_4H et C_mC_9H respectivement inférieurs à ceux des acides gras d'environ 10 et 35°C comme le montre la figure 18.

Nombre de carbones		8	10	12	13	14	15	16	18	21
P.F. (°C)	$C_{m-1}COOH$ litt.	16,3	31,9	43,2	44,5	53,9	52,3	61,8	68,8	
	C_mC_4H exp.	< 10	< 10	38	-	43	-	46	58	-
	C_mC_4H litt.	8,6		37				47		
	C_mC_9H exp.	-	17	< 10	< 10	-	19	-	32	42
	C_mC_9H litt.	-	23							

Tableau 16 : Points de fusion des acides carboxyliques et des formes acides des succinates de monoalkyle (C_mC_4H) et des azélates de monoalkyle (C_mC_9H) relevés dans la littérature [181, 185-187] et déterminés lors de notre étude.

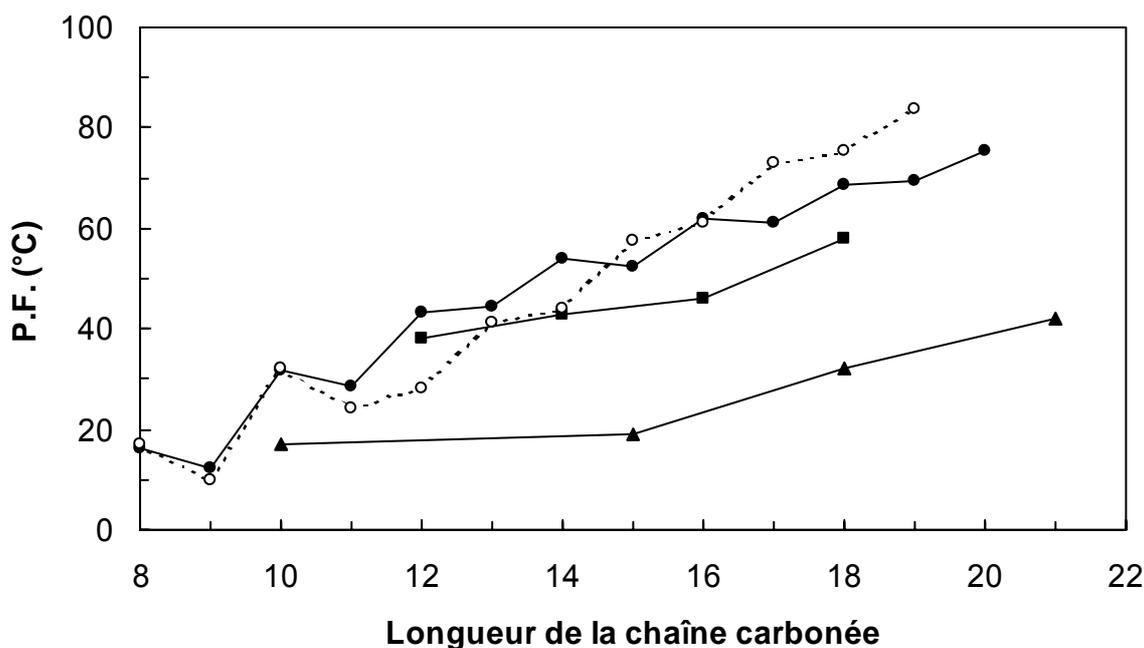


Figure 18 : Evolution du point de fusion des acides gras ($C_{m-1}COOH$) (●), des succinates de monoalkyle acides (C_mC_4H) (■) et des azélates de monoalkyle acides (C_mC_9H) (▲) ainsi que la température de Krafft des carboxylates de sodium (○) en fonction de leur longueur carbonée.

La détermination des points de fusion des monoesters acides conforte notre hypothèse sur l'évolution de la température de Krafft des monoesters en comparaison avec celle des carboxylates de sodium. La mesure précise de ces dernières a révélé que seuls le $C_{14}C_4Na$ et le $C_{12}C_9Na$ ont des températures de Krafft supérieures à la température ambiante, respectivement égales à 37 et 46°C (tableau 14). L'introduction d'une fonction ester au sein de la chaîne hydrocarbonée des carboxylates de sodium diminue donc la température de Krafft de façon similaire à celle déjà observée pour les alkylsulfonates de sodium (figure 11). La longueur carbonée minimale des azélates de monoalkyle de sodium permettant la mesure de cette température est plus importante que celle des succinates de monoalkyle de sodium ce qui signifie que les C_mC_9Na sont plus hydrophiles que les C_mC_4Na et qu'ils devraient par conséquent présenter des CMC plus élevées.

Le tableau 17 contient les points de fusion des monoesters acides comportant une ramification, une double liaison, un cycle ou dérivés du diacide en C12 ainsi que les températures de Krafft de leurs sels de sodium. Le schéma 14 présente les formules développées du dodécanedioate de monobutyle ($C_4C_{12}H$), du succinate de mono-2-éthylhexyle ($(C_2C_6)C_4H$), du succinate de monocitronyle (Citro C_4H), de l'azélate de monocitronyle (Citro C_9H) et de l'azélate de monomenthyle (Menth C_9H).

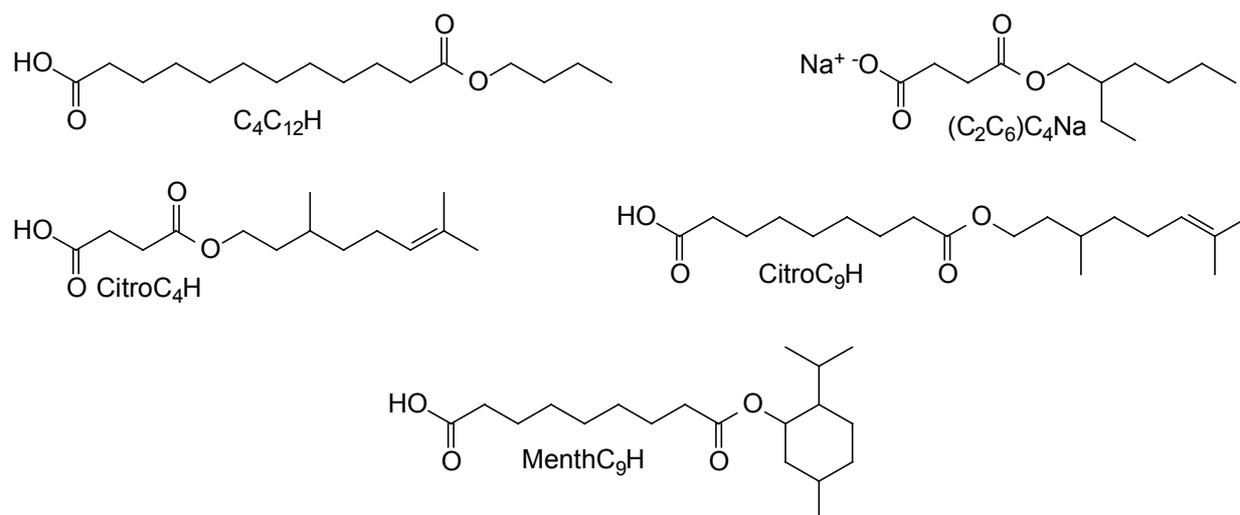


Schéma 14 : Formules développées de cinq monoesters acides : $C_4C_{12}H$, $(C_2C_6)C_4H$, $CitroC_4H$, $CitroC_9H$ et $MenthC_9H$.

Monoesters acides	$C_4C_{12}H$	$(C_2C_6)C_4H$	$CitroC_4H$	$CitroC_9H$	$MenthC_9H$
P.F. (°C)	33	< 10	< 10	< 10	42
Monoesters de Na	$C_4C_{12}Na$	$(C_2C_6)C_4Na$	$CitroC_4Na$	$CitroC_9Na$	$MenthC_9Na$
T_{Krafft} (°C)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

Tableau 17 : Points de fusion des monoesters acides présentant une ramification, une double liaison, un cycle ou dérivés du diacide en C12 ainsi que les températures de Krafft de leurs sels de sodium.

Aucun de ces 5 surfactifs ne possède de température de Krafft mesurable car leurs longueurs carbonées sont insuffisantes c'est-à-dire inférieures à 18 carbones pour les C_mC_4Na et à 21 carbones pour les C_mC_9Na comme nous l'avons vu précédemment (tableau 14). De plus, une ramification a pour effet de diminuer la température de Krafft d'au moins 10°C comme cela a été montré dans le cas des α -alkylcarboxylates de sodium [183]. L'introduction d'une insaturation fait évoluer cette température dans le même sens [174]. Quant à un groupement cyclohexyle, il diminue également cette valeur par rapport à une chaîne linéaire saturée de même longueur carbonée. En effet, d'après un récent concept nommé HLD que nous développerons plus en détail dans le chapitre suivant, il apparaît que le cyclohexane se comporte comme un alcane linéaire ayant 3,5 carbones [188]. Par conséquent, l'azélate de monomenthyle de sodium devrait être plus hydrophile que son homologue, l'azélate de monodécyle de sodium ce qui laisse supposer que la température de Krafft du $MenthC_9Na$ serait inférieure à celle du $C_{10}C_9Na$ c'est-à-dire à la température ambiante d'après le tableau 14.

Les températures de Krafft extrêmement basses des monoesters de sodium sont particulièrement intéressantes sur un plan pratique puisque cette propriété permet l'utilisation de ces surfactifs à température ambiante.

1.2) Concentration micellaire critique

Les surfactifs s'organisent dans l'eau sous forme d'agrégats appelés micelles. La partie hydrophobe de l'agrégat forme l'intérieur de la micelle alors que les têtes polaires sont localisées à l'interface micelle-eau. La concentration à partir de laquelle se forment des micelles est appelée Concentration Micellaire Critique (CMC). La valeur de la CMC peut être déterminée par un changement d'une propriété physico-chimique de la solution de surfactif pour des concentrations en surfactif croissantes [189]. Parmi toutes les méthodes disponibles [189], deux d'entre elles nous ont semblé particulièrement bien adaptées à nos surfactifs :

- ✓ la conductimétrie, uniquement applicable aux surfactifs ioniques, permet d'accéder au degré d'ionisation de la micelle [190]. Mais elle nécessite d'importantes quantités de surfactif étant donné les volumes utilisés (10-20 mL).
- ✓ les mesures de tension superficielle. Elles nous ont paru plus attrayantes puisqu'elles permettent de déterminer à la fois la CMC et la surface par tête polaire du surfactif. Elles peuvent être effectuées à l'aide d'un anneau de Nouy, d'une lame de Wilhelmy ou encore par analyse du profil d'une goutte pendante d'une solution de surfactif ou d'une bulle d'air dans cette même solution.

Les résultats obtenus avec ces 3 techniques (conductimétrie, tensions superficielles à l'aide d'une goutte et d'une bulle) ont été comparés dans le cas de l'octanoate de sodium pur à 98% (figure 19). La CMC de ce surfactif en solution aqueuse sans ajustement du pH et déterminée par analyse du profil d'une goutte et d'une bulle sont identiques et égales à 0,195 mol/L alors qu'elle est de 0,178 mol/L lorsque celle-ci est déterminée par conductivité. Ces valeurs sont très éloignées de celles trouvées dans la littérature qui sont comprises entre 0,301 et 0,385 mol/L [176, 189]. De plus, la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration présente un minimum ce qui laisse supposer que le produit est impur. Ce constat nous a incités à répéter l'expérience à un pH plus élevé afin de nous assurer que chaque molécule de surfactif est bien sous forme de carboxylate de sodium. De plus, il est connu que la CMC de carboxylates de sodium augmente avec le pH [191]. La CMC du C_8Na obtenue par mesures de tensions superficielles de gouttes à pH 11,5 (pH de la solution mère à 0,8 mol/L) est alors de 0,390 mol/L. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature, ce qui permet de valider notre méthode. D'autre part, la courbe de tension

superficielle ne présente plus de minimum lorsque le pH est égal à 11,5 ce qui laisse penser que l'acide octanoïque, en équilibre avec sa forme salifiée, jouait le rôle d'« impureté ». La variation de la CMC en fonction du pH est due à un changement d'espèces (RCOO^- ou RCOOH) comme le montre le schéma 15.

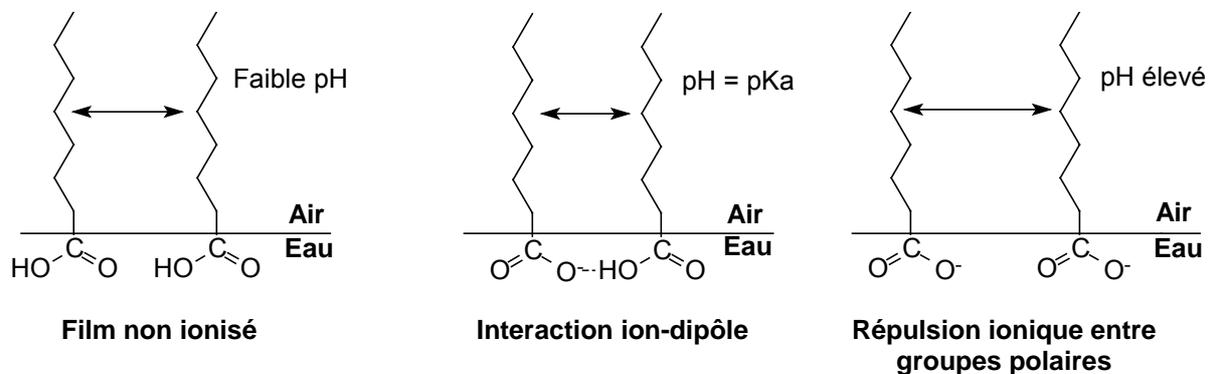


Schéma 15 : Interactions à l'interface air/eau dans le cas de carboxylates de sodium selon le pH [192].

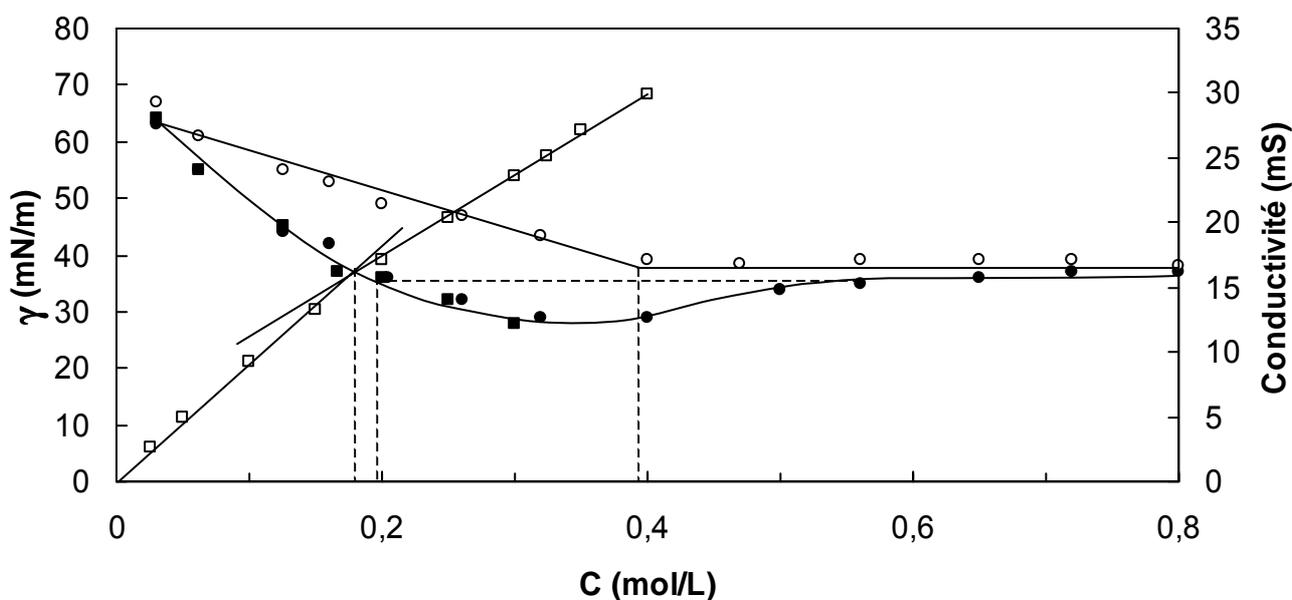


Figure 19 : Détermination de la CMC (mol/L) de l'octanoate de sodium à température ambiante par mesure de la tension superficielle par bulle montante (■), par goutte pendante (●) et par conductivité (□) à pH=9,2 et par goutte pendante à pH = 11,5 (○).

Nous avons choisi de déterminer la CMC des surfactifs synthétisés par mesure de la tension superficielle d'une goutte sans correction de pH pour éviter tout phénomène d'hydrolyse et tout effet perturbateur d'un électrolyte. Ainsi nous pourrions accéder à la surface par tête polaire tout en minimisant les quantités de surfactifs utilisées. Le tableau 18 rassemble les CMC des monoesters de sodium ainsi que celles des carboxylates de sodium extraites de la littérature.

Longueur carbonée (C)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{m-2}-\text{COO}^-\text{Na}^+$		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{COO}^-\text{Na}^+$				
	CMC (mMol/L)	T (°C)	Abréviations	CMC (mMol/L)	γ à la CMC (mN/m)	pH de solution mère	T (°C)
8	301	60	C ₄ C ₄ Na	128	37,1	7,1	22
10	103	60	C ₆ C ₄ Na	207	41,4	8,1	22
			C ₁ C ₉ Na	-	-	8,8	22
12	30	60	C ₈ C ₄ Na	11,2	41,1	8,1	22
			(C ₂ C ₆)C ₄ Na	36,8	34,1	8,2	22
			C ₃ C ₉ Na	207	41,8	8,2	22
13	13	60	C ₄ C ₉ Na	50,2	35,0	7,3	22
14	8	60	C ₁₀ C ₄ Na	2,31	37,1	9,3	22
			CitroC ₄ Na	18,3	30	7,8	22
15	3,6	60	C ₆ C ₉ Na	8,45	38,9	8,6	22
16	2,7	60	C ₁₂ C ₄ Na	0,38	36,1	9,5	22
			C ₄ C ₁₂ Na	4,61	38,6	8,9	22
18	0,8	60	C ₁₄ C ₄ Na*	0,11	24,3	7,9	50
			C ₉ C ₉ Na	0,38	38,2	9,1	22
19	0,9	60	CitroC ₉ Na	3,43	34,1	8,4	22
			MenthC ₉ Na	3,42	34,8	9,4	22
21			C ₁₂ C ₉ Na*	0,054	32,1	10,6	50

Tableau 18 : Concentrations micellaires critiques des carboxylates de sodium extraites de la littérature [176] et des monoesters de sodium déterminées par tension superficielle par analyse du profil d'une goutte ou d'une bulle*.

La figure 20 montre que, pour chaque série de surfactifs, la CMC diminue avec leur longueur carbonée. La relation entre cette dernière et le logarithme de la CMC (mol/L) peut être grossièrement modélisée par l'équation 19 à une température donnée :

$$\log(\text{CMC}) = A - B \times C \quad (19)$$

où C est le nombre total de carbones du surfactif. Le tableau 19 donne les valeurs des constantes A et B pour les carboxylates de sodium ainsi que pour les 2 séries de monoesters de sodium à température ambiante. Le succinate de monobutyle de sodium (C₄C₄Na) a été écarté car il ne suit visiblement pas cette équation (figure 20). De plus, nous avons constaté que l'azélate de monométhyle de sodium (C₁C₉Na) ne présente pas de CMC à température

ambiante car aucune diminution de la tension superficielle n'a été remarquée jusqu'à ce que la solution soit saturée en produit.

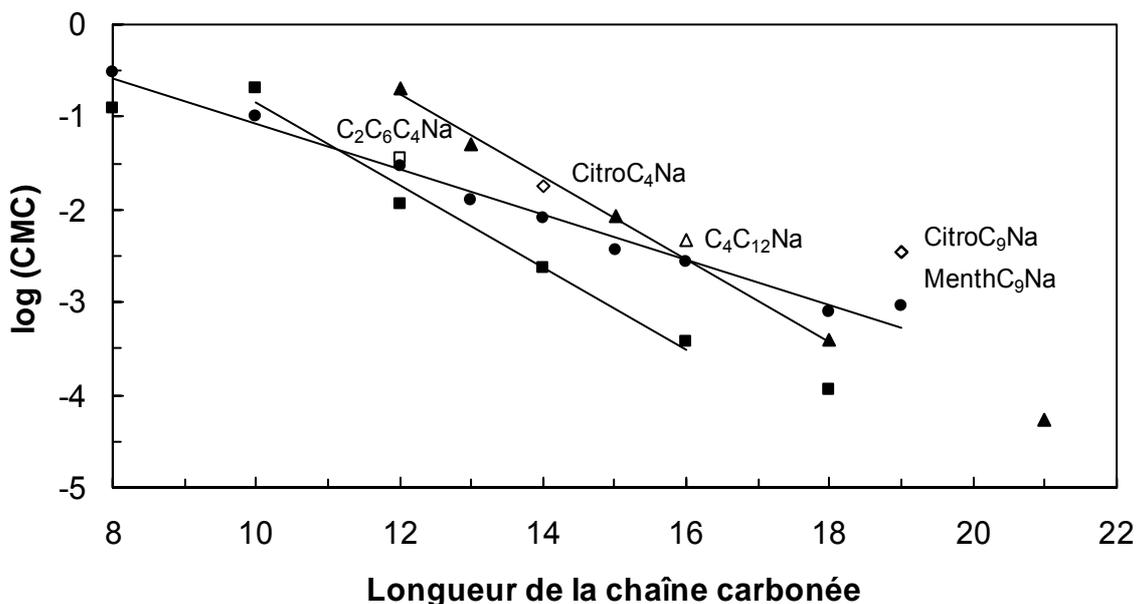


Figure 20 : Evolution du logarithme de la concentration micellaire critique (mol/L) des savons de sodium ($C_m\text{Na}$) (\bullet), des succinates de monoalkyle de sodium ($C_mC_4\text{Na}$) (\blacksquare) et des azélates de monoalkyle de sodium ($C_mC_9\text{Na}$) (\blacktriangle) en fonction de leur longueur carbonée.

	A	B
$C_m\text{Na}$	1,38	0,25
$C_mC_4\text{Na}$	3,61	0,44
$C_mC_9\text{Na}$	4,57	0,44

Tableau 19 : Constantes A et B de l'équation 19 pour les carboxylates de sodium ($C_m\text{Na}$) [176], les succinates de monoalkyle de sodium ($C_mC_4\text{Na}$) et les azélates de monoalkyle de sodium ($C_mC_9\text{Na}$) déterminées à température ambiante.

Les 2 séries de monoesters présentent une pente B identique mais supérieure à celle des carboxylates de sodium ce qui suggère que l'addition d'un $-\text{CH}_2-$ à un monoester provoque un changement du comportement micellaire identique mais plus important que celui observé pour les savons. La constante B représente la contribution d'un $-\text{CH}_2-$ dans l'abaissement de la CMC. L'ordonnée à l'origine A pour les $C_mC_9\text{Na}$ est supérieure à celle des $C_mC_4\text{Na}$, qui est également plus importante que celle des $C_m\text{Na}$. Une forte valeur de A équivaut à une augmentation de la CMC du surfactif ce qui paraît cohérent étant donné que l'introduction d'une fonction ester dans la chaîne hydrophobe apporte de l'hydrophilie à la molécule de surfactif. La CMC est d'autant plus élevée que la fonction ester est éloignée de la fonction carboxylate. Par ailleurs, il a déjà été constaté dans le cas des alkylsulfonates de sodium

(ASNa) et des propionates et acétates d'alkyle sulfonates de sodium (PANa et AcANa), que leurs pentes B étaient identiques et égales à 0,29 et que l'ordonnée à l'origine des ASNa ($B=1,5$) était inférieure à celles des PANa ($B=1,90$) et des AcANa ($B = 1,86$) comme l'illustre la figure 21. Or dans notre étude, la pente B des monoesters est différente de celle des savons (figure 20) : le C_7C_4Na et le C_7C_9Na présentent respectivement des CMC proches de celles des $C_{11}Na$ et $C_{16}Na$. On constate alors que les CMC de certains monoesters sont inférieures à celles des savons de même chaîne carbonée malgré l'introduction d'une fonction ester qui apporte de l'hydrophilie à la molécule. Ce phénomène peut être en partie expliqué par une atténuation de l'effet de la fonction ester lorsque la longueur carbonée des monoesters augmente. De plus, nous ne devons pas négliger le pH de la solution qui influence largement le comportement du surfactif comme nous l'avons vu précédemment.

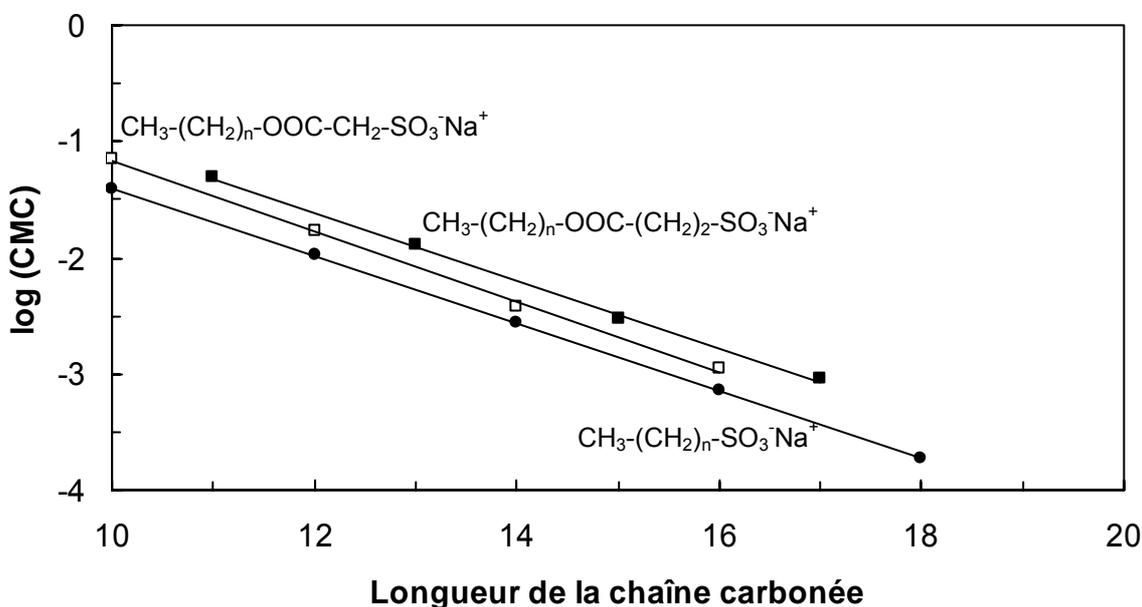


Figure 21 : Evolution du logarithme de la CMC (mol/L) des alkylsulfonates de sodium [178] (●), des acétates d'alkyle sulfonates de sodium (□) [193, 194] et des propionates d'alkyle sulfonates de sodium [177, 193, 194] (■) en fonction de leur longueur carbonée à 40°C.

De plus d'après la figure 20, nous pouvons constater que les CMC des surfactifs non linéaires ($(C_2C_6)C_4Na$, Citro C_4Na , Citro C_9Na et Ment C_9Na) sont supérieures à celles des monoesters ayant une longueur carbonée identique et linéaire. En effet, une ramification, une insaturation ou encore un cycle ont pour effet de diminuer l'hydrophobie du surfactif et par conséquent augmentent la CMC [178]. Quant au $C_4C_{12}Na$, sa CMC est très proche de celle qu'aurait le C_7C_9Na ce qui pourra certainement être expliqué par la conformation du surfactif à l'interface c'est-à-dire par sa surface par tête polaire.

D'après le tableau 18, les valeurs de la tension superficielle du plateau observé au-delà de la CMC diminuent avec la longueur carbonée des surfactifs. Les azélates de monoalkyle de sodium ont des tensions de surface légèrement plus élevées que les succinates de monoalkyle de sodium comportant un même nombre de carbones. Seules les valeurs du C_4C_4Na et du C_4C_9Na n'entrent pas dans une évolution monotone de cette caractéristique. Cela doit être lié au pH de la solution mère qui est, dans ces cas, proche de 7. La figure 22 présente l'évolution de la tension superficielle de surfactifs en C18 : stéarate de sodium ($C_{18}Na$), oléate de sodium ($C_{18:1}Na$), succinate de monotétradécyle de sodium ($C_{14}C_4Na$) et azélate de monononyle de sodium (C_9C_9Na). On constate que le $C_{14}C_4Na$ et le $C_{18:1}Na$ sont les surfactifs les plus efficaces parmi les quatre étant donné que leur tension de surface au-delà de la CMC est la moins importante. Cependant le monoester présente une CMC inférieure à celle du savon insaturé, ce qui le rend d'autant plus intéressant.

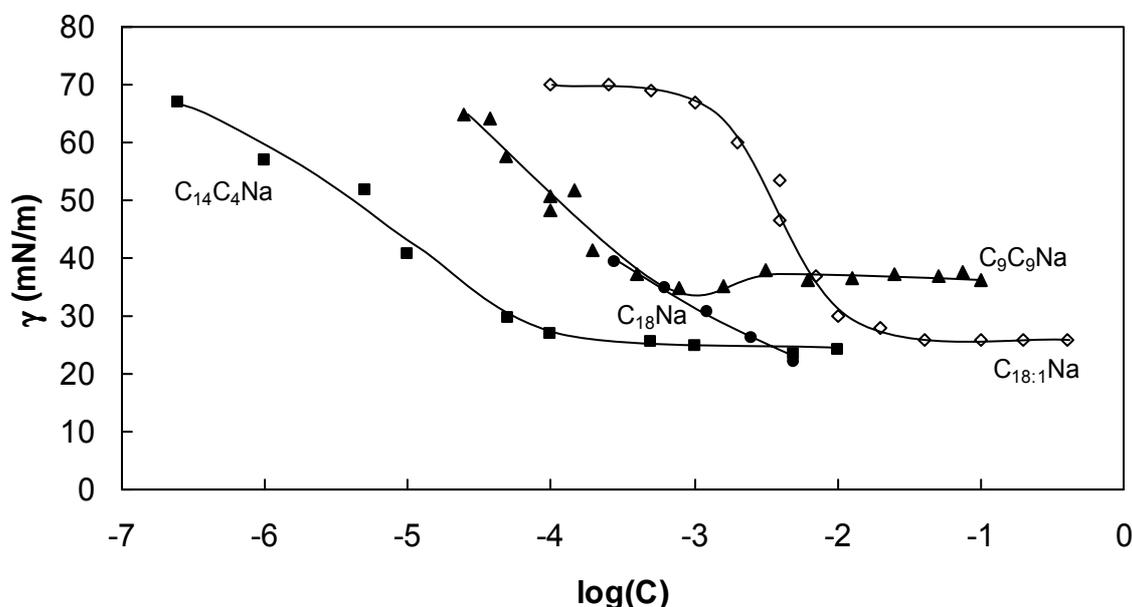


Figure 22 : Tension de surface de carboxylates de sodium en C18 : stéarate de sodium à 25°C (●) [195], oléate de sodium à 25°C (pH = 9) (◇) [196], succinate de monotétradécyle de sodium à 50°C (■) et azélate de monononyle de sodium à 22°C (▲).

D'après l'isotherme d'adsorption de Gibbs [178], la pente de la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration donne la quantité de surfactif adsorbé, Γ (en m^2) calculée d'après l'équation 20 :

$$\Gamma = \frac{-1}{2 \times R \times T} \times \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right)_T \quad (20)$$

où γ est la tension superficielle en N.m^{-1} , T la température en Kelvins, C la concentration en surfactif en mole.m^{-3} et R la constante des gaz parfaits égale à $8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La surface, notée A (en \AA^2), occupée par une molécule de surfactif est donnée par l'équation 21 :

$$A = \frac{10^{20}}{\text{Na} \times \Gamma} \quad (21)$$

où Na est le nombre d'Avogadro. La figure 23 représente l'évolution de la surface par tête polaire du surfactif en fonction de sa longueur carbonée.

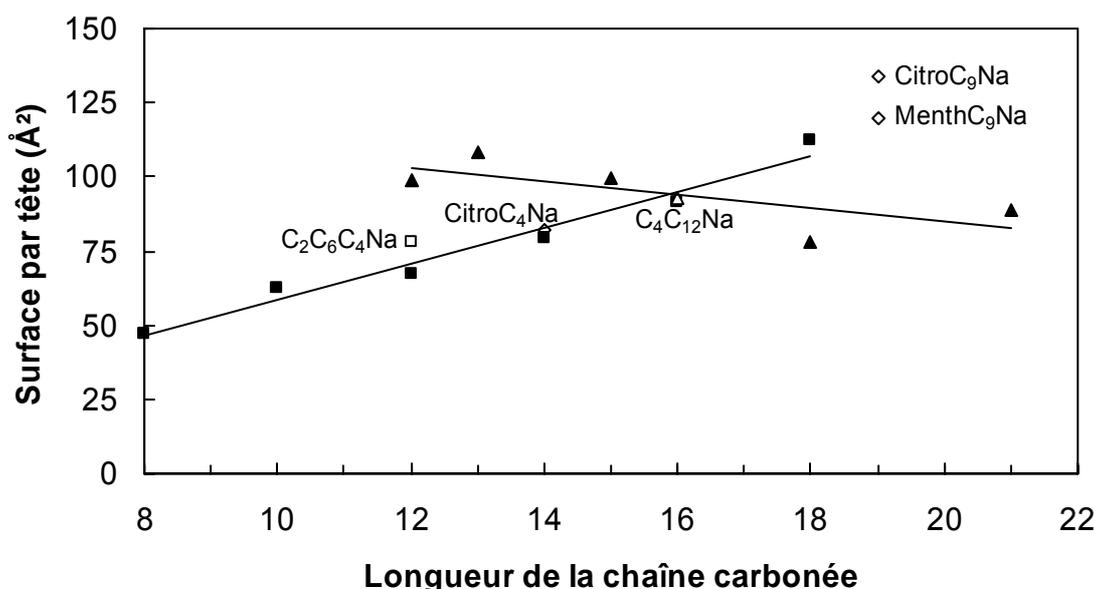


Figure 23 : Evolution de la surface par tête polaire des monoesters dérivés de l'anhydride succinique ($\text{C}_m\text{C}_4\text{Na}$) (■) et de l'acide azélaïque ($\text{C}_m\text{C}_9\text{Na}$) (▲) en fonction de leur longueur carbonée.

D'après la littérature, la surface par tête polaire des C_mNa diminue régulièrement avec leur longueur carbonée. Ceci résulterait d'un empilement maximum des chaînes carbonées favorisé par les interactions de Van der Waals entre les chaînes des surfactifs adjacentes lorsque celles-ci s'allongent [192]. Néanmoins aucune donnée précise n'a été trouvée excepté pour le laurate de sodium dont la surface par tête polaire est comprise entre 113 et 154 \AA^2 (si l'on applique l'équation 20 avec le coefficient égal à 2) pour un pH variant de 7 à 8,5 à 25°C . Ces fluctuations résultent de la compétition entre les fonctions COOH et COO^- qui induisent soient des interactions ion-dipôle pour un mélange de composés (COOH et COO^-), soient des répulsions ioniques pour un carboxylate de sodium pur (schéma 15). Dans le cas des $\text{C}_m\text{C}_4\text{Na}$, la surface A augmente linéairement avec la longueur carbonée et nous avons trouvé que $A_{\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}}$ est inférieure à $A_{\text{C}_{12}\text{Na}}$ selon le pH. Ce phénomène n'a pas été observé avec les alkyles sulfonates de sodium et les propionates d'alkyle sulfonates de sodium [177, 178] comme le montre le tableau 20. Cependant nous disposons de peu de valeurs.

Longueur carbonée (i)	11	12	13	15
A des $C_iH_{(2i+1)}-SO_3Na$ (\AA^2)	57	59	59	
A des $C_{(i-3)}H_{(2i-5)}-OOC-(CH_2)_2-SO_3Na$ (\AA^2)	57		59	65

Tableau 20 : Surface par tête polaire des alkyles sulfonates de sodium et des propionates d'alkyle sulfonates de sodium à 40°C.

Pour les C_mC_nNa , la surface A est quasiment constante quelle que soit leur longueur carbonée. Pour faciliter l'interprétation de ces résultats, nous avons représenté dans le schéma 16 les 3 conformations envisageables pour les surfactifs situés à l'interface eau/air.

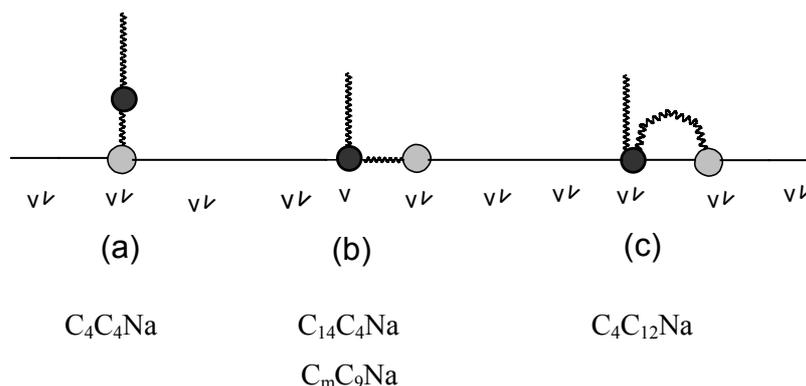


Schéma 16 : Conformations possibles des monoesters succiniques et azélaïques à l'interface eau-air.

Dans le cas des monoesters succiniques C_mC_4Na , le doublement de la surface par tête polaire ($50 \rightarrow 100 \text{\AA}^2$) observé lorsqu'on passe d'une chaîne hydrocarbonée courte ($m = 4$) à une chaîne longue ($m = 12$) peut être interprété comme un changement progressif de conformation (a) \rightarrow (b). Ce comportement avait déjà été constaté pour une autre famille de surfactifs apparentés, les bromures de dodécyl, alkyl, diméthyl ammonium, $C_{12}H_{25}(C_nH_{2n+1})N^+(CH_3)_2Br^-$ [197]. La surface A augmente également avec la longueur carbonée du groupe alkyl car celui-ci s'incurve vers l'interface lorsqu'il est suffisamment long. Pour les C_mC_9Na , leurs surfaces sont quasiment constantes ($\approx 100 \text{\AA}^2$) et supérieures à celles des C_mC_4Na . Cela résulte peut-être du positionnement de la fonction ester au niveau de l'interface (cas (b)). D'autre part, la surface du $C_4C_{12}Na$ étant égale à celles des C_mC_9Na , cela conduit à penser que la longueur du bras espaceur n, égale à 12 carbones, est suffisamment grande pour pouvoir se placer du côté de l'air, c'est-à-dire selon la conformation (c). Cette dernière a déjà été observée pour des bromures de diammonium quaternaires, $C_nH_{2n-\alpha,\omega}\text{-bis}(C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2Br^-)$, présentant une longueur n supérieure à 10 [198].

Quant à la surface par tête polaire des surfactifs ramifiés ($(C_2C_6)C_4Na$, Citro C_4Na , Citro C_9Na et Ment C_9Na), celle-ci est plus importante que celle de leur homologue linéaire car une ramification au cœur de la micelle ne permet pas un empilement aussi compact que pour des chaînes linéaires [178].

En conclusion, l'introduction d'une fonction ester au cœur de la chaîne hydrophobe a permis d'atteindre l'un des objectifs visés : l'abaissement de la température de Krafft jusqu'à une valeur inférieure à la température ambiante. Cette diminution est encore plus marquée lorsque la fonction ester se situe au milieu de la chaîne hydrophobe (azélates), elle est également importante pour les chaînes ramifiées ou cycliques (radicaux citronyle et menthyle). Cette propriété permet le développement des propriétés surfactives (abaissement de la tension superficielle, micellisation) dès la température ambiante mais ceci se fait au détriment de l'efficacité dans le cas des monoesters azélaïques puisque la CMC doit être multipliée par un facteur ≈ 7 lorsqu'on passe des savons aux monoesters azélaïques alors que ce coefficient n'est que de 0,4 pour les monoesters succiniques (composés en C12). Cet inconvénient est toutefois moins prononcé lorsque le nombre de carbones total augmente. Ainsi pour les carboxylates en C18, les facteurs multiplicatifs sont respectivement égaux à 0,5 et 0,1. Les monoesters de sodium s'avèrent des surfactifs relativement efficaces pour abaisser la tension superficielle à l'interface eau/air, qui est comprise entre 30 et 42 mN/m à la CMC. Le chapitre 3 permettra d'évaluer leurs performances à l'interface eau/huile.

1.3) Diagrammes de phases binaires de 3 monoesters de sodium : le succinate de monoctyle de sodium (C_8C_4Na), l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) et l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$)

En milieu aqueux très dilué, les surfactifs après saturation de l'interface air-eau s'auto-organisent et forment des agrégats. En fonction principalement de la structure de la molécule amphiphile et des interactions moléculaires (interaction hydrophobe, liaison hydrogène...), deux types d'agrégats peuvent être obtenus : les vésicules ou les micelles. En milieu plus concentré, ces agrégats s'organisent en phases cristallines liquides plus ordonnées comme le montre la figure 24. Trois principales phases peuvent être observées :

- ✓ les phases **hexagonales**, dans lesquelles les molécules sont associées sous forme de cylindres disposés selon un réseau hexagonal. Dans la phase hexagonale de type H_I , les chaînes hydrocarbonées remplissent l'intérieur des cylindres et l'eau se trouve entre les cylindres. Dans les phases hexagonales inverses de type H_{II} , l'eau est à l'intérieur des cylindres et les chaînes hydrophobes sont orientées vers l'extérieur des cylindres.
- ✓ les phases **cubiques**, qui constituent des phases complexes dont seul un nombre limité a été résolu. Un exemple de ce type de phase correspond à un arrangement des molécules amphiphiles en micelles sphériques disposées selon un arrangement cubique. Lorsque les têtes polaires sont en surface de la micelle, il s'agit d'une phase cubique Q_I alors que

lorsqu'elles sont au cœur de la micelle, on parle de phase cubique Q_{II} . Le réseau tridimensionnel ainsi formé est optiquement isotrope.

- ✓ les phases **lamellaires**, qui correspondent à un arrangement des molécules en couches superposées, séparées les unes des autres par le milieu aqueux.

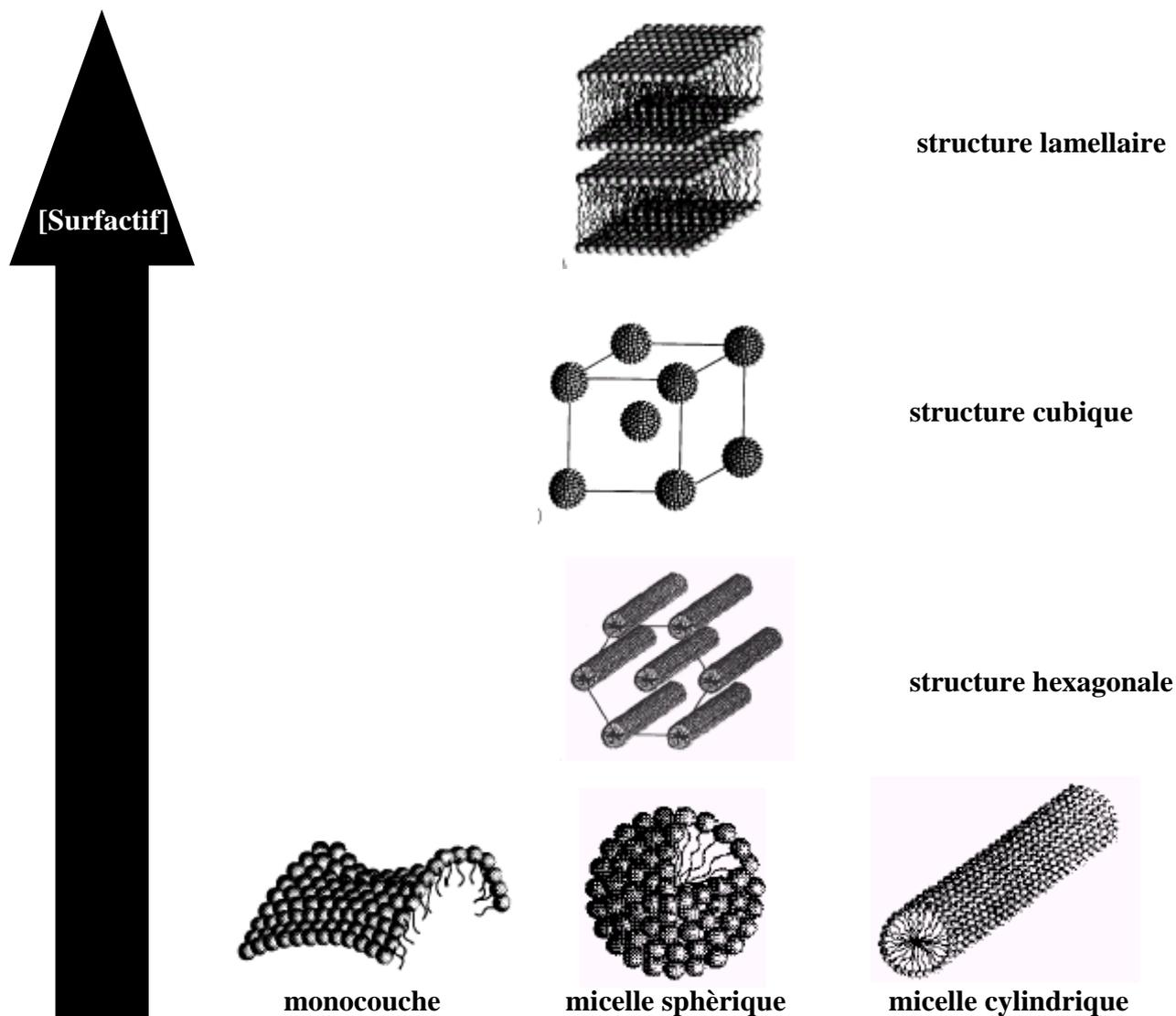


Figure 24 : Principales organisations structurales des surfactifs en milieu aqueux [199].

1.3.1) Etude du succinate de monoctyle de sodium (C_8C_4Na)

Nous avons tout d'abord étudié le comportement de phases du succinate de monoctyle de sodium en solution dans l'eau par observation visuelle entre analyseur et polariseur croisés d'échantillons de différentes compositions (écart de 5% massique entre 2 échantillons) en fonction de la température [174]. Dans le cas d'une phase isotrope, la lumière polarisée n'est pas déviée, ce qui conduit à son extinction totale. Dans le cas d'un milieu anisotrope, la lumière sera déviée selon une direction privilégiée. Ces expériences aboutissent à la

détermination d'une transition isotrope/anisotrope entre 40 et 45% massique de surfactif et à la disparition de la zone anisotrope au profit d'une zone isotrope au-delà de 130°C.

Nous avons également observé la formation des différentes phases selon la méthode de contact décrite pour la première fois par Lawrence en 1961 [200]. Elle consiste à placer le surfactif entre une lame et une lamelle, à le faire fondre sur un banc Koffler puis à ajouter une goutte d'eau sur le bord de la lamelle. L'eau pénètre progressivement par diffusion et un gradient de concentrations s'établit, ce qui mène à l'apparition de différentes phases comme le montre la figure 25.

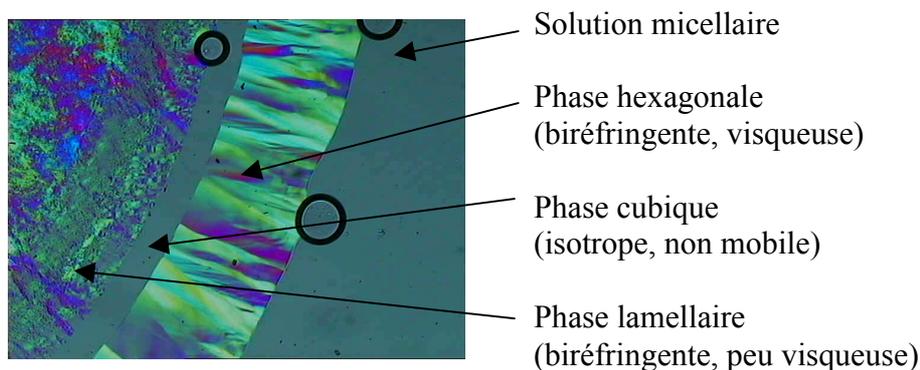


Figure 25 : Gradient de concentration effectué avec le succinate de monoocytyle de sodium par la méthode de contact à 25°C.

L'identification de ces phases repose sur l'observation des textures visualisées par Microscopie Optique à Polarisation (MOP), qui a été effectuée au sein du laboratoire de dynamique et structure des matériaux moléculaires de Lille avec l'aide du Professeur Gilles Joly. Une phase hexagonale montre beaucoup de motifs non géométriques (figure 26a). L'observation de croix de Malte suggère, quant à elle, l'existence d'une phase lamellaire (figure 26b).

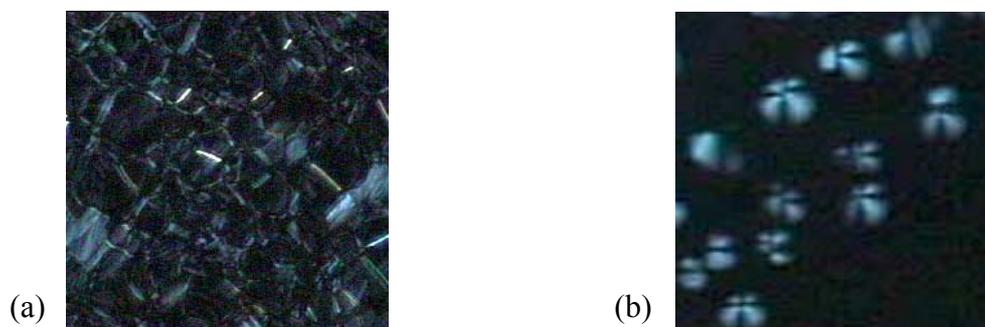


Figure 26 : (a) Motifs non géométriques visualisés à 45% de C_8C_4Na . (b) Croix de Malte observées à 65% de C_8C_4Na .

La figure 27(a) représente l'évolution du système pour une concentration et une température croissantes respectivement de gauche à droite et de bas en haut. Sur la photographie prise à 20°C, nous pouvons observer de gauche à droite une phase micellaire, une phase hexagonale, une région isotrope (probablement une phase cubique car sa viscosité est très élevée) et une phase lamellaire. De 20 à 70°C, aucun changement n'a lieu et l'étude n'a pas été menée à des températures supérieures à cause de l'évaporation de l'eau. Une alternative à ce problème consiste à entourer d'eau un échantillon de concentration connue. Ce dernier doit être suffisamment important (1 cm de diamètre sur la lame) pour que la diffusion de l'eau, qui prend un temps considérable, ne soit pas prise en compte. L'observation se faisant sur le centre de l'échantillon, la lame peut être chauffée ou refroidie pour observer les transitions de phases sans tenir compte d'une variation de composition. Les températures auxquelles les phases anisotropes disparaissent au profit de phases isotropes sont égales à celles trouvées précédemment. La température T_L pour le surfactif pur a également été déterminée à l'aide d'une expérience de Differential Scanning Calorimetry (DSC) effectuée à l'université de Manchester avec la collaboration du Professeur Gordon Tiddy [126]. La figure 28 montre l'évolution du signal enregistré en fonction du temps et de la température. Deux cycles de chauffage-refroidissement ont été effectués afin de disposer d'un échantillon homogène lors du second cycle de température ce qui explique les différences de températures correspondant aux pics endothermes et exothermes entre les 2 cycles. De plus, la température caractéristique d'un pic n'est pas identique selon que le système est chauffé ou refroidi ce qui est dû à la cinétique des phénomènes mis en jeu. Les pics endotherme et exotherme du second cycle se sont produits à 90 et 150°C. Ces températures devraient être égales entre elles si le gradient de température était approprié et cette température devrait également être proche de 130°C, température que nous avons déterminée précédemment. Par ailleurs, les pics observés vers 80°C lors du premier cycle correspondent probablement à une impureté, telle qu'un solvant qui s'est volatilisé car il n'apparaît plus lors du second cycle, et à un autre composé minoritaire ou à la fusion des chaînes carbonées qui sera suivie par celle du composé à 130°C. L'aire de ce pic devrait être mesurée au cours des différents cycles pour conclure de façon plus précise sur les phénomènes observés.

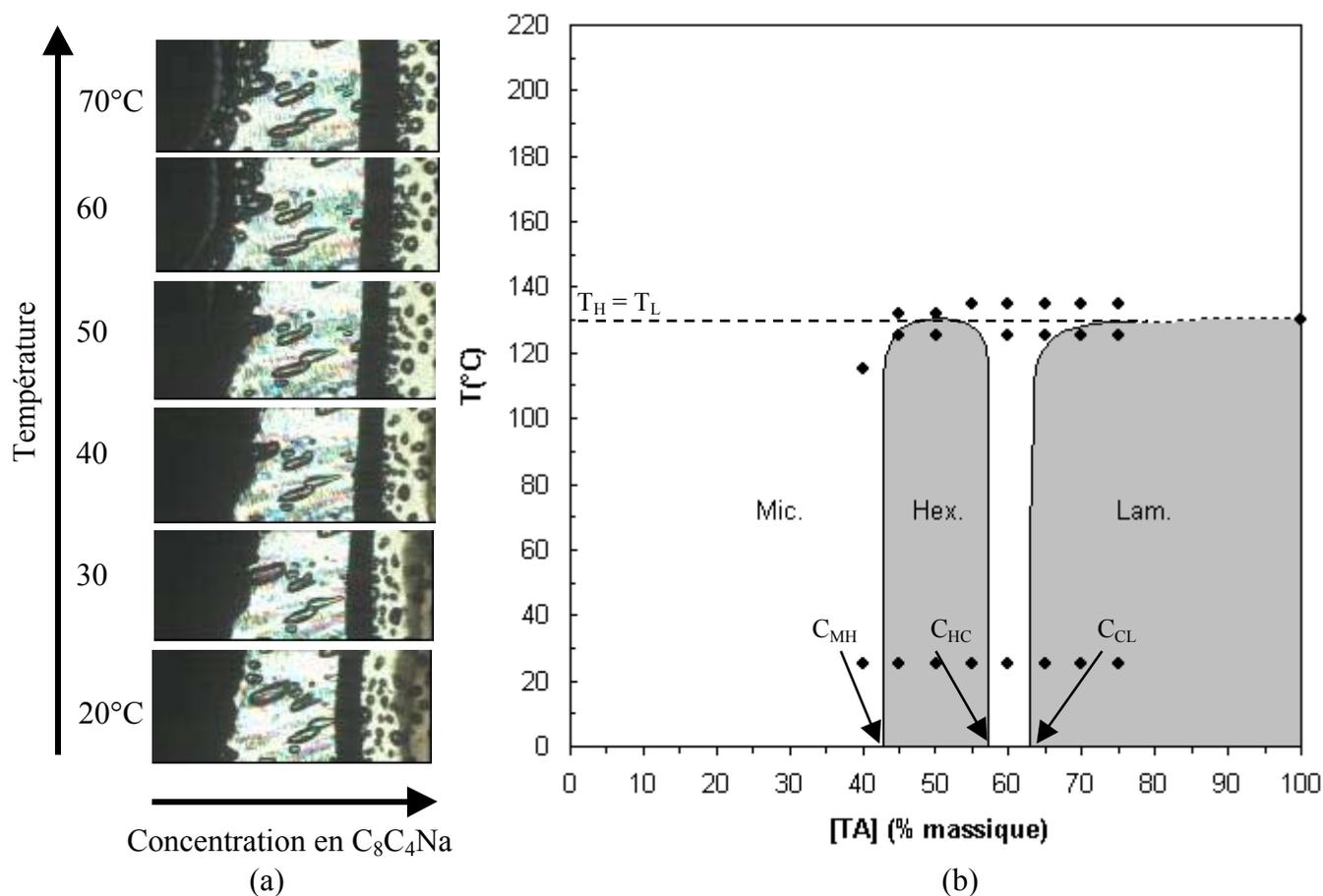


Figure 27 : (a) Photographies d'un gradient de dilution effectué avec le succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na). La concentration et la température sont respectivement croissantes de gauche à droite et de bas en haut. (b) Diagramme de phases binaire du succinate de mono-octyle de sodium dans l'eau établi par la méthode de contact. *Mic.* représente une solution micellaire, *Hex.* la phase hexagonale, *Iso.* une phase isotrope supposée cubique et *Lam.* la phase lamellaire.

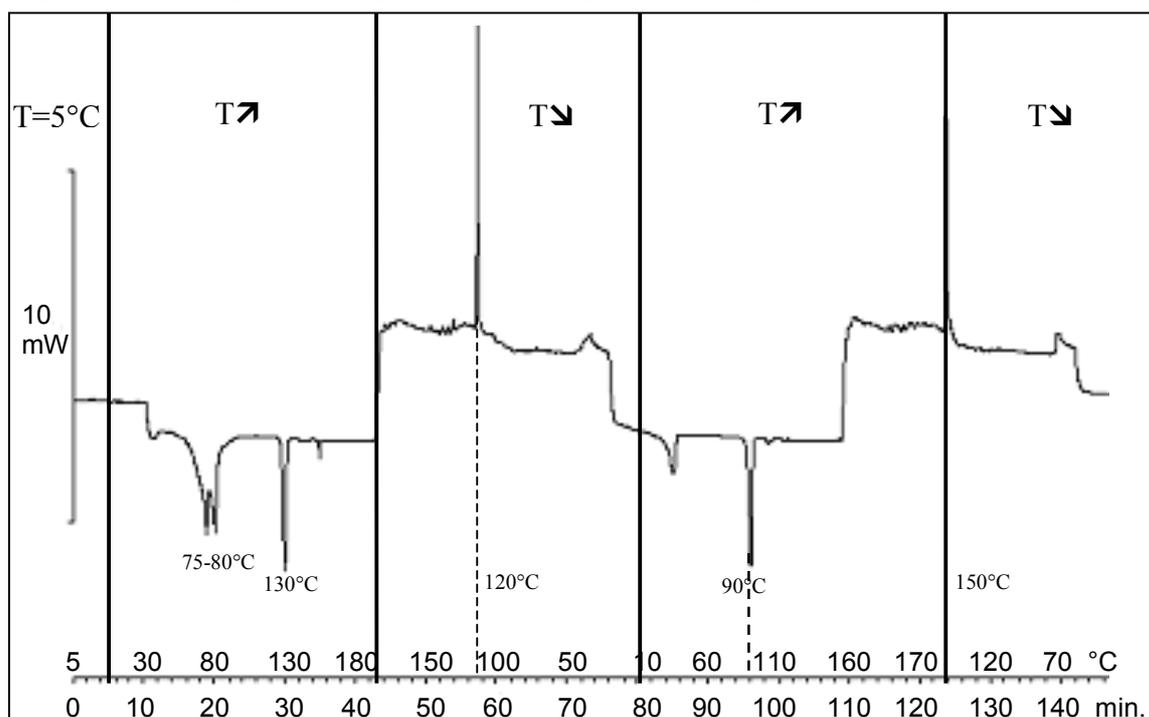


Figure 28 : DSC du succinate de mono-octyle de sodium pur.

Afin de déterminer plus précisément les concentrations en surfactif auxquelles se font les transitions de phases, nous avons mis en contact un système de concentration connue, notée X%, avec de l'eau afin qu'un gradient de concentration s'établisse de 0 à X%. Ainsi nous avons constaté que pour 60% de C_8C_4Na , la phase isotrope était présente alors qu'à 55%, elle avait disparu. La phase supposée cubique se situe donc au voisinage de 60%. La figure 27(b) résume l'ensemble de ces résultats et permet de dégager des points caractéristiques de ce surfactif en milieu aqueux tels que :

- ✓ C_{MH} = % massique de surfactif pour la transition solution micellaire \leftrightarrow phase hexagonale à 20°C
- ✓ C_{HC} = % massique de surfactif pour la transition phase hexagonale \leftrightarrow phase isotrope supposée cubique à 20°C
- ✓ C_{CL} = % massique de surfactif pour la transition phase isotrope \leftrightarrow phase lamellaire à 20°C
- ✓ C_{HL} = % massique de surfactif pour la transition phase hexagonale \leftrightarrow phase lamellaire lorsqu'aucune phase isotrope n'est observée entre les phases hexagonale et lamellaire à 20°C
- ✓ T_{Krafft} = température de Krafft du surfactif
- ✓ T_H et T_L = températures auxquelles les phases hexagonale et lamellaire disparaissent au profit d'une phase isotrope.

Ces données nous permettront ensuite de discuter de l'influence de l'introduction et de la position de la fonction ester dans la chaîne carbonée du surfactif sur son diagramme de phases binaire. Néanmoins nous pouvons déjà constater que le diagramme de phases binaire du succinate de monoctyle de sodium (C_8C_4Na) diffère largement de celui du laurate de sodium présenté dans la figure 29.

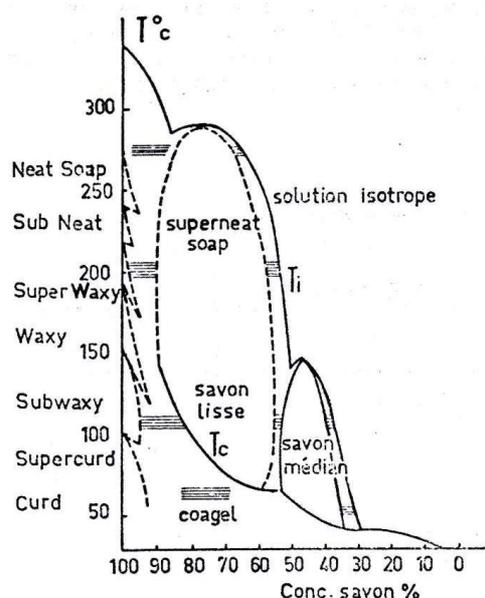


Figure 29 : Diagramme de phases binaire du laurate de sodium dans l'eau [201].

1.3.2) Etude de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na)

Une étude similaire a été menée avec l'azélate de monopropyle de sodium afin de déterminer ensuite l'influence de la position de la fonction ester sur le diagramme binaire du surfactif. La figure 30(a) met en évidence un nombre identique de phases (4 au total) à 20°C pour une concentration en surfactif allant de 0 à 100% en comparaison avec le succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na). Notons toutefois que la phase anisotrope observée à la plus faible concentration en surfactif disparaît à une température relativement basse (entre 40 et 50°C) et inférieure à la seconde phase anisotrope ce qui diffère du comportement observé pour le succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na). De plus, il semble qu'une phase anisotrope supplémentaire apparaisse à 40°C. La figure 30(b) donne l'allure du diagramme de phases binaire de l'azélate de monopropyle de sodium.

Une DSC sur le surfactif pur a également été effectuée. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 31. On observe que les températures des pics exotherme et endotherme du second cycle sont égales à 190 et 220°C ce qui est relativement proche de 210°C, température déterminée précédemment.

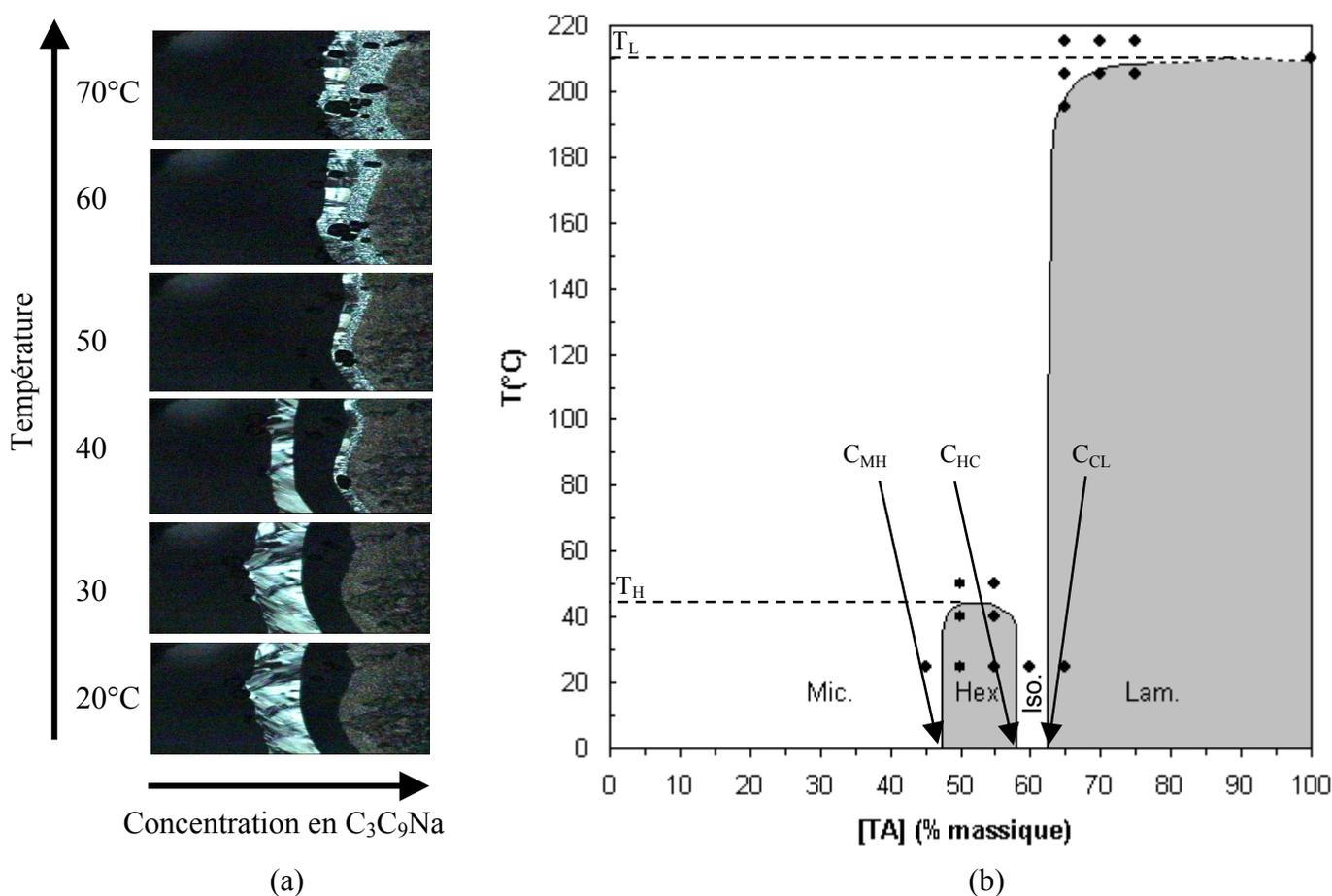


Figure 30 : (a) Photographies d'un gradient de dilution effectué avec l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na). La concentration et la température sont respectivement croissantes de gauche à droite et de bas en haut. (b) Diagramme de phases de l'azélate de monopropyle de sodium dans l'eau établi par la méthode de contact. *Mic.* représente une solution micellaire, *Hex.* la phase hexagonale, *ISO.* une phase isotrope supposée cubique et *Lam.* la phase lamellaire.

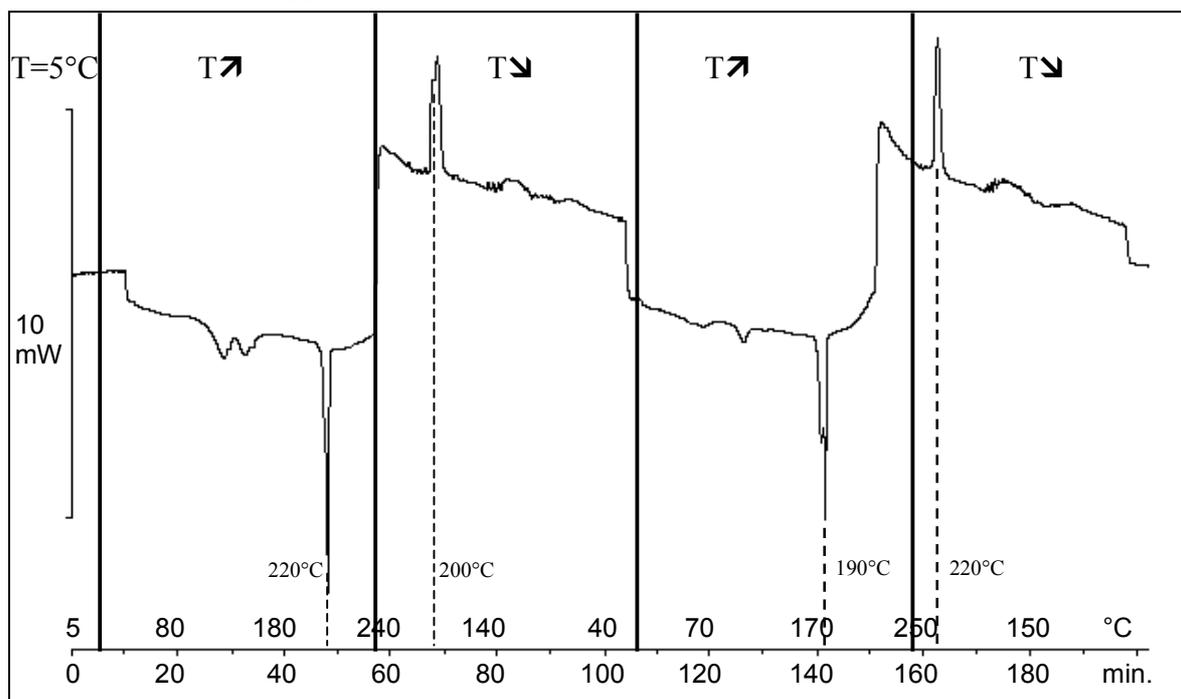


Figure 31 : DSC de l'azélate de monopropyle de sodium pur.

1.3.3) Etude de l'azélate de monocitronyle de sodium (CitroC₉Na)

Nous avons enfin déterminé le diagramme de phases binaire de l'azélate de monocitronyle de sodium (CitroC₉Na). La figure 32(a) met en évidence deux transitions de phases à 20°C pour une concentration en surfactif allant de 0 à 100% au lieu de trois comme pour le succinate de mono-octyle de sodium (C₈C₄Na) et l'azélate de mono-propyle de sodium (C₃C₉Na) : la phase isotrope comprise entre les deux phases anisotropes a disparu. De plus, la phase anisotrope observée à la plus faible concentration en surfactif s'éteint à une température inférieure à l'autre phase. Le diagramme de phases binaire de l'azélate de monocitronyle de sodium est donné par la figure 32(b).

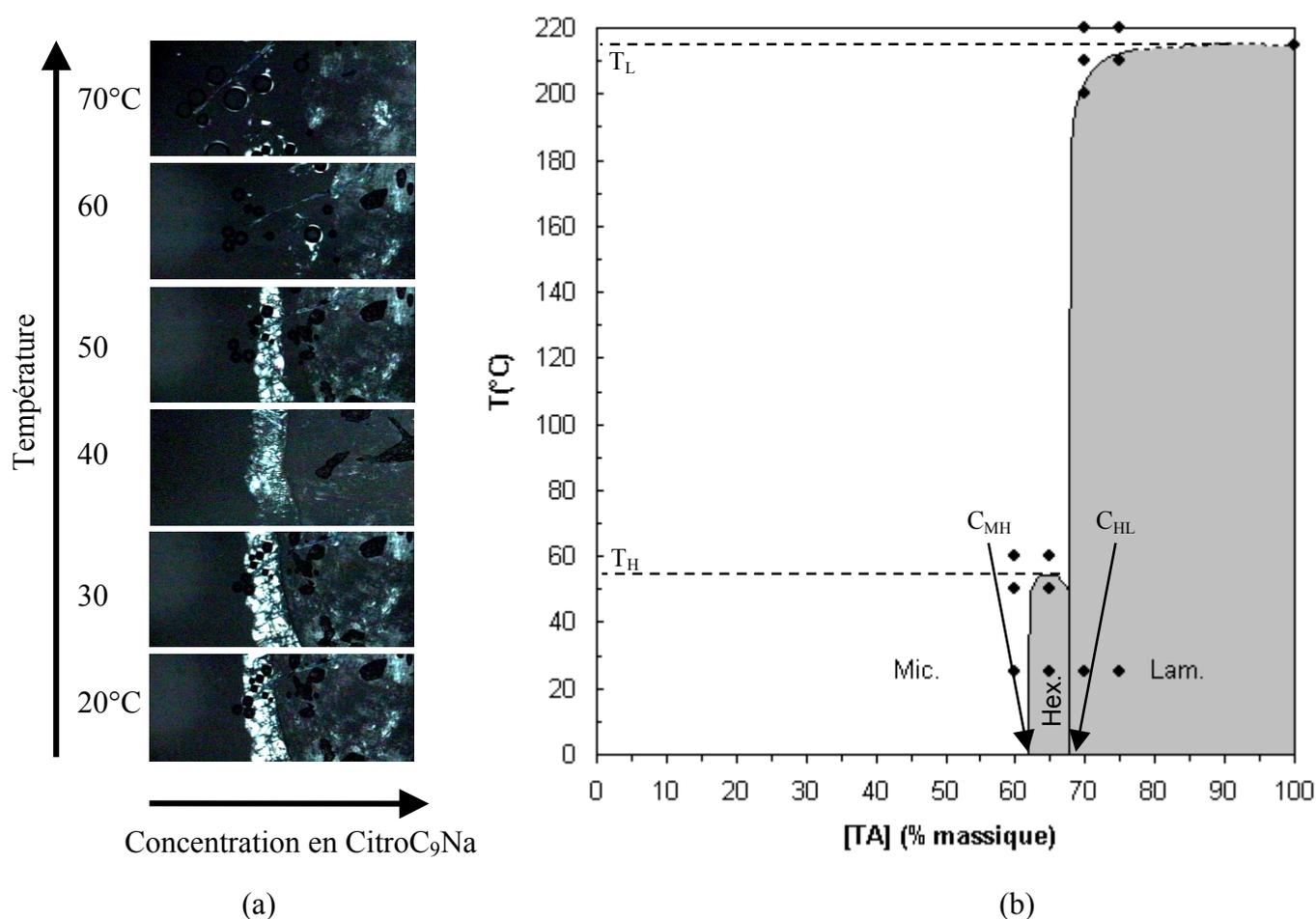


Figure 32 : (a) Photographies d'un gradient de dilution effectué avec l'azélate de monocitronyle de sodium (CitroC₉Na). La concentration et la température sont respectivement croissantes de gauche à droite et de bas en haut. (b) Diagramme de phases de l'azélate de monocitronyle de sodium dans l'eau établi par la méthode de contact. *Mic.* représente une solution micellaire, *Hex.* la phase hexagonale et *Lam.* la phase lamellaire.

1.3.4) Comparaison des diagrammes de phases des monoesters et des carboxylates de sodium

Nous allons comparer l'influence de l'introduction d'une fonction ester et d'une double liaison sur les diagrammes de phases binaires des carboxylates de sodium. Le tableau 21 contient les caractéristiques des diagrammes binaires des 3 monoesters de sodium (C_8C_4Na , C_3C_9Na et $CitroC_9Na$) étudiés précédemment ainsi que celles du laurate de sodium ($C_{12}Na$), du stéarate de sodium ($C_{18}Na$) et de l'oléate de sodium ($C_{18:1}Na$) relevées dans la littérature [202].

		C_{MH} (% massique)	C_{HC} (% massique)	C_{CL} (% massique)	C_{HL} (% massique)	T_{Krafft} (°C)	T_H (°C)	T_L (°C)
Monoesters	C_8C_4Na	40-45	55-60	60-65	-	< 10	130	130
	C_3C_9Na	45-50	55-60	60-65	-	< 10	43	210
	$CitroC_9Na$	60-65	-	-	65-70	< 10	55	215
Savons	$C_{12}Na$	29,4	≈ 50,6	≈ 50,6	-	30	149	294
	$C_{18}Na$	18,9	≈ 44,0	≈ 44,0	-	67	171	287
	$C_{18:1}Na$	26,4	≈ 45,5	≈ 45,5	-	22	133	260

Tableau 21 : Concentrations et températures caractéristiques des diagrammes de phases binaires des monoocétyle de sodium (C_8C_4Na), de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na), de l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$), du laurate de sodium ($C_{12}Na$), du stéarate de sodium ($C_{18}Na$) et de l'oléate de sodium ($C_{18:1}Na$) [202].

D'après le tableau 21, nous constatons que le succinate de monoocétyle de sodium (C_8C_4Na) et l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na), qui diffèrent du laurate de sodium ($C_{12}Na$) par une fonction ester, sont plus solubles que ce dernier comme l'illustrent une concentration C_{MH} plus importante et une température de Krafft moindre. D'après la littérature, cette tendance a également été observée par McBain J.W. dans le cas du stéarate de sodium ($C_{18}Na$) et de l'oléate de sodium ($C_{18:1}Na$) car l'introduction d'une double liaison diminue l'hydrophobie de la molécule tout comme une fonction ester [202]. Nous remarquons également que la C_{MH} du C_3C_9Na est légèrement plus élevée que celle du C_8C_4Na . Le C_3C_9Na serait par conséquent plus hydrophile que le C_8C_4Na ce qui est en accord avec les résultats du paragraphe 1.1 du chapitre 2 où nous avons annoncé que la longueur carbonée minimale pour mesurer une température de Krafft supérieure à la température ambiante est de 21 carbones dans les cas de sels de monoesters d'acide azélaïque et de 18 pour les sels de monoesters succiniques.

Quant aux concentrations C_{HC} et C_{CL} des deux sels de monoesters, elles sont légèrement supérieures à celles relevées pour le laurate de sodium ($C_{12}Na$). Une observation identique avait été faite avec le stéarate de sodium ($C_{18}Na$) et l'oléate de sodium ($C_{18:1}Na$) [202].

De plus, les températures maximales auxquelles les phases hexagonale et lamellaire du succinate de monoocyle de sodium (C_8C_4Na) et de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) existent sont inférieures à celles du laurate de sodium ($C_{12}Na$). L'introduction d'une double liaison mène également à une diminution des températures T_H et T_L comme nous avons pu le constater dans les cas du stéarate de sodium ($C_{18}Na$) et de l'oléate de sodium ($C_{18:1}Na$) [202]. Les températures T_H des 2 sels de monoesters sont inférieures à celle du laurate de sodium ($C_{12}Na$) mais l'effet est davantage marqué dans le cas du C_3C_9Na . Ce phénomène est probablement dû à l'empilement des molécules selon les conformations (b) et (a) respectivement pour le C_3C_9Na et le C_8C_4Na (schéma 16 du paragraphe 1.2 du chapitre 2). La conformation (a) favorise davantage les interactions entre les molécules et mène par conséquent à une température de transition de phases plus élevée. Quant à la température T_L , elle correspond au point de fusion du surfactif. Or nous avons vu précédemment que l'introduction d'une fonction ester diminue le point de fusion de l'acide carboxylique et ce, de façon d'autant plus importante lorsque cette fonction se trouve proche du centre de la molécule. Ainsi nous pouvons supposer une même évolution des points de fusion des sels de sodium ce qui explique que la température T_L du C_8C_4Na est inférieure à celle du C_3C_9Na .

De façon générale, l'introduction d'une fonction ester dans la chaîne carbonée du surfactif rend celui-ci plus hydrophile d'où des concentrations C_{MH} , C_{HC} et C_{CL} plus élevées et une température de Krafft et des températures T_H et T_L moins élevées que celles du carboxylate de sodium correspondant. D'après la littérature, ces tendances ont déjà été observées dans les cas du $C_{18:1}Na$ et du $C_{18}Na$.

En ce qui concerne l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$), dont la formule développée est donnée dans le schéma 17, nous pouvons le comparer au stéarate de sodium ($C_{18}Na$) comportant quasiment un nombre identique de carbones.

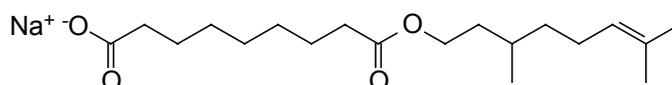


Schéma 17 : Formule développée de l'azélate de monocitronyle de sodium.

Tout d'abord, nous pouvons constater d'après le tableau 21 que la concentration C_{MH} du CitroC₉Na est très largement supérieure à celle du C₁₈Na mais aussi à celle de C_{18:1}Na. Ceci a tendance à montrer que les ramifications et la fonction ester augmentent l'hydrophilie du surfactif. Cette remarque est également valable pour la température de Krafft car celle du CitroC₉Na est inférieure à celles du C₁₈Na et du C_{18:1}Na [174, 183, 203, 204].

Par ailleurs, nous constatons qu'aucune phase isotrope (cubique) n'est présente entre les 2 phases anisotropes (hexagonale et lamellaire) et que la concentration C_{HL} est nettement supérieure aux concentrations C_{HC} et C_{CL} du C₁₈Na et du C_{18:1}Na.

Enfin les températures T_H et T_L sont inférieures à celles du C₁₈Na et du C_{18:1}Na. La forte diminution de T_H pour le CitroC₉Na par rapport à celle du C₁₈Na peut vraisemblablement être expliquée par une structure chimique plus « complexe » ne permettant pas un empilement maximal des molécules et se traduisant par une température de transition moindre. La température T_L correspond, elle, au point de fusion du surfactif. Or nous avons vu précédemment que le point de fusion du monoester acide était abaissé par l'introduction d'une fonction ester, d'une double liaison et de ramifications ce qui laisse supposer la même évolution pour les points de fusion des sels de monoesters.

Cette étude préliminaire des monoesters de sodium (C₈C₄Na, C₃C₉Na et CitroC₉Na) a été poursuivie par des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles au Centre d'Energie Atomique de Saclay en collaboration avec M^{me} Fabienne Testard afin de déterminer les paramètres caractéristiques des différentes phases. Ces expériences consistent à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X et à mesurer la répartition spatiale de la diffusion produite par l'échantillon (schéma 18). En effet, les photons X interagissent avec les électrons et fournissent des informations sur les fluctuations de densité électronique. La direction incidente du rayonnement est repérée par un vecteur appelé vecteur d'onde K_i , le module de ce vecteur est égal à λ^{-1} où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé. La direction du rayonnement diffusé est repérée par le vecteur K_f . L'angle défini par les 2 vecteurs K_i et K_f est appelé angle de diffusion et dénommé 2θ . Un vecteur de diffusion q est également défini et est égal à la différence $K_f - K_i$. Un appareillage de diffusion est constitué de quatre ensembles principaux qui sont la source de rayons X, le système de collimation, l'ensemble porte-échantillon et le système de détection.

On postule ensuite une structure a priori avec un certain nombre de paramètres à faire varier (nombre de molécules par agrégat, volume de la tête polaire et de la queue hydrophobe)

pour ajuster au mieux le spectre théorique au spectre expérimental. Malheureusement, aucune conclusion n'a pu être tirée de cette étude, le contraste n'étant pas suffisamment important. La figure 33 montre le signal obtenu pour un système contenant 5% massique de succinate de monoocyle de sodium et le signal théorique que l'on devrait avoir dans le cas de sphères.

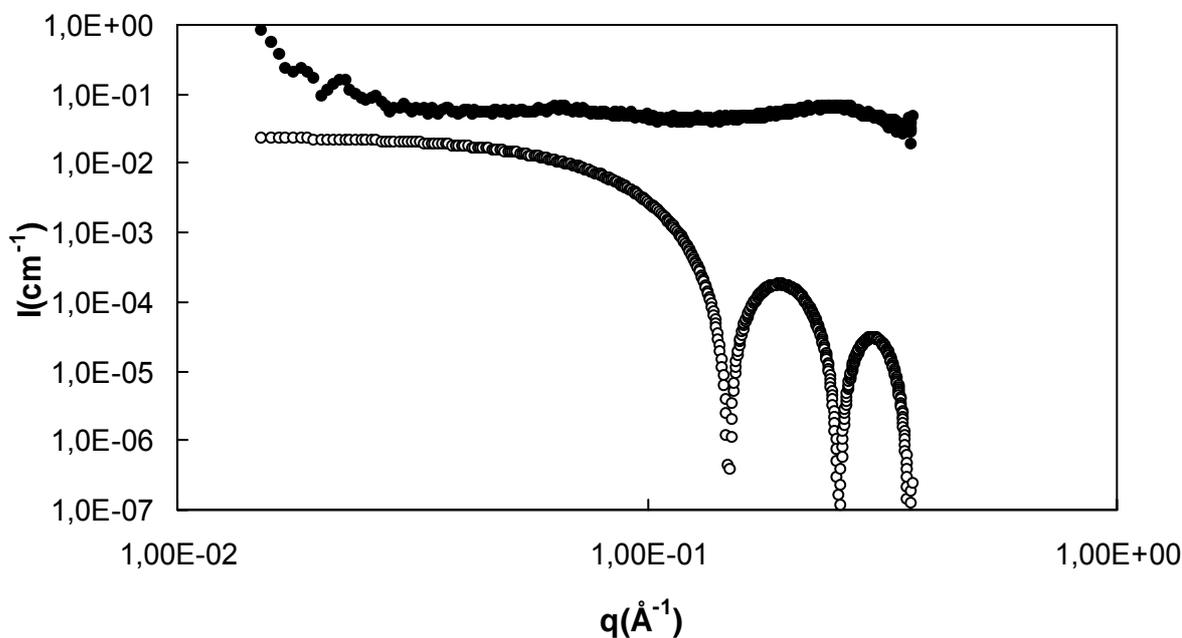


Figure 33 : Intensité diffusée des rayons X pour une solution aqueuse à 5% massique de succinate de monoocyle de sodium (●) et signal théorique dans le cas de sphères (○).

Des expériences de diffusion de neutrons seraient mieux adaptées étant donné que l'on utilise alors un solvant deutéré. Mais l'accès à ces machines étant soumis à des conditions strictes et la durée pour chaque utilisateur étant limitée à quelques journées par an, il nous a été impossible de réaliser cette étude.

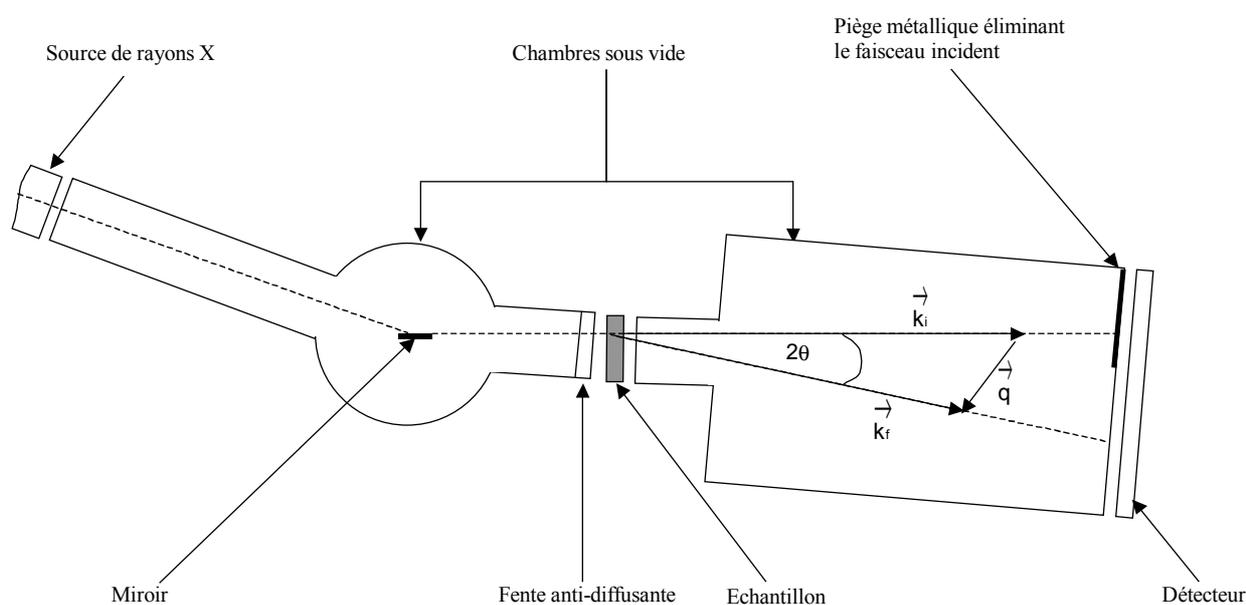


Schéma 18 : Principe d'une expérience de diffusion.

1.4) Biodégradabilité et cytotoxicité

1.4.1) Etude de la biodégradabilité

La détermination de la biodégradabilité des agents de surface consiste à reconstituer, en laboratoire, les processus de dégradation qui peuvent se produire dans les stations d'épuration. Ce type d'étude permet ainsi de prévoir le comportement des produits dans ces centres, leur persistance dans l'environnement et donc d'évaluer leur impact sur les écosystèmes. Le protocole utilisé fait intervenir des processus complexes dont certains biologiques, et n'a pas un caractère rigoureux. L'étude de la biodégradabilité primaire (perte des propriétés surfactives) constitue la première information à obtenir dans le cas des agents de surface car les nuisances occasionnées par ces produits sont souvent liées à leur propriété surfactive. Cependant l'étude de la biodégradabilité ultime (en CO_2 et H_2O) est maintenant considérée comme un complément indispensable à une évaluation des risques liés à la fabrication et à l'emploi de telles substances. En fonction des propriétés physiques du produit à tester telles que sa solubilité, sa volatilité et son absorption, une méthode adaptée doit être choisie. Selon l'OCDE, il en existe quatre qui consistent à suivre soit la disparition de carbone organique dissous, soit le dégagement du dioxyde de carbone, soit la diminution de l'oxygène dissous, soit la consommation d'oxygène.

L'étude de la biodégradabilité a été réalisée dans le laboratoire analytique de la société A.R.D. avec la contribution de M^{me} Marianne Dargelos. Nous avons évalué la **biodégradabilité aérobie ultime** en suivant la directive OCDE 301F sur les produits chimiques. Celle-ci est équivalente à la directive européenne n°92/69 partie C4-D et à la norme AFNOR NF EN ISO 9408. La notion de biodégradabilité ultime est retenue pour l'évaluation des risques dus aux substances chimiques quelles qu'elles soient et pour l'attribution des écolabels concernant les lessives.

Pour pouvoir calculer cette biodégradabilité, il faut accéder aux données suivantes :

- ✓ **la Demande Biologique en Oxygène (DBO)** que nous avons déterminée à l'aide d'un respiromètre fermé. Un volume mesuré de milieu minéral, préparé à partir de solutions mères ayant une concentration appropriée en composés minéraux tels que des phosphates de potassium et de sodium, du chlorure d'ammonium, du chlorure de calcium, du sulfate de magnésium et du chlorure de fer, et contenant à la fois des bactéries issues de boues d'une station d'épuration d'eaux ménagères et une

concentration connue de substance d'essai comme unique source nominale de carbone organique, est soumis à une agitation dans un flacon fermé à 20°C pendant 28 jours. Si la biodégradation a lieu, les micro-organismes consomment de l'oxygène et produisent du dioxyde de carbone absorbé par du natron (Na_2CO_3), ce qui entraîne une baisse de la pression dans le récipient. Cette diminution de pression est détectée par un manomètre qui déclenche la production d'oxygène par électrolyse. Lorsque la pression initiale est rétablie, l'électrolyse est interrompue et la quantité d'électricité utilisée mesurée par le moniteur. Cette quantité d'électricité est proportionnelle à la quantité consommée d'oxygène (mg/mg de produit). Celle-ci est enregistrée au cours du temps par un ordinateur.

- ✓ **la Demande théorique en Oxygène (DthO)** calculée à partir de la formule brute du produit. Il s'agit de la quantité totale d'oxygène nécessaire pour parvenir à l'oxydation complète d'un produit chimique et est exprimée en mg d'oxygène nécessaire par mg de substance d'essai. Elle est calculée à partir de la formule moléculaire par application de l'équation 22 où H, C, Cl, N, S, P, Na et O représentent le nombre de chacun de ces atomes dans une mole de produit.

$$\text{DthO} = 16 \times \frac{(2 \times \text{C} + 0,5 \times (\text{H} - \text{Cl} - 3 \times \text{N}) + 3 \times \text{S} + 2,5 \times \text{P} + 0,5 \times \text{Na} - \text{O})}{\text{PM}} \quad (22)$$

Dans le cas du succinate de monoocytyle de sodium ($\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$) ou de l'azélate de monopropyle de sodium ($\text{C}_3\text{C}_9\text{Na}$), de même formule brute ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Na}$), le calcul de la DthO est donné par l'équation 23.

$$\text{DthO} = 16 \times \frac{(2 \times 12 + 0,5 \times (21 - 0 - 3 \times 0) + 3 \times 0 + 2,5 \times 0 + 0,5 \times 1 - 4)}{252} = 1,97 \text{ mg O}_2/\text{mg} \quad (23)$$

La biodégradabilité est exprimée par l'équation 24.

$$\% \text{ dégradation} = \frac{\text{DBO}}{\text{DthO}} \times 100 \quad (24)$$

Un respiromètre permet de suivre la biodégradabilité de 4 produits ainsi que celle du témoin choisi, l'acétate de sodium. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'azélate de monocitronyle de sodium (CitrC_9Na), surfactif 100% végétal et aux surfactifs comportant 12 carbones de façon à comparer la biodégradabilité des monoesters (succinate de monoocytyle de sodium ($\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$) et azélate de monopropyle de sodium ($\text{C}_3\text{C}_9\text{Na}$)) à celle du laurate de sodium (C_{12}Na). Habituellement, les expériences sont effectuées à une concentration de 100 mg/L de produit à tester de façon à avoir une DthO d'au moins 50 à 100 mg/L et sont

doublées afin de vérifier leur reproductibilité. Dans ce cas, nous avons choisi d'effectuer les expériences à 2 concentrations différentes, 40 et 80 mg/L (DthO comprise entre 79 et 196 mg/L), afin d'éviter un effet inhibiteur du produit testé sur les bactéries. Toutefois un problème ayant eu lieu sur le manomètre du réacteur contenant le succinate de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na) à 80 mg/L et aboutissant à un pourcentage de biodégradabilité de l'ordre de 800%, nous n'avons pu tenir compte que des résultats obtenus avec 40 mg/L de produit.

L'interprétation des résultats n'est possible que si les critères de validité de la technique énoncés dans la norme sont vérifiés c'est-à-dire si :

- ✓ La dégradation du témoin (acétate de sodium) atteint 60% en moins de 14 jours. Dans notre étude, cette valeur est atteinte après 2 jours.
- ✓ La consommation de l'inoculum seul (blanc) est inférieure à 60 mg/L à 28 jours et est comprise entre 20 et 30 mg/L. Nous l'avons trouvée égale à 26 mg/L à 28 jours.
- ✓ Le pH dans les réacteurs à la fin de la manipulation est compris entre 6 et 8,5 ce que nous avons pu vérifier.
- ✓ La dégradation des produits est supérieure à 60% dans un intervalle de 10 jours dès que 10% de la biodégradabilité est atteinte et au maximum en 28 jours d'après la norme. Dans notre étude, les pourcentages de biodégradabilité atteints 10 jours après avoir été égaux à 10% sont de 70, 54, 56 et 49% respectivement pour le laurate de sodium ($C_{12}Na$), le succinate de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na), l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) et l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$).

La figure 34 montre l'évolution au cours du temps de la biodégradabilité réelle de ces produits, c'est-à-dire corrigée par rapport à un témoin ne contenant que le milieu minéral.

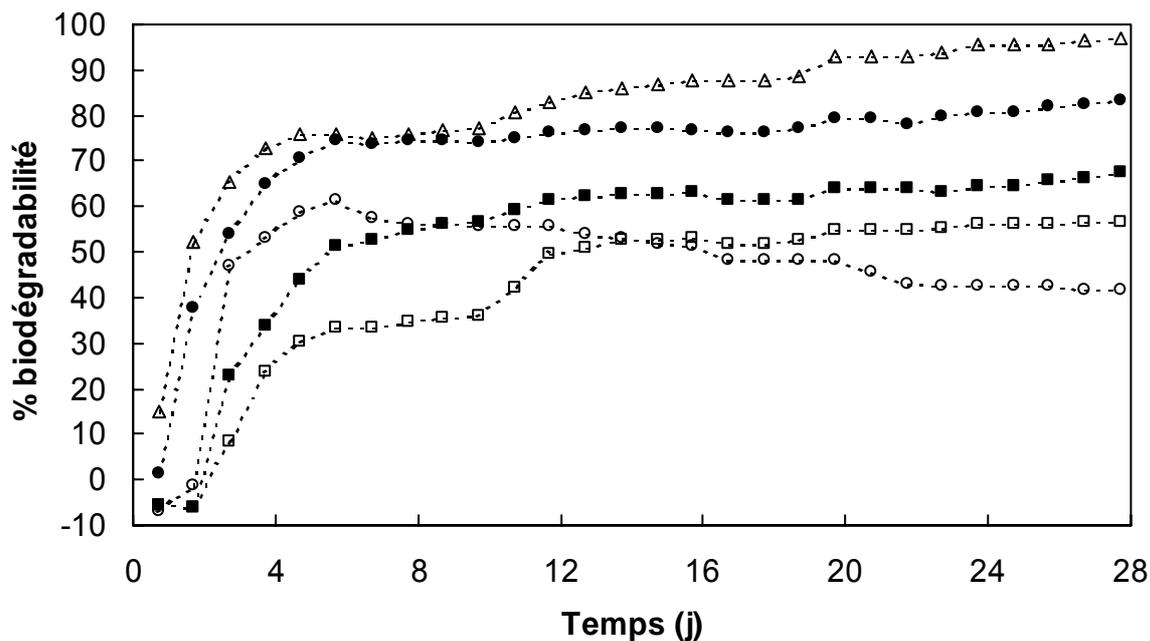


Figure 34 : Evolution de la biodégradabilité de surfactifs en fonction du temps : laurate de Na (C₁₂Na) (●), succinate de monoocytyle de Na (C₈C₄Na) (○), azélate de monopropyle de Na (C₃C₉Na) (■), azélate de monocitronyle de Na (CitroC₉Na) (□) et du témoin l'acétate de Na (C₂Na) (△).

La biodégradabilité du **laurate de sodium** (C₁₂Na) est de 70% après 5 jours. Cette valeur est proche de celle déterminée par R.D. Swisher et égale à 58% [205]. Parmi les produits étudiés, le laurate de sodium présente la meilleure biodégradabilité après 28 jours soit 83% contre **68, 57 et 42%** respectivement pour l'**azélate de monopropyle de sodium** (C₃C₉Na), l'**azélate de monocitronyle de sodium** (CitroC₉Na) et le **succinate de monoocytyle de sodium** (C₈C₄Na). Notons toutefois que les résultats obtenus pour le succinate de monoocytyle de sodium doivent être considérés avec précaution. En effet, sa biodégradabilité n'évolue pas de façon régulière et diminue après 6 jours. Ce phénomène correspond à une consommation constante d'oxygène dans ce réacteur alors que celle-ci continue d'augmenter dans les réacteurs servant de référence pour mesurer la consommation d'oxygène des bactéries. Il peut s'expliquer soit par un problème de détection manométrique, soit par l'arrêt de l'activité des bactéries à cause de la toxicité du produit. Cette dernière hypothèse paraît peu vraisemblable étant donné que la biodégradabilité était amorcée. Il faut toutefois souligner que la biodégradabilité du succinate de monoocytyle de sodium est supérieure à 60% à 6 jours ce qui signifie que le produit est facilement biodégradable. Il aurait été souhaitable de confirmer ce résultat en répétant l'expérience. Cela n'a été possible car nous ne disposons que d'un temps limité pour réaliser les expériences au sein de la société A.R.D..

Nous avons également évalué le pourcentage de biodégradabilité par jour, déterminé par simple régression linéaire sur les 5 premiers jours de l'expérience en tenant compte de la biodégradabilité nulle au début de chaque expérience. Notons que le pourcentage de biodégradabilité au début des expériences est parfois négatif ce qui peut être dû à la toxicité du produit envers certaines catégories de bactéries.

Produits	% biodégradabilité/jour
Acétate de sodium (C_2Na)	14,2
Laurate de sodium ($C_{12}Na$)	16,6
Succinate de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na)	15,7
Azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na)	11,1
Azélate de monocitronyle de sodium (Citro C_9Na)	7,7

Tableau 22 : Evolution de la biodégradabilité de 4 surfactifs ainsi que de l'acétate de sodium au cours des 5 premiers jours.

Les résultats obtenus (tableau 22) confirment que le succinate de monoocytyle de sodium a tendance à se biodégrader assez facilement et montrent que, pour une même longueur carbonée, l'introduction d'une fonction ester diminue légèrement la biodégradabilité du produit puisque le pourcentage de biodégradabilité par jour du succinate de monoocytyle de sodium et de l'azélate de monopropyle de sodium sont inférieurs à celui du laurate de sodium, tout en restant élevés.

De plus, il semble que la biodégradabilité soit influencée par la longueur carbonée du surfactif ou par l'introduction d'une ramification ou d'une insaturation puisque le pourcentage de biodégradabilité par jour de l'azélate de monocitronyle de sodium est largement inférieur à ceux du succinate de monoocytyle de sodium et de l'azélate de monopropyle de sodium. Dans le cas des savons de sodium saturés, la longueur carbonée du surfactif limite sa biodégradabilité puisque sa solubilité est réduite du fait de sa température de Krafft élevée [206] ce qui n'est pas le cas pour l'azélate de monocitronyle de sodium dont la température de Krafft est inférieure à 10°C. L'introduction d'une insaturation ou d'une ramification diminue cette température comme nous l'avons vu précédemment. Or la biodégradabilité de l'oléate de sodium (64% en 5 jours) est supérieure à celle du stéarate de sodium (53% en 5 jours) [205]. Les ramifications seraient donc à l'origine de la biodégradabilité moindre de l'azélate du monocitronyle de sodium en comparaison avec celles des 2 autres monoesters de sodium.

La communauté européenne impose un taux de biodégradation ultime minimum de 60% [206, 207] qui est atteint par les trois surfactifs synthétisés. Néanmoins, il serait souhaitable de confirmer les résultats obtenus avec le succinate de monoctyle de sodium pour lequel nous avons remarqué une anomalie et avec l'azélate de monocitronyle de sodium qui montre un taux limite de biodégradabilité.

1.4.2) Etude de la cytotoxicité

L'étude de la cytotoxicité a été réalisée dans le Laboratoire de Virologie du CHU de Lille en collaboration avec M^{me} Anny Dewilde. La cytotoxicité des surfactifs a été évaluée *in vitro* par le test au rouge neutre et comparée à celle des savons traditionnels. Ce test constitue une alternative à l'expérimentation animale pour évaluer un effet irritant cutané des produits cosmétiques ou pharmaceutiques [208, 209]. Le rouge neutre est un colorant cationique vital (schéma 19) qui se concentre dans les lysosomes des cellules vivantes. Ces derniers sont des compartiments cytoplasmiques qui renferment un mélange d'hydrolases acides nécessaires à la digestion de substrats d'origine exogène ou endogène. Ce phénomène intervient dans de nombreux processus biologiques comme la défense et la nutrition des organismes [210].

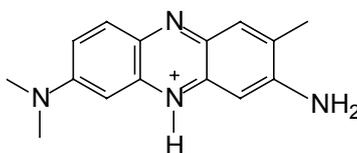


Schéma 19 : Formule chimique du rouge neutre.

Le test de « Neutral Red Uptake » (NRU) consiste à incuber des cellules vivantes avec le produit dont on veut évaluer la cytotoxicité puis à déterminer le pourcentage de cellules survivantes après 24 heures et après addition de rouge neutre par dosage spectrophotométrique du rouge neutre accumulé dans les cellules. On détermine la Concentration Inhibitrice 50% du produit notée CI50, qui correspond à la concentration détruisant 50% des cellules. Un examen microscopique direct des cellules incubées avec le produit est réalisé avant l'addition de rouge neutre pour apprécier « visuellement » la cytotoxicité. Les photos ci-après représentent le témoin avec des cellules Hep2 saines, le puits correspondant à une concentration proche de la CI50 et des cellules complètement détruites par l'octanoate de sodium.

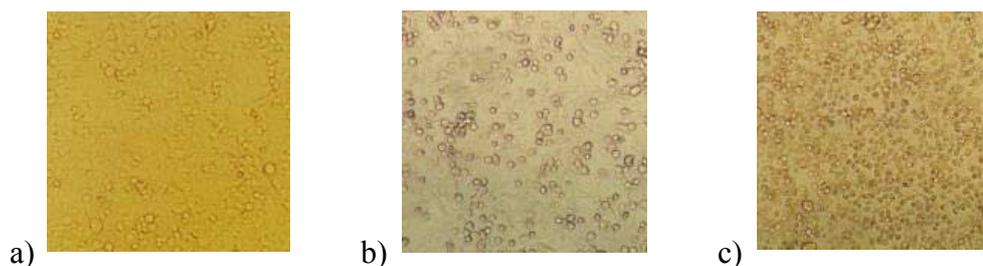


Figure 35 : a) Cellules Hep2 saines, b) cellules détruites à environ 50% pour 6 mmol.L⁻¹ d'octanoate de sodium, c) cellules entièrement détruites pour 30 mmol.L⁻¹ d'octanoate de sodium.

Des tests de cytotoxicité ont été réalisés sur 14 composés : 5 monoesters de sodium de l'acide succinique, 5 monoesters de sodium de l'acide azélaïque et 4 alkylcarboxylates de sodium. Les cellules employées étaient de 2 types : les cellules Hep2 (cellules humaines provenant d'un cancer de larynx) et les cellules 3T3-clone A31 (fibroblastes embryonnaires de souris) dont l'utilisation est préconisée à l'échelon européen pour l'évaluation de la cytotoxicité et de la phototoxicité des produits cosmétiques, pharmaceutiques, industriels ou ménagers [211]. Notre étude s'est limitée aux composés ayant une longueur carbonée inférieure à 19 carbones pour des raisons de solubilité dans le milieu de culture à 37°C.

La figure 36 met en évidence la diminution de la CI50 des surfactifs (égale à la moyenne arithmétique de 3 mesures) déterminée sur cellules Hep2 avec leur longueur carbonée suivant une loi logarithmique, ce qui signifie que la cytotoxicité augmente exponentiellement avec le nombre total de carbones. Une étude similaire réalisée par Okamoto avait également permis de mettre en évidence l'augmentation de la cytotoxicité des alkylsulfates de sodium avec leur longueur carbonée [212]. Nous pouvons également constater que les monoesters de sodium sont environ 5 fois moins toxiques que les carboxylates de sodium comportant un nombre équivalent de carbones. Ce comportement résulte probablement des différences de solubilité des surfactifs dans l'eau. Si cette interprétation est exacte, on devrait observer une corrélation entre la CI50 et la CMC d'un composé donné puisque la CMC des carboxylates de sodium diminue lorsque l'hydrophobie de la chaîne hydrocarbonée augmente. C'est effectivement ce que nous observons dans la figure 37 où nous avons exprimé sur une double échelle logarithmique l'évolution de la CI50 de tous les composés étudiés (sauf l'acétate de sodium et l'azélate de monométhyle de sodium qui n'ont pas de CMC à température ambiante) en fonction de leur CMC [213]. Si l'on analyse plus en détail la figure 37, on constate que la CI50 des surfactifs est toujours bien inférieure à leur CMC. Il n'est donc pas nécessaire que les surfactifs soient sous forme de micelles pour exprimer leur cytotoxicité. On peut donc en

déduire que les surfactifs sous forme monomoléculaire interagissent avec les cellules en s'immisçant entre les phospholipides et fragilisent la membrane [213].

En accord avec cette interprétation, le succinate de monocitronyle de sodium (CitroC₄Na) (14 carbones) se révèle être le monoester dérivé d'alcool odoriférant le moins toxique puisque sa CI50 est voisine de celle du décanoate de sodium (C₁₀Na) alors que l'azélate de monocitronyle de sodium (CitroC₉Na) et de monomenthyle de sodium (MenthC₉Na) (19 carbones) présentent des cytotoxicités proches de celle du laurate de sodium (C₁₂Na).

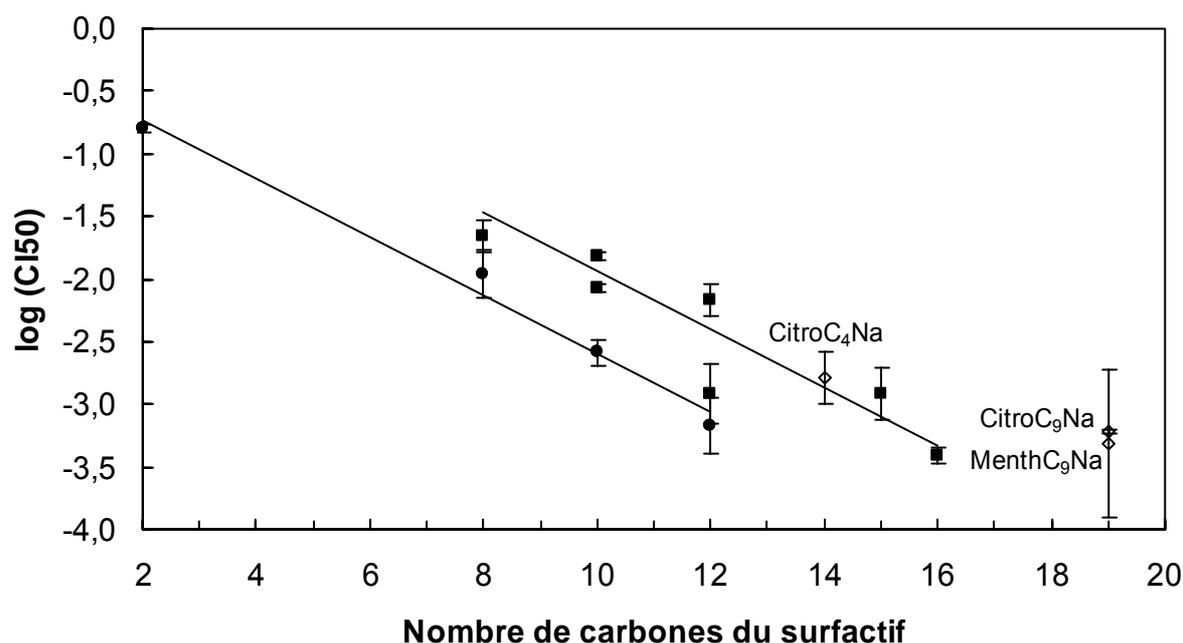


Figure 36 : Valeurs du logarithme des CI50 (mol/L) déterminées sur cellules Hep2 en fonction de la longueur carbonée des surfactifs : (●) C_mNa, (■) C_mC₄Na et C_mC₉Na, (◇) monoesters de sodium dérivés d'alcools odoriférants.

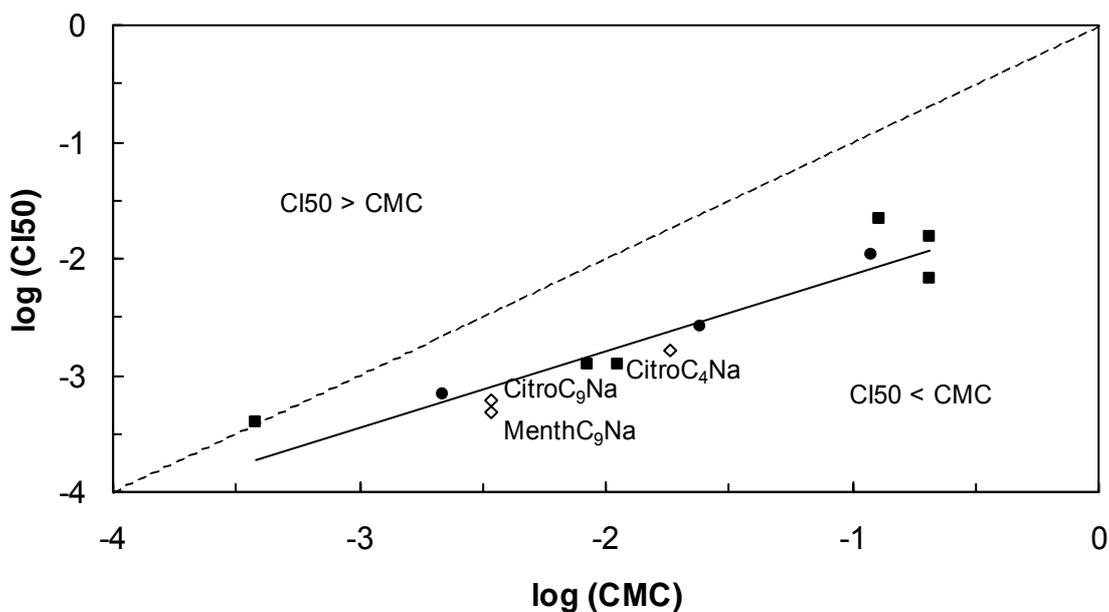


Figure 37 : Evolution du logarithme de la CI50 (mol/l) des différents surfactifs déterminées sur cellules Hep2 en fonction du logarithme de leur CMC (mol/L) : (●) C_mNa, (■) C_mC₄Na et C_mC₉Na, (◇) monoesters de sodium dérivés d'alcools odoriférants.

Une étude identique a été menée sur des cellules 3T3 et a abouti à des résultats quasiment similaires comme le montre la figure 38 pour 3 d'entre eux.

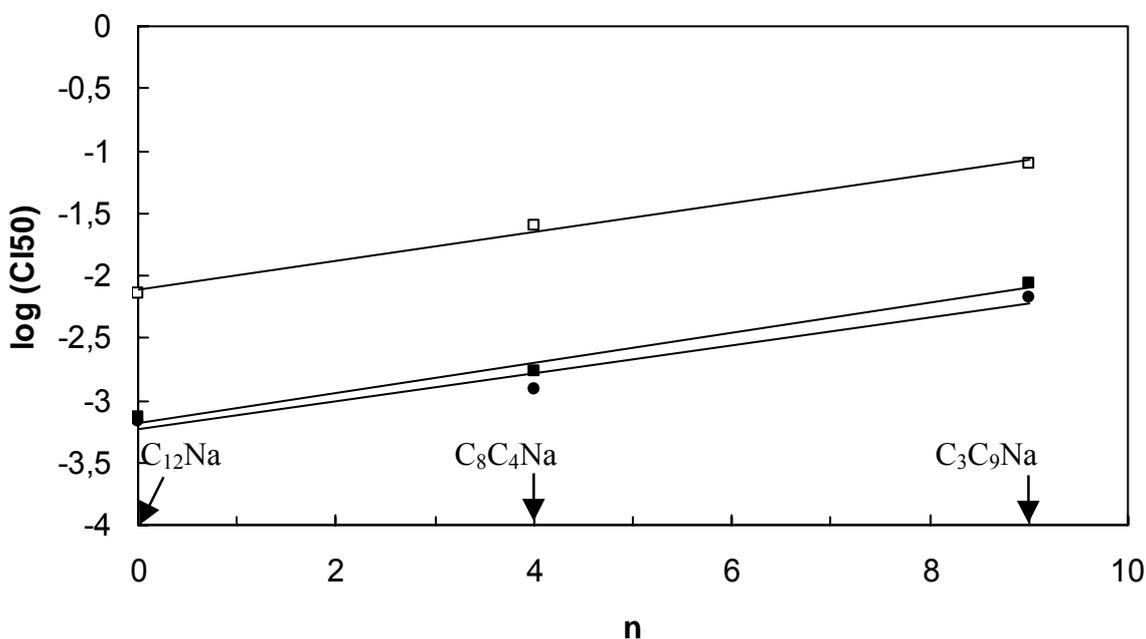


Figure 38 : CI50 déterminées par le test NRU sur cellules Hep2 (●) et sur 3T3 (■) ainsi que par le test NRR sur cellules Hep 2 (□) en fonction de la position de la fonction ester de surfactifs en C12, notée n.

Les photos ci-après représentent le témoin avec des cellules 3T3 saines, le puits correspondant à une concentration proche de la CI50 et des cellules complètement détruites par l'octanoate de sodium.



Figure 39 : a) Cellules 3T3 saines, b) cellules détruites à environ 50% pour 6 mmol.L^{-1} d'octanoate de sodium, c) cellules entièrement détruites pour 30 mmol.L^{-1} d'octanoate de sodium.

Par ailleurs, il existe un test appelé « Neutral Red Release » (NRR) qui a été développé afin de mesurer la toxicité **immédiate** de substances introduites à **fortes concentrations** contrairement au test NRU qui permet de déterminer leur toxicité après des temps d'exposition relativement **longs** (24 heures) et à **faibles concentrations**. Dans notre cas, nous n'avons pas testé de très fortes concentrations (5% massique au maximum). C'est pour cette raison et pour des problèmes de praticabilité que nous avons laissé le produit en contact avec les cellules pendant 10 minute au lieu de 1. Les cellules sont tout d'abord mises en présence du rouge neutre puis exposées à la substance à tester. La quantité de colorant libérée par les cellules en culture révèle l'importance des dégâts de la membrane cellulaire et aboutit à la détermination de la CI50 du composé. La cytotoxicité des 3 surfactifs en C12 ont été déterminée par ce protocole sur des cellules 3T3. La figure 38 montre que les CI50 sont supérieures à celles déterminées par le test NRU mais évoluent de façon identique selon la position de la fonction ester, notée n.

Cette étude montre que la cytotoxicité des monoesters de sodium est inférieure à celle des savons de sodium comportant une longueur carbonée identique et que cette propriété ne représente pas à priori un facteur limitant pour leur utilisation en cosmétologie.

2) Hydrolyse des monoesters amphiphiles

La connaissance de l'influence des conditions physico-chimiques sur la stabilité des monoesters de sodium est cruciale dans une perspective d'application industrielle. Les esters sont sensibles à l'hydrolyse ce qui peut être souhaitable par exemple dans le cas de surfactifs dérivés d'alcools odoriférants. En effet, une molécule parfumée liée par une fonction ester à un fragment amphiphile éviterait les pertes par volatilisation pendant les phases de fabrication et de stockage mais pourrait être libérée lentement pendant l'utilisation du produit sous l'influence d'un facteur déclenchant. Le clivage des monoesters pourrait ainsi être provoqué par les bactéries présentes sur la peau ou par des enzymes de type estérases ou par un milieu

acide ou alcalin. Cependant la vitesse d'hydrolyse est influencée par certains facteurs comme la structure moléculaire de l'ester, sa concentration, la température, le solvant... Par exemple, un groupe ester est fortement stabilisé par une fonction α -sulfonate comme cela a été démontré pour les esters de méthyle α -sulfonates [214].

2.1) Influence du pH sur l'hydrolyse des monoesters de sodium en C12

La stabilité du succinate de monoocyle de sodium (C_8C_4Na) et de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) a été étudiée à température ambiante en solution aqueuse à pH naturel (obtenu par simple dissolution du composé dans l'eau), et en milieu tamponné à pH 7 et 11 régulièrement réajustés. Les surfactifs étaient introduits à 0,25 mol/L de façon à se situer au-dessus de leur CMC, qui sont respectivement égales à 0,01 mol/L et à 0,21 mol/L, et à bénéficier ainsi de leurs propriétés surfactives. Le suivi au cours du temps de la composition du milieu était réalisé à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse dans les conditions explicitées au paragraphe 1 de la partie expérimentale du chapitre 1.

Cette étude, réalisée durant 30 jours, a révélé que ces 2 monoesters sont parfaitement stables à pH 7. Leur comportement est quasi-identique à pH naturel (9,0 pour C_8C_4Na et 8,7 pour C_3C_9Na) puisqu'il subsiste 81% de C_8C_4Na et 89% de C_3C_9Na au terme de cette étude. Cependant ces surfactifs s'avèrent beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse à pH = 11 comme le montre la figure 40. La demi-hydrolyse du C_8C_4Na et du C_3C_9Na est atteinte après respectivement 34 et 6,5 heures. La plus grande stabilité du C_8C_4Na est probablement due à la présence d'agrégats micellaires au sein desquels se trouverait protégée la fonction ester puisque nous sommes, dans ce cas, très largement au-dessus de la CMC contrairement au C_3C_9Na . Pour ce dernier composé, une partie importante des molécules se trouve donc sous forme monomoléculaire dans un environnement aqueux. L'influence d'agrégats sur l'hydrolyse d'esters a déjà été démontrée par exemple dans le cas d'acétates d'alkyle [215, 216]. D'autre part, nous pouvons également supposer que la présence de la fonction carboxylique, plus proche de la fonction ester dans le cas du C_8C_4Na , ralentit l'hydrolyse de cette fonction par encombrement stérique comme cela avait été avancé pour la fonction sulfonate dans le cas d' α -sulfopélargonates d'alkyle [217].

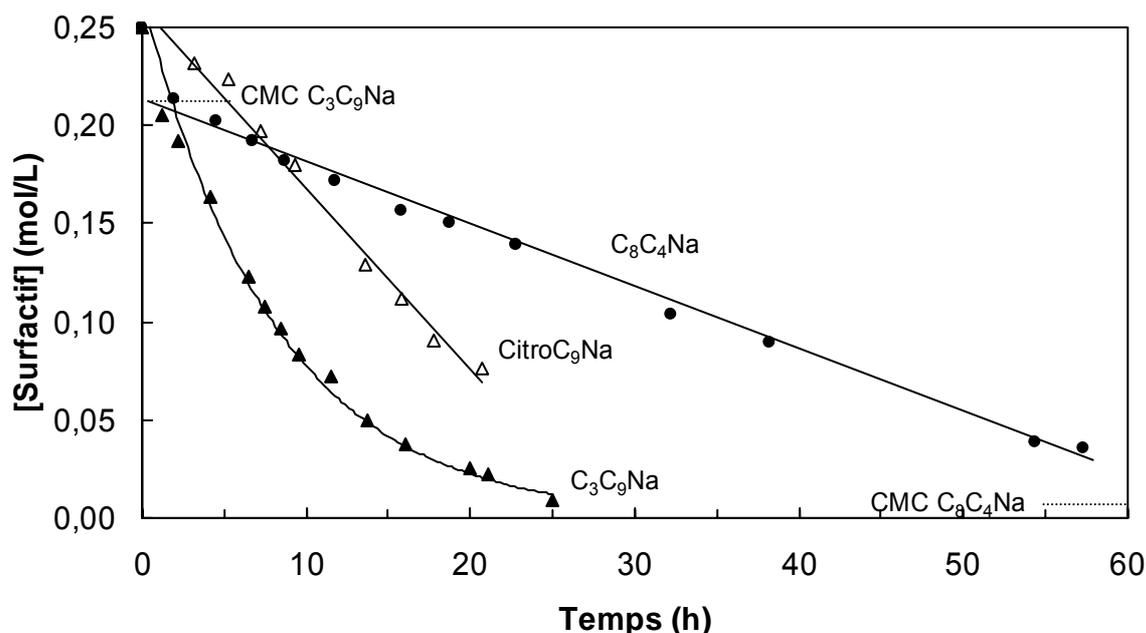


Figure 40 : Evolution au cours du temps de la concentration de succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) (\bullet), d'azélate de mono-propyle de sodium (C_3C_9Na) (\blacktriangle) et d'azélate de mono-citronyle de sodium ($CitroC_9Na$) (\triangle) en solution aqueuse à $pH = 11$ et à $20^\circ C$.

2.2) Libération contrôlée de molécules parfumées

Nous avons choisi d'étudier la stabilité à $pH 7$, 11 et naturel à température ambiante de l'azélate de mono-citronyle de sodium ($CitroC_9Na$) et de l'azélate de mono-menthyle de sodium ($MenthC_9Na$) en solution aqueuse à $0,25 \text{ mol/L}$. L'hydrolyse de ces surfactifs présente un double intérêt : la libération d'un agent anti-acnéique, l'acide azélaïque et d'un alcool odoriférant, le citronellol ou le menthol.

Cette étude, menée durant 30 jours, a montré que le $MenthC_9Na$ est parfaitement stable à $pH 7$ et naturel (égal à $9,6$). De plus, il s'avère être peu sensible à $pH 11$: seulement 25% de ce surfactif sont hydrolysés après 30 jours. Les explications proposées précédemment peuvent être reprises puisque la concentration utilisée est très supérieure à la CMC de ce surfactif ($0,003 \text{ mol/L}$). De plus, le cycle à 6 carbones encombre davantage la fonction ester en comparaison avec le C_3C_9Na ce qui peut ralentir son hydrolyse. Il faut également considérer la solubilité du produit qui s'avère faible à $pH = 7$ et qui peut par conséquent limiter ce phénomène. Quant au $CitroC_9Na$, la demi-hydrolyse à pH naturel (c'est-à-dire à $8,0$), 7 et 11 est atteinte après respectivement $22,5$; $26,6$ et $0,6$ jours comme le montre la figure 41. La stabilité de ce composé, supérieure à celle du C_3C_9Na à $pH = 11$ (figure 40), peut être due à une longueur carbonée plus importante, à un encombrement stérique substantiel dû aux ramifications et à sa CMC, égale à $0,003 \text{ mol/L}$ c'est-à-dire 60 fois plus faible que celle du C_3C_9Na .

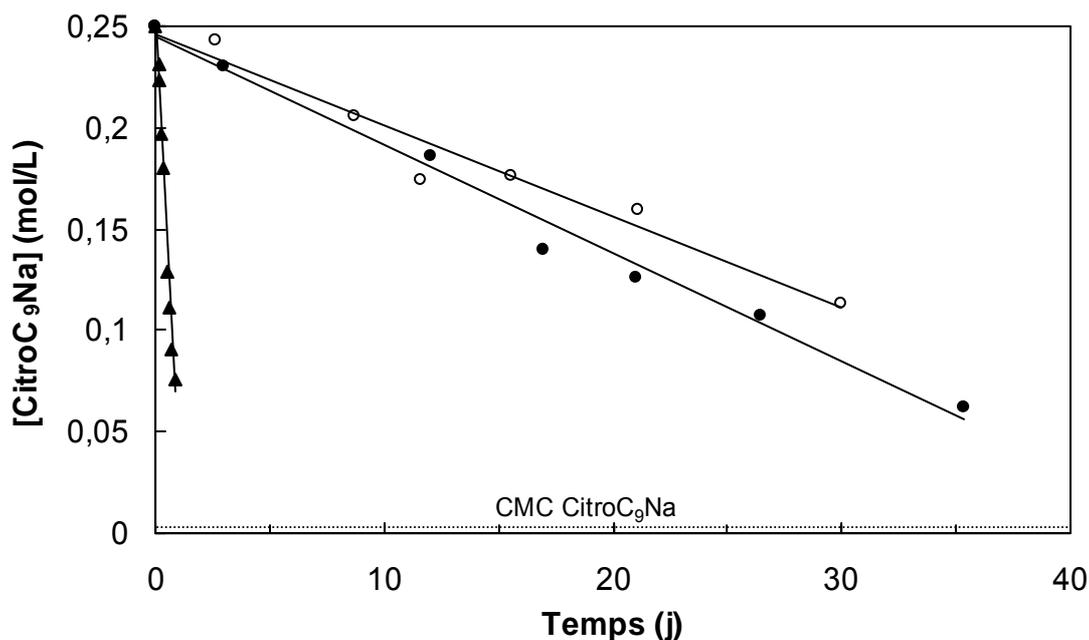


Figure 41 : Evolution au cours du temps de la concentration en azélate de monocitronyle de sodium (CitroC₉Na) sans ajustement du pH (●), à pH = 7 (○), à pH = 11 (▲) et à 20°C.

Cette étude a révélé que les monoesters dérivés d'alcools « classiques » sont stables à pH naturel et 7. Afin de conserver leurs propriétés surfactives, il sera donc recommandé de les utiliser dans ces conditions. Quant aux sels de monoesters synthétisés à partir d'alcools odoriférants, il sera préférable d'utiliser le CitroC₉Na à pH naturel et 7 si l'on veut un lent relargage de la molécule parfumée. Le MenthC₉Na présente la particularité d'être relativement stable à ces 3 pH ce qui interdit d'utiliser le pH comme paramètre déclencheur de relargage du menthol dans les conditions habituelles d'emploi des produits formulés.

2.3) Interprétation cinétique des résultats

L'hydrolyse des monoesters de sodium a été menée à 0,25 mol/L c'est-à-dire à une concentration supérieure à leur CMC. Par conséquent, une partie des molécules de surfactifs se trouve sous forme de micelles et une partie sous forme monomoléculaire comme le montre le schéma 20.

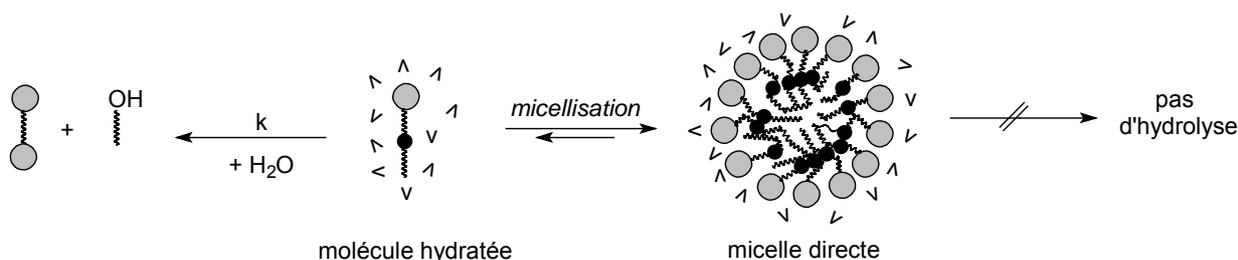


Schéma 20 : Equilibre intervenant pour des concentrations en surfactif supérieures ou égales à sa CMC (v symbolise une molécule d'eau).

Pour des concentrations de surfactifs supérieures à la CMC, la concentration de surfactif sous forme *monomoléculaire* est constante et égale à sa CMC. Si l'on fait l'hypothèse que les molécules de surfactif incluses dans les micelles ne peuvent être hydrolysées en raison de l'environnement hydrophobe qui règne autour de la fonction ester, on peut écrire :

$$v = \frac{d[SA]}{dt} = -k \times [SA]_{\text{mono}} = -k \times \text{CMC} \quad (25)$$

où k est la constante de vitesse d'hydrolyse (schéma 20) et $[SA]_{\text{mono}}$, la concentration du surfactif sous forme monomoléculaire et $[SA]$ la concentration totale en surfactif.

Après intégration, on obtient la relation 26 :

$$[SA](t) = 0,25 - k \times \text{CMC} \times t \quad (26)$$

La concentration en surfactif diminue donc linéairement avec le temps jusqu'à ce qu'elle devienne inférieure à sa CMC. Dans ce cas, toutes les molécules sont sous forme monomoléculaire et le régime cinétique n'est plus le même. On a alors :

$$v = \frac{d[SA]}{dt} = -k \times [SA]_{\text{mono}} \quad (27)$$

ce qui aboutit à :

$$[SA](t) = \text{CMC} \times \exp(-kt) \quad (28)$$

Ces lois sont effectivement celles que nous observons, à savoir une diminution linéaire en fonction du temps pour les monoesters de sodium possédant une CMC basse (C_8C_4Na et $CitroC_9Na$) et une diminution exponentielle pour l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) qui présente une CMC élevée. En appliquant les modèles aux résultats présentés dans les figures 40 et 41, on obtient les valeurs de constante de vitesse k et de temps de demi-hydrolyse rassemblées dans le tableau 23.

Monoesters de sodium	C ₃ C ₉ Na	C ₈ C ₄ Na	CitroC ₉ Na		
pH	11	11	7	naturel	11
CMC à pH naturel (mol.L ⁻¹)	0,21	0,01	0,003		
k (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)	0,09	0,32	1,5	1,8	73,4
t _{1/2} (jours)	0,3	1,4	26,6	22,5	0,6

Tableau 23 : Constantes de vitesse et temps de demi-hydrolyse du succinate de monoocytyle de sodium (C₈C₄Na), de l'azélate de monopropyle de sodium (C₃C₉Na) et de l'azélate de monocitronyle de sodium (CitroC₉Na).

On constate que la constante k du C₃C₉Na à pH 11 est 3,5 fois moins importante que celle du C₈C₄Na au même pH ce qui équivaut à penser que le déplacement de la fonction ester vers la fonction carboxylate tend à rendre le monoester de sodium plus sensible à l'hydrolyse. De plus, la constante k du CitroC₉Na à pH 11 est beaucoup plus élevée que celles du C₈C₄Na et du C₃C₉Na.

La connaissance de k ne peut être suffisante pour une approche globale du phénomène d'hydrolyse concernant ces monoesters de sodium. En effet, le tableau 23 met en évidence que la constante k et le temps de demi-vie des surfactifs ne varient pas de façon identique. Cela est dû à la valeur de la CMC entrant dans l'équation 26. Ainsi la constante k x CMC du C₃C₉Na est 6 fois plus importante que celle du C₈C₄Na. Cela signifie que le C₃C₉Na est moins stable que le C₈C₄Na à pH 11 et à température ambiante et que son temps de demi-vie est plus court que celui du C₈C₄Na. Un surfactif présentant une CMC basse sera protégé de l'hydrolyse grâce à la présence d'agrégats.

En conclusion, cette étude aura permis de dégager l'influence de la structure du surfactif sur son hydrolyse de façon à moduler la vitesse de relargage d'un alcool odoriférant. Ainsi nous avons montré que l'hydrolyse est plus rapide lorsque la constante de vitesse k et la CMC sont élevées. La constante k augmente avec la longueur carbonée du surfactif ainsi qu'avec le rapprochement de la fonction ester de la fonction carboxylate alors que la CMC du monoester de sodium évolue en sens inverse. La vitesse d'hydrolyse d'un monoester résulte donc du compromis entre ces 2 tendances.

CONCLUSION DU CHAPITRE II

Les études physico-chimiques ont permis de montrer la capacité de ces molécules à former des micelles en milieu aqueux. L'influence de la position ester et de la longueur carbonée totale sur la température de Krafft, la concentration micellaire critique, le diagramme de phases binaire, la biodégradabilité et la cytotoxicité ont également été examinées. Nous avons notamment montré que la température de Krafft des monoesters de sodium est de façon générale inférieure à celle des carboxylates de sodium de même longueur carbonée ce qui présente un avantage considérable puisqu'ils vont posséder des propriétés surfactives dès la **température ambiante**. De plus, leur biodégradabilité et leur cytotoxicité ne représentent pas des facteurs limitant en vue d'applications industrielles.

Enfin l'étude de la stabilité des monoesters de sodium a révélé que l'on peut observer une lente hydrolyse selon le pH de la solution et la structure moléculaire du surfactif, celle-ci jouant sur la valeur de la CMC du surfactif. Ainsi on a montré que seules les molécules non associées en micelles sont susceptibles de s'hydrolyser car l'environnement hydrophobe qui règne au sein de la micelle protège la fonction ester. Or une hydrolyse contrôlée dans le cas de monoesters de sodium dérivés d'alcools odoriférants s'avère très intéressante.

Partie expérimentale du chapitre II

1) Propriétés physico-chimiques et « bionotox » des monoesters amphiphiles

1.1) Détermination des températures de Krafft et des points de fusion

Les températures de Krafft ont été déterminées en utilisant des solutions aqueuses dont la concentration en surfactif est égale à 5 fois sa CMC ($\leq 26\%$). Lorsque cette concentration ($5 \times \text{CMC}$) est inférieure à 1% massique, nous avons préparé une solution à 1%. Après dissolution du surfactif dans l'eau, les solutions sont laissées une journée dans un réfrigérateur à 10°C afin d'observer la précipitation du surfactif. Les solutions sont ensuite progressivement chauffées. La température de Krafft correspond à la température à laquelle le système devient limpide.

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'une platine chauffante Reichert. Les échantillons de surfactifs solides sont placés entre lame et lamelle et examinés sous un microscope. La température est progressivement augmentée jusqu'à ce que la fusion soit visualisée.

1.2) Détermination des concentrations micellaires critiques

1.2.1) Par mesure de la conductivité

La conductivité de solutions aqueuses de surfactifs de concentrations croissantes est mesurée à température ambiante à l'aide d'un conductimètre Knick 702 et d'une cellule en verre à 4 anneaux (constante de cellule = $1,19 \text{ cm}^{-1}$). Pour l'ensemble de cette étude, la verrerie est nettoyée au mélange sulfochromique et l'eau Milli-Q utilisée possède une résistivité de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. Pour des concentrations inférieures à la CMC, la conductivité augmente progressivement alors qu'au-delà celle-ci se fait de façon moins significative. La concentration pour laquelle ces 2 droites se coupent correspond à la CMC.

1.2.2) Par mesure de tension superficielle

Des mesures de tension superficielle de solutions de concentrations décroissantes de surfactif ont été effectuées à l'aide du tensiomètre Tracker de la société IT Concept (figure 42) en prenant soin de mesurer la tension superficielle de l'eau entre 2 concentrations pour s'assurer de la propreté de la seringue. Ces expériences ont été réalisées par analyse du profil

d'une goutte de solutions de surfactif dans une cuve dont l'atmosphère est saturée en eau et à température ambiante lorsque la température de Krafft du surfactif est inférieure à 25°C. Dans le cas contraire c'est-à-dire pour le $C_{14}C_4Na$ et le $C_{12}C_9Na$, les mesures ont été effectuées par analyse du profil d'une bulle d'air dans les solutions de surfactif maintenues à 50°C grâce à un ministat (Huber). Toutes les mesures ont été faites au cours du temps jusqu'à ce qu'une stabilisation de la tension superficielle soit observée.

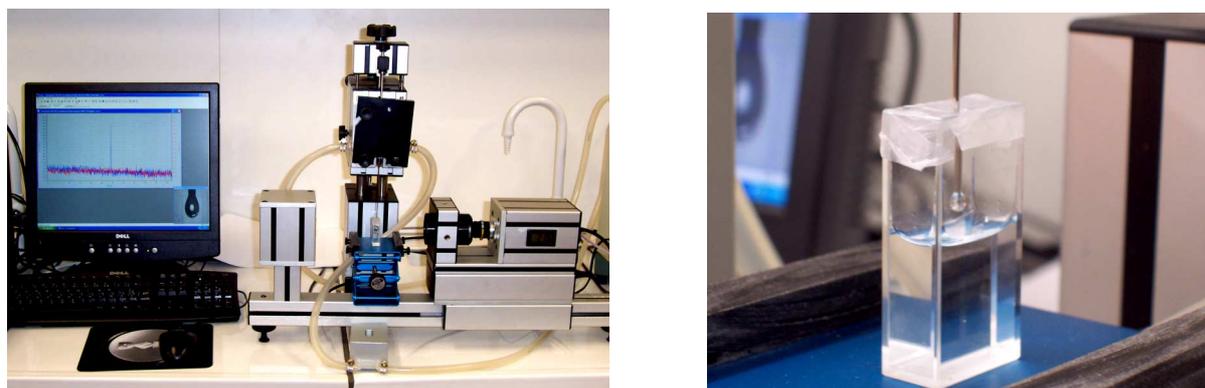


Figure 42 : Tensiomètre à goutte pendante ou bulle montante. Exemple de mesure effectuée par goutte.

1.3) Diagrammes de phases binaires du C_8C_4Na , du C_3C_9Na et du $CitroC_9Na$

1.3.1) Observation visuelle d'échantillons entre analyseur et polariseur croisés

Des systèmes eau/surfactif de concentrations connues (l'écart entre 2 concentrations étant de 5% massique de surfactif) sont préparés dans des tubes en verre scellés. Ils sont placés dans un bain à ultrasons et chauffés jusqu'à 80°C afin d'être homogénéisés. Puis ils sont laissés à température ambiante et observés à travers un analyseur et un polariseur croisés en fonction de la température (figure 43). Cette étude permet de déterminer les limites entre zones isotropes et anisotropes puisqu'une phase isotrope ne dévierait pas la lumière polarisée et conduirait à l'extinction totale de celle-ci alors que dans le cas d'un milieu anisotrope, la lumière sera déviée selon une direction privilégiée.

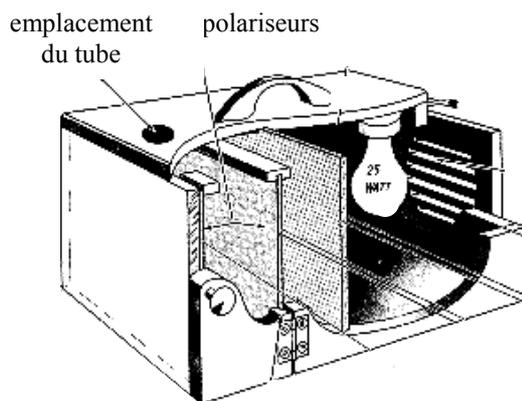


Figure 43 : Montage permettant l'observation d'un échantillon entre polariseur et analyseur croisés [174].

1.3.2) Microscopie Optique à Polarisation (MOP)

L'étude des différentes phases se fait selon la méthode de contact. Elle permet une évaluation rapide de la nature de l'ensemble des phases formées par le système surfactif/eau. Un échantillon de surfactif est déposé entre lame et lamelle puis est placé sur un banc Koffler jusqu'à ce que la fusion du surfactif soit atteinte. Une goutte d'eau est placée sur le bord de la lamelle et diffuse jusqu'à l'échantillon par capillarité. La pénétration progressive de l'eau dans le dépôt permet d'obtenir un gradient de concentrations depuis la solution aqueuse diluée jusqu'au surfactif pur. L'identification des différentes phases est basée sur l'observation des textures visualisées à l'aide d'un microscope à polarisation (Olympus BX 60) équipé d'une platine chauffante (Mettler FP5) et d'un appareil photo (Cohu). Cependant cette méthode ne permet pas de travailler à de hautes températures à cause de l'évaporation de l'eau. Cette difficulté peut être contournée en entourant d'eau un échantillon suffisamment important (1 cm de diamètre sur la lame) de concentration connue pour que la diffusion de l'eau ne soit pas prise en compte. L'observation se faisant sur le centre de l'échantillon, la lame peut être chauffée ou refroidie pour observer les transitions de phases sans tenir compte d'une variation de composition.

Par ailleurs, pour déterminer plus précisément les concentrations en surfactif auxquelles se font les transitions de phases, nous avons employé la méthode de contact comme précédemment. Un système de concentration connue, notée X%, a été mis en contact avec de l'eau afin qu'un gradient de concentration s'établisse de 0 à X%.

1.3.3) Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Un échantillon de surfactif pur est introduit dans une cellule puis est soumis à 2 cycles successifs de températures (2 x (chauffage et refroidissement)) à l'aide de la DSC 822 (société Mettler Toledo).

Dans le cas du succinate de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na), le système est tout d'abord maintenu à 5°C pendant 5 minutes avant d'être chauffé jusqu'à 190°C à raison de 5°C/min puis est refroidi selon le même gradient de température jusqu'à 5°C.

Pour l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na), le procédé est quasiment identique au précédent excepté que la température maximale est alors égale à 260°C.

1.3.4) Caractérisation des différentes phases par diffusion de rayons X aux petits angles

Pour les échantillons de faible viscosité, typiquement les solutions micellaires peu concentrées, l'échantillon est introduit au moyen d'une seringue dans une cellule d'aluminium qui comporte deux canaux (un pour introduire la solution, l'autre pour évacuer l'air) sur laquelle ont été préalablement collés deux films de polymères (kapton) d'épaisseur 1 mm (figure 44). Le volume de la fenêtre de mesure est inférieur à 1 millilitre.

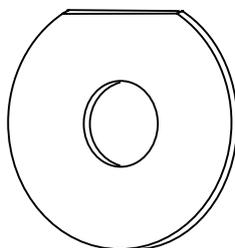


Figure 44 : Exemple de cellule utilisée pour des expériences de diffusion de rayons X.

Pour les échantillons concentrés, le polymère autocollant est appliqué sur une face de la cellule, la fenêtre centrale est remplie de pâte au moyen d'une spatule puis une deuxième feuille de polymère autocollante vient emprisonner l'échantillon. Le temps de mesure dépend de l'intensité diffusée. Pour une solution micellaire diluée et pour une phase lamellaire, il est respectivement de l'ordre d'une heure et de 15 minutes. Avant traitement, les spectres collectés se présentent sous forme de halos de diffusion plus ou moins intenses selon l'organisation du milieu. Ensuite les spectres collectés sont soumis à un traitement informatique afin de récupérer l'intensité diffusée en fonction de q (vecteur de diffusion) puis celle de la cuve vide lui est soustraite.

Nous nous sommes intéressés à 3 surfactifs, les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau 24.

C_8C_4Na		C_3C_9Na		$C_{12}Na$	
% massique de surfactif	T(°C)	% massique de surfactif	T(°C)	% massique de surfactif	T(°C)
5	25	5	25	5	37
10	25	10	25	10	37
20	25	20	25	20	37
60	25	60	25		

Tableau 24 : Systèmes étudiés par diffusion de rayons X.

Une modélisation mathématique est alors nécessaire pour valider les hypothèses de forme et de taille des agrégats. Les équations mathématiques étant connues pour un certain nombre d'objets (sphères, cylindres ...), elles permettent de calculer une courbe théorique $I = f(q)$ et de la comparer à la courbe expérimentale. Ces modèles requièrent la valeur du volume moléculaire du surfactif. Celui-ci a été déterminé grâce à des mesures de densités de solutions aqueuses contenant une concentration connue de surfactif effectuées avec un densimètre Anton Paar DM5000.

1.4) Biodégradabilité et cytotoxicité

1.4.1) Etude de la biodégradabilité

a) Préparation du milieu minéral

Le milieu minéral est préparé en mélangeant 10 mL de la solution (a), 1 mL de la solution (b), 1 mL de la solution (c) et 1 mL de la solution (d) et complété à 7 litres. La composition des différentes solutions est donnée dans le tableau 25.

Solution (a)	Solution (b)	Solution (c)	Solution (d)
8,5 g de KH_2PO_4	27,5 g de $CaCl_2$	22,5 g de $MgSO_4, 7H_2O$	0,15 g de $FeCl_3$
21,75 g de K_2HPO_4	Compléter à 1000 mL	Compléter à 1000 mL	Compléter à 1000 mL
26,64 g Na_2HPO_4			
0,5 g NH_4Cl			
Compléter à 1000 mL			

Tableau 25 : Composition des solutions servant à la préparation du milieu minéral.

b) Préparation des solutions mères des produits à tester

Les solutions mères des produits à tester sont préparées à 1000 mg/L dans 100 mL de milieu minéral excepté celle du laurate de sodium peu soluble dans le milieu fortement chargé en sel qui est à 500 mg/L.

c) Caractérisation des boues activées

Les boues sont récupérées à la station d'épuration de Reims et oxygénées par agitation pendant 2 jours. Dix millilitres de boues sont centrifugés pendant 5 minutes afin de déterminer le pourcentage de culot qui, dans notre étude, a été trouvé égal à 6 %. Le pourcentage de matières sèches est déterminé par balance infra-rouge (Sartorius MA50) à 105°C lorsque la perte de poids est inférieure à 1%/min. Cette mesure se fait sur le culot obtenu par centrifugation de 20 mL de boues pendant 20 minutes. Il est égal à 11%. Le taux de matières sèches en suspension (MES) dans les boues est donc de 6,6 g/L de boue activée.

d) Préparation de l'inoculum

D'après le MES et la directive de l'OCDE, 40 mL de surnageant de boues activées (après 30 minutes de décantation) sont prélevés pour 4 litres de milieu minéral.

e) Préparation des réacteurs

Les produits testés sont introduits dans les réacteurs à 40 et 80 mg/L, soit 10 et 20 mL de la solution mère complétée à 250 mL avec l'inoculum. Le pH final est vérifié et corrigé pour atteindre 7,4.

f) Lancement de la mesure

Chaque réacteur du respiromètre (IBUK) est relié à une cellule d'électrolyse, elle-même connectée à un système permettant de détecter une baisse de pression comme le montrent les photos ci-après. En effet, une fois que l'électrode entre en contact avec l'eau, la production d'oxygène par électrolyse commence jusqu'à ce que la pression initiale soit atteinte. Le courant électrique utilisé, proportionnel au volume d'oxygène consommé, est mesuré et enregistré.



Figure 45 : Respirimètre. Liaison entre un réacteur, une cellule d'électrolyse et une électrode.

1.4.2) Etude de la cytotoxicité

Le **test NRU** est mis en place selon les 4 étapes ci-dessous :

a) Mise en culture des cellules dans des plaques de 96 puits

Les cellules Hep2 (Biowhittaker) ou 3T3 (Interchim) sontensemencées dans des plaques de 96 puits pour cultures cellulaires (Nunc) à raison de 3×10^3 cellules par puits (150 μ L de milieu) et en répartissant 10 fois 6 puits par plaque. Les puits en bord de plaque ne sont pas utilisés car ils sont sujets à évaporation. Les cellules sont incubées pendant 24 h à 37°C sous 5% de CO₂ qui favorise la culture cellulaire.

b) Traitement par le produit à tester

Une gamme du produit à tester de 0,001 à 2% massique dans le milieu de culture est préparée. La boîte est vidée par retournement et 150 μ L de chaque dilution sont introduits dans les 6 puits d'une colonne en prenant soin de mettre uniquement du milieu dans la première colonne qui correspond au témoin cellules. Les plaques sont incubées pendant 24 h à 37°C sous 5% de CO₂.

c) Détermination de la viabilité cellulaire

Une solution de rouge neutre à 40 mg/L dans le milieu de culture est préparée et maintenue à 37°C. Le milieu est éliminé par retournement de la plaque et 150 μ L de rouge neutre sont introduits dans chaque puits et dans les puits de la première colonne qui ne sont pas revêtus de cellules (témoin blanc). La plaque est placée pendant 3 h à 37°C sous 5% de CO₂. Les cellules sont ensuite lavées 2 fois avec 150 μ L de solution tampon PBS (Phosphate Buffer Saline) à

pH = 7,2 (Gibco). Puis 150 μ L de la solution de révélation sont ajoutés (acide acétique glacial 1% dans l'éthanol à 50% dans l'eau). La plaque (figure 46) est agitée pendant 15 minutes puis l'absorbance de chaque puits est lue à 570 nm à l'aide d'un spectrophotomètre (Dade Behring, elisa processor III).



Figure 46 : Exemple de plaques pour cultures cellulaires servant à déterminer la CI50 de surfactifs.

d) Expression des résultats

L'absorbance moyenne est calculée pour chaque concentration du produit, pour les cellules seules ainsi que pour le témoin blanc ne contenant que le rouge neutre. Le pourcentage de viabilité cellulaire est calculé par rapport aux cellules témoins en tenant compte du témoin blanc. La figure 47 montre les résultats obtenus pour l'octanoate de sodium.

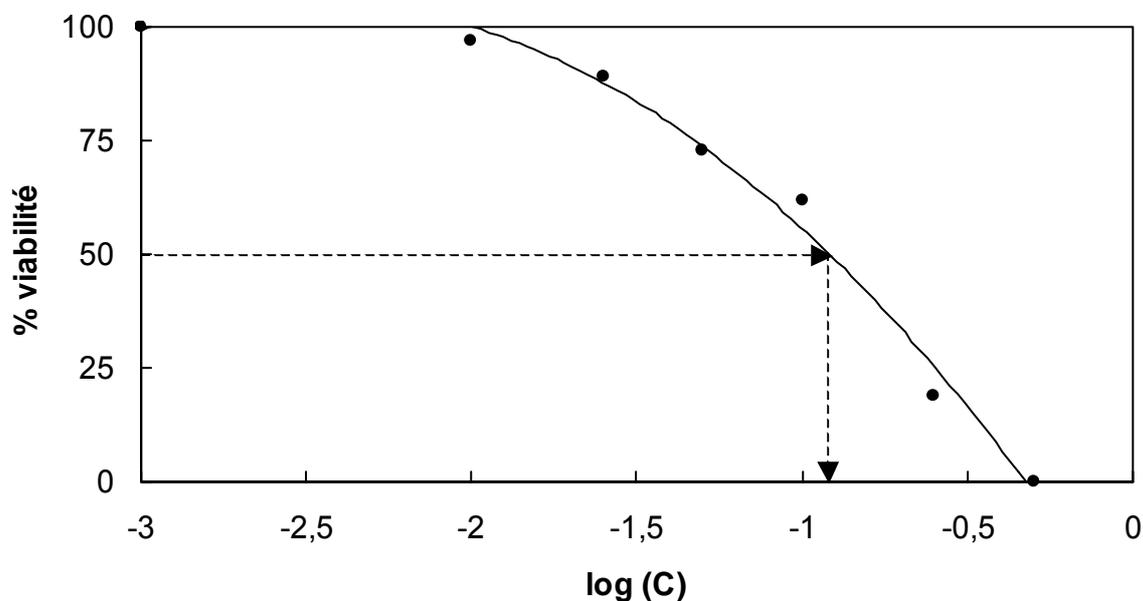


Figure 47 : Evolution de la viabilité de cellules Hep2 en fonction de la concentration en octanoate de sodium (% massique).

Ainsi dans ce cas, la CI50 est égale au $\log^{-1}(-0,92)$ soit 0,120% massique.

Le protocole du **test NRR** diffère de celui du test NRU essentiellement par l'ordre d'introduction des composés, par les concentrations en surfactifs et par les temps de contact. La description des 4 étapes de ce test soulignera ces caractéristiques.

a) Mise en culture des cellules dans des plaques de 96 puits

Elle est identique à celle du test NRU.

b) Introduction du colorant vital : le rouge neutre

La boîte est vidée par retournement et 100 μL de la solution de rouge neutre sont ajoutés dans chaque puits. La plaque est mise à incuber pendant 3 heures à 37°C sous 5% de CO_2 .

c) Traitement par le produit à tester

La plaque est à nouveau vidée et 150 μL du milieu de culture sont ajoutés dans chaque puits. Après 2 heures au maximum, le milieu est éliminé et chaque puits est lavé avec 200 μL de solution tampon pH = 7,2. Une gamme du produit à tester de 0,1 à 5% massique dans le milieu de culture est préparée et 50 μL de chaque dilution sont introduits dans les 6 puits d'une colonne. Après 10 minutes, la plaque est vidée et 200 μL de solution tampon pH = 7,2 sont additionnés. Au cours des 30 minutes suivantes, la solution est retirée et 100 μL de la solution de révélation sont ajoutés. La plaque est agitée pendant 15 minutes avant que l'absorbance soit mesurée.

d) Expression des résultats

Elle se fait de façon analogue à celle employée précédemment.

2) Hydrolyse des monoesters amphiphiles

2.1) Influence du pH sur l'hydrolyse des monoesters de sodium en C12

Seuls le succinate de mono-octyle de sodium ($\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$) et l'azélate de mono-propyle de sodium ($\text{C}_3\text{C}_9\text{Na}$) ont été étudiés. Ils ont été introduits à la concentration de 0,25 mol.L⁻¹ dans 2,5 mL de solutions aqueuses tamponnées à pH 7 et 12 ainsi que dans l'eau Milli-Q. Les compositions des solutions tampons sont données dans le tableau 26.

Solution tampon pH = 7	Solution tampon pH = 12
50 mL NaH ₂ PO ₄ à 0,2 Mol/L	50 mL Na ₂ HPO ₄ à 0,1 Mol/L
29,1 mL NaOH à 0,2 Mol/L	26,9 mL NaOH à 0,2 Mol/L
20,9 mL eau distillée	23,1 mL eau distillée

Tableau 26 : Composition des solutions tampons.

Le surfactif étant introduit en quantité plus importante que le tampon, le pH doit être ajusté régulièrement avec une solution de NaOH ou de H₃PO₄ à 1 Mol/L. C'est la raison pour laquelle les expériences ont été effectuées à pH = 7 et 11. L'hydrolyse des produits a été suivie par chromatographie en phase gazeuse selon le gradient de température de la figure 8. Un prélèvement de 50 μ L de la solution aqueuse est dilué dans 450 μ L de tétrahydrofurane contenant un équivalent d'acide orthophosphorique par rapport à la quantité initiale de surfactifs introduite.

2.2) Libération contrôlée de molécules parfumées

La stabilité de l'azélate de monocitronyle de sodium et de l'azélate de monomenthyle de sodium ont été étudiées à pH 7, 11 et à pH naturel dans des conditions identiques à celles des monoesters de sodium en C12.

Chapitre III :
Etude de systèmes pseudo-ternaires
eau/huile/monoester amphiphile



Lavage et séchage

Le savon séchera pendant 48 heures à l'air libre [34].

1) Concepts de formulation des systèmes eau/huile/surfactif

1.1) Bilan Hydrophile/Lipophile ou HLB

Il y a 50 ans, Griffin a proposé la notion de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), rendant compte de l'équilibre entre les deux tendances (hydrophile et lipophile) des surfactifs [218, 219]. Par exemple, le HLB du lauryl tétraéthoxylé, calculé selon la méthode de Griffin, est égal à 9,7 :

$$\text{HLB} = \frac{4 \times (\text{masse molaire de } \text{OCH}_2\text{CH}_2)}{5 \times (\text{masse molaire du surfactif})} \times 100 = \frac{4 \times 44}{5 \times 362} \times 100 = 9,7 \quad (29)$$

Le HLB tient également compte de la nature de l'huile à travers la notion de « HLB requis » qui correspond au HLB du mélange de surfactifs conduisant à l'émulsion la plus stable avec l'huile considérée. A l'époque où il a été introduit, le HLB a considérablement facilité le travail des formulateurs qui ne disposaient d'aucun guide de formulation, hormis la règle de Bancroft, qui prédit que la phase externe d'une émulsion est, *en général*, celle dans laquelle le surfactif est le plus soluble.

Du fait de son extrême simplicité, le HLB reste encore très utilisé en dépit de son imprécision, de l'ordre de 2 unités, et de ses nombreuses limitations. En effet, le HLB correspond essentiellement à une propriété du surfactif, alors que les propriétés des systèmes eau/huile/surfactif, à l'équilibre ou en émulsion, dépendent aussi d'autres variables comme la nature et la concentration des électrolytes, la présence d'alcools, la température, ainsi que de la composition même du système. Il faut donc utiliser le HLB avec discernement.

1.2) Température d'Inversion de Phase ou PIT

Les solutions aqueuses de surfactifs non ioniques sont sensibles à la température car leurs groupes hydrophiles se désolvatent progressivement au cours du chauffage. Au-dessus d'une certaine température, appelée point de trouble, le surfactif n'est plus soluble dans l'eau et se sépare sous forme d'une phase distincte. Pour les mêmes raisons, dans un système eau/huile/surfactif, à une certaine température le surfactif désolvaté migre de la phase aqueuse vers la phase huileuse. La température à laquelle intervient ce changement d'affinité est en général celle à laquelle l'émulsion s'inverse, raison pour laquelle elle a été appelée Température d'Inversion de Phase (Phase Inversion Temperature) par Shinoda en 1969 [220]. Le PIT diffère du point de trouble car il dépend de la nature de la phase huileuse. Par rapport

au HLB qui dépend essentiellement du surfactif seul, le PIT possède l'avantage d'être mesurable précisément et de prendre en compte le surfactif dans son environnement physico-chimique [221]. Le PIT peut donc être considéré comme la première mesure expérimentale précise d'un paramètre de formulation qui tient compte à la fois du surfactif, de la phase aqueuse et de l'huile. Cette méthode est toutefois limitée aux surfactifs non ioniques pour lesquels l'inversion de phase intervient dans la zone de température où l'eau est liquide.

1.3) Rapport R de Winsor

En 1954, Winsor publia un livre qui résumait ses recherches antérieures sur le comportement de phases des systèmes eau/huile/surfactif [222]. Pour expliquer ses résultats, il proposa un concept nouveau : le rapport R entre les interactions des molécules de surfactif (SA) localisées à l'interface avec les molécules voisines d'huile (H) et d'eau (E) (équation 30).

$$R = \frac{A_{SA/H}}{A_{SA/E}} \quad (30)$$

Ce rapport a été complété pour tenir compte de la rupture des liaisons entre les molécules d'eau (E/E), d'huiles (H/H) et de surfactif (SA/SA) [220]. Il est exprimé par l'équation 31 :

$$R = \frac{A_{LSA/H} + A_{HSA/H} - A_{H/H} - A_{LSA/LSA}}{A_{LSA/E} + A_{HSA/E} - A_{E/E} - A_{HSA/HSA}} \quad (31)$$

où les termes A représentent les interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale, les indices E, H, LSA, HSA se référant respectivement à l'eau, à l'huile et aux parties lipophile et hydrophile du surfactif (SA). Les différentes interactions sont représentées sur la figure 48.

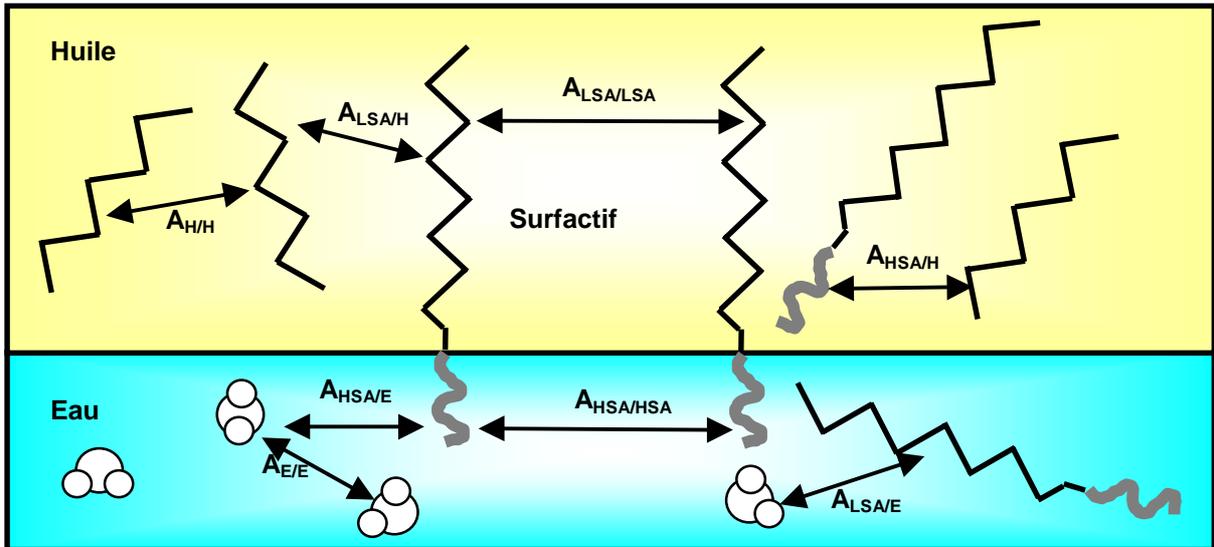


Figure 48 : Energies d'interaction existant dans un système eau/huile/surfactif.

Suivant que le rapport R est inférieur, égal ou supérieur à l'unité, on obtient, dans les cas simples, des diagrammes de phases caractéristiques appelés diagrammes de Winsor I, III ou II et représentés sur la figure 49 [188, 223].

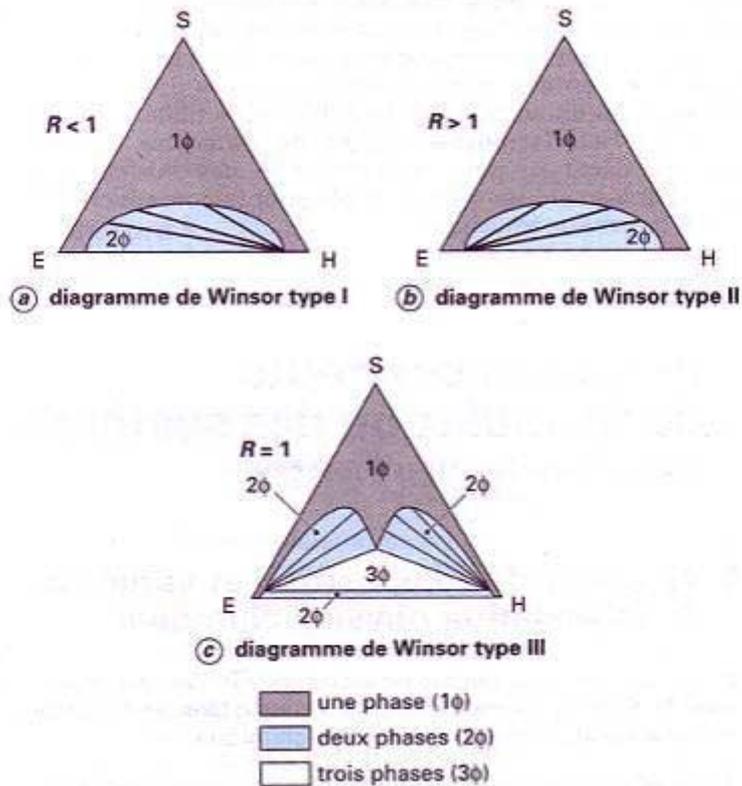


Figure 49 : Les trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R [188].

A forte concentration en surfactif, on observe une zone monophasique à laquelle on se réfère en parlant d'un comportement de type Winsor IV. Dans les cas idéalisés des diagrammes de Winsor, cette zone monophasique s'étend jusqu'aux sommets E et H, ce qui suppose que le surfactif soit complètement miscible à la fois avec l'eau et avec l'huile. Au voisinage de l'axe EH, on observe la présence d'une zone polyphasique (en général biphasique) s'étendant sur presque toute la largeur du diagramme, sauf lorsque les phases aqueuse et huileuse sont partiellement miscibles entre elles comme cela est représenté sur la figure 49. Si l'on se déplace vers le haut du diagramme en ajoutant du surfactif, la largeur de la zone biphasique diminue, ce qui signifie que le surfactif rend l'eau et l'huile de plus en plus compatibles. A partir d'une certaine concentration en surfactif, comprise entre 10% et 50%, la zone polyphasique disparaît et le surfactif « cosolubilise » l'eau et l'huile sous forme de structures plus ou moins bien organisées, telles que des microémulsions (zone monophasique). L'inclinaison des lignes de conjugaison indique que la plus grande partie du surfactif se trouve dans l'eau dans le cas d'un Winsor I et dans l'huile dans le cas d'un Winsor II. Dans le cas d'un Winsor III, il existe une zone, inscrite dans un triangle où le système se sépare en trois phases : une microémulsion (dont la composition correspond au sommet supérieur du triangle) contenant pratiquement tout le surfactif et deux autres phases constituées d'eau et d'huile pratiquement pures [222-224].

Les travaux de Winsor ont donc montré que le comportement de phases et les nombreuses propriétés physico-chimiques qui en découlent, dépendent de la valeur du rapport R, c'est-à-dire d'un bilan d'interactions entre le surfactif à l'interface et son environnement physico-chimique. Ce résultat signifie que la formulation des systèmes eau/huile/surfactif peut être représentée au moyen d'une seule variable généralisée R. Malheureusement la valeur du rapport R ne peut être, ni estimée précisément par le calcul, ni déterminée expérimentalement.

1.4) Différence Hydrophile-Lipophile (HLD)

1.4.1) Origine du concept

Dans les années 70, de nombreuses études furent entreprises sur le problème de la récupération améliorée du pétrole au moyen de surfactifs. Un effort théorique et expérimental sans précédent fut consacré à la formulation des systèmes eau/huile/surfactif. Il en ressortit la notion de « formulation optimale », pour laquelle la tension interfaciale entre la

microémulsion et le pétrole s'abaisse à un point tel que les forces capillaires piègeant le pétrole dans les pores du gisement disparaissent ou deviennent négligeables.

Par la suite, la notion de formulation optimale a été conservée car elle correspond à une formulation bien particulière pour laquelle (i) le rapport R de Winsor est égal à l'unité car le surfactif possède la même affinité pour l'eau que pour l'huile, (ii) la solubilisation simultanée de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de surfactif, (iii) la tension interfaciale entre la microémulsion et l'eau ainsi que celle entre la microémulsion et l'huile sont toutes deux ultra-basses.

De nombreuses expériences ont permis d'étudier l'influence des différentes variables de formulation sur lesquelles on pouvait jouer pour aboutir à la formulation optimale. En comparant leurs effets respectifs, il a été possible d'établir des équivalences numériques entre ces variables pour divers types de surfactifs, d'huiles et de phases aqueuses [223, 225, 226]. A partir de ces travaux, une relation quantitative conceptuellement similaire au rapport R de Winsor a été définie, mais elle est exprimée comme une somme algébrique de différentes contributions. Cette expression traduit l'écart à la formulation optimale et s'appelle la Différence Hydrophile Lipophile HLD (Hydrophilic Lipophilic Deviation). Le HLD est un nombre sans dimension qui, dans le cas simplifié où la phase aqueuse est une solution de chlorure de sodium et l'huile un alcane, s'exprime selon l'équation 32 pour un surfactif non ionique de type alcool polyéthoxylé et selon l'équation 33 pour un surfactif ionique.

$$\text{HLD} = \alpha - \text{EON} + b \times (\% \text{NaCl}) - k \times \text{ACN} + t \times \Delta T + m \times A \quad (32)$$

$$\text{HLD} = \sigma + \ln(\% \text{NaCl}) - k \times \text{ACN} + t \times \Delta T + m \times A \quad (33)$$

avec

EON : Nombre de groupes d'Oxyde d'Ethylène de l'alcool polyéthoxylé,

%NaCl : salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique de NaCl dans la phase aqueuse,

ACN : Nombre de Carbones de la molécule de l'Alcane,

ΔT : différence de température par rapport à la température de référence (25°C),

A : pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté,

α , σ , k , t : paramètres caractéristiques du surfactif considéré,

m : constante caractéristique de l'alcool éventuellement ajouté,

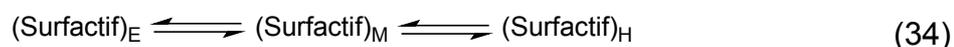
b : constante caractéristique du sel.

Contrairement au HLB, qui tient essentiellement compte du surfactif, le HLD comme le rapport R de Winsor, est un concept global incluant toutes les contributions physico-chimiques de la formulation. Cependant à la différence du rapport R uniquement qualitatif, le HLD est une expression numérique qui permet de prédire le comportement de phases (WI, WII ou WIII) des systèmes eau/huile/surfactif et l'influence des différentes variables.

1.4.2) Fondements thermodynamiques et physico-chimiques du HLD

Dans un système triphasique de type Winsor III, la plus grande partie du surfactif se trouve dans la microémulsion (M). La plupart des molécules de surfactif et une partie des molécules de l'éventuel co-surfactif y forment un film séparant les microdomaines aqueux et huileux. Ce film, qui assure un double rôle d'agent séparateur et compatibilisant entre les microdomaines aqueux et huileux, est souvent qualifié « d'interfacial » bien qu'il n'y ait pas réellement d'interface au sein de la microémulsion.

Les concentrations en surfactif dans les phases aqueuse (E) et huileuse (H), situées de part et d'autre de la microémulsion, ne sont pas nulles. Le système triphasique étant à l'équilibre (équation 34), on peut exprimer le coefficient de partage du surfactif entre les phases huileuse et aqueuse K_p (équation 35).



$$K_p = \frac{[\text{Surfactif}]_H}{[\text{Surfactif}]_E} \quad (35)$$

Pour une valeur nulle du HLD (formulation optimale), la microémulsion co-solubilise des quantités égales d'eau et d'huile car les amphiphiles présents dans le film "interfacial" possèdent une affinité égale pour les phases aqueuse et huileuse. Cet état particulier, pris comme référence, est associé à une valeur précise du coefficient de partage qui est notée K_p^0 . Pour un surfactif donné, K_p^0 est une constante indépendante des variables de formulation (concentration en surfactif, nature de l'huile, sel, alcool, température). Pour tous les systèmes possédant un HLD nul, le coefficient de partage du surfactif est égal à K_p^0 .

En revanche lorsqu'on s'éloigne de la formulation optimale, K_p n'est plus égal à K_p^0 et la valeur du HLD n'est plus égale à 0. Il a été établi expérimentalement que la variation du HLD est liée à la variation de K_p (équation 36) [225, 227].

$$\text{HLD} = \ln\left(\frac{K_p}{K_p^0}\right) = \ln\left(\frac{[\text{surfactif}]_H}{[\text{surfactif}]_E}\right) - \ln K_p^0 \quad (36)$$

Toutes les variables de formulation susceptibles d'accroître l'affinité du surfactif pour l'huile, ou de diminuer son affinité pour l'eau, augmentent la valeur du rapport $[\text{surfactif}]_H/[\text{surfactif}]_E$ et donc celle de K_p . Par suite, le HLD augmente et le système tend à évoluer dans le sens W I, vers W III et enfin W II. Au contraire, les paramètres qui accroissent l'affinité du surfactif pour l'eau (ou diminuent son affinité pour l'huile) diminuent la valeur du HLD et provoquent l'évolution du système dans le sens inverse.

2) Caractérisation d'esters amphiphiles par la méthode du HLD

2.1) Caractérisation d'un surfactif commercial non ionique : le laurate de polyglycérol

Les esters de polyglycérol, notés C_iG_j , sont des surfactifs non ioniques d'origine **entièrement végétale**, inodores et totalement biodégradables. Ils sont obtenus par estérification d'acides gras, issus des triglycérides d'huiles végétales, sur **un polyglycérol**, obtenu par polymérisation catalytique du glycérol en milieu alcalin [228-234]. Par conséquent, les esters de polyglycérol commerciaux sont constitués d'un mélange complexe de composés, dépendant du degré de polymérisation du glycérol, des isomères de polyglycérol, du nombre d'acides ayant réagi par molécule de surfactif et du type d'acide gras estérifié. Les esters de polyglycérol trouvent leurs principales applications dans les domaines alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [235-237]. Ce sont en effet des produits possédant une excellente tolérance pour la peau, une meilleure stabilité thermique que les autres surfactifs non ioniques traditionnels et une activité anti-microbienne modérée. De plus, la partie lipophile, constituée d'un acide gras, combinée à une partie hydrophile à base de glycérol, leur confère en plus de leurs propriétés surfactives des propriétés émoulliente et hydratante.

Il a souvent été constaté que des mélanges appropriés de surfactifs permettent d'obtenir des performances en application meilleures que celles des surfactifs purs en ce qui concerne l'abaissement des tensions superficielles ou interfaciales, la solubilisation d'huile et d'eau en microémulsion ou encore la stabilité des émulsions et des mousses [225]. Il a ainsi été établi que des mélanges d'alcools gras polyoxyéthylénés de longueur de chaîne variable améliorent considérablement la solubilisation d'huile et d'eau dans les microémulsions bicontinues [238,

239]. Dans ce contexte, il nous est apparu intéressant d'étudier le comportement de phases des esters de polyglycérol dans les systèmes ternaires eau/huile/surfactif en recourant au concept du HLD.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi d'étudier des surfactifs de la famille du monolaurate de polyglycérol notés $C_{12}G_j$, fournis par la société Rossow, en prenant comme variable de formulation le nombre moyen de motifs glycérol noté GN (schéma 21).

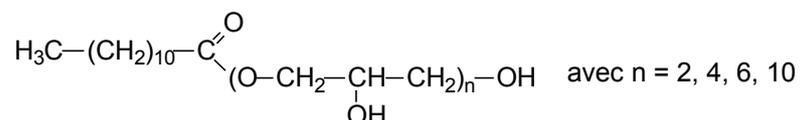


Schéma 21 : Formule chimique des monolaurates de polyglycérol $C_{12}G_j$.

2.1.1) Analyse du monolaurate d'hexaglycérol $C_{12}G_6$

De façon générale, les esters de polyglycérol d'acides gras C_iG_j sont des mélanges complexes d'oligomères car le nombre de motifs glycérol, le nombre de substitution de la chaîne polyglycérol et la structure de la chaîne sont difficilement maîtrisés lors de la synthèse. En conséquence, peu de données analytiques sur ce type de surfactifs sont disponibles dans la littérature [240, 241]. La plupart des études chromatographiques réalisées se limitent à un niveau qualitatif [242-244]. Néanmoins, quelques analyses quantitatives effectuées par couplage LC/MS ou GC/MS ont été décrites récemment [245-247]. Dans le cas des monolaurates de polyglycérol, une analyse par spectrométrie de masse nous a permis de montrer que la partie hydrophobe du surfactif (issue de l'acide laurique) est relativement pure (>99%). En revanche, la partie hydrophile, obtenue par condensation de motifs glycérol, est de longueur très variable. A titre d'exemple, le composé vendu en tant que monolaurate d'hexaglycérol ($C_{12}G_6$) contient en fait toute une série d'oligomères comportant de 1 à 11 motifs glycérol, le composé majoritaire étant le monolaurate de pentaglycérol noté (**G5**) sur la figure 50 (où seuls les ions sodium ayant perdu une molécule d'eau sont repérés). Par ailleurs, le chromatogramme met également en évidence des polyglycérols non estérifiés comportant jusqu'à 14 motifs glycérol et notés (**g14**) sur la figure 50.

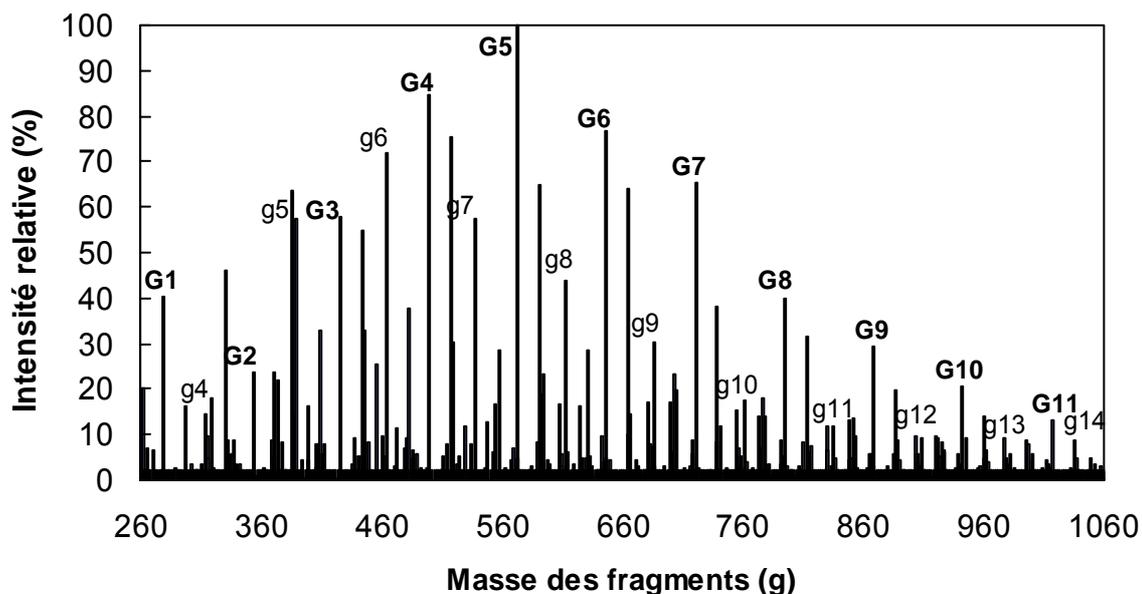


Figure 50 : Spectre de masse du monolaurate d'hexaglycérol ($C_{12}G_6$ commercial).

2.1.2) Détermination des coefficients de l'équation du HLD

La caractérisation d'un surfactif au moyen du concept du HLD consiste à déterminer les constantes de l'équation 32 ou 33 relative au surfactif. Dans le cas d'un ester de polyglycérol, le terme EON dans l'équation 32 est alors remplacé par le terme GN représentant le nombre moyen de motifs glycérol par molécule de surfactif. Dans un premier temps, il s'agit de déterminer la constante k , coefficient du terme ACN relatif à la longueur de chaîne de l'alcane en réalisant des balayages bidimensionnels pour différents alcanes linéaires dont le ACN varie de 7 à 16. La variable de balayage retenue pour l'étude du monolaurate de polyglycérol est le nombre de motifs glycérol, GN, obtenu en mélangeant dans des proportions appropriées les surfactifs commercialement disponibles ($C_{12}G_2$, $C_{12}G_4$, $C_{12}G_6$ et $C_{12}G_{10}$) ayant une longueur de chaîne hydrophile variable. Les différents mélanges sont réalisés à 55°C afin de faciliter la dissolution des surfactifs. Dans tous les cas, le rapport des volumes d'eau et d'huile est égal à 1 afin de déterminer visuellement le type de microémulsion. Selon leur formulation, les systèmes ternaires eau/huile/surfactif peuvent présenter, à l'équilibre, une ou plusieurs phases : une microémulsion monophasique (Winsor IV), une microémulsion en équilibre avec une phase huileuse (Winsor I) ou une phase aqueuse (Winsor II), une microémulsion en équilibre à la fois avec une phase huileuse et une phase aqueuse (Winsor III). Comme le montre la figure 51, les transitions de phases entre les différents systèmes de Winsor peuvent être mises en évidence, pour une concentration donnée en surfactif, à l'aide d'une variable de

formulation (GN ou nombre de motifs glycérol dans le cas présent), qui modifie l'hydrophilie ou l'hydrophobie du système eau/huile/surfactif.

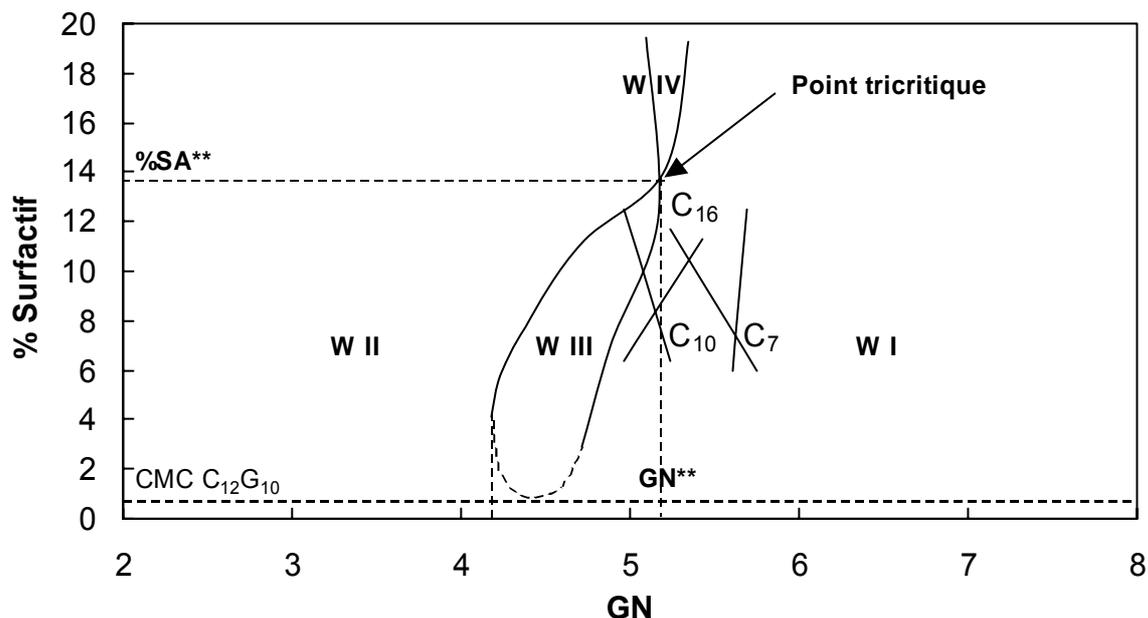


Figure 51 : Comportement de phases de systèmes eau/alcanes (heptane : C₇ ; décane : C₁₀ ; hexadécane : C₁₆)/monolaurate de polyglycérol en fonction de la concentration en surfactif et du nombre d'unités glycérol. *Conditions expérimentales* : eau/alcane = 1 (v/v), T = 55°C.

La figure 51, représentant le comportement de phases ternaire du C₁₂G_j avec différents alcanes encore appelé « diagramme de Bourrel », indique que pour des valeurs de GN < 4,2 (faible hydrophilie), le comportement de phases du système eau/hexadécane/surfactif est de type Winsor II, tandis que pour GN > 5,2 il est de type Winsor I. Pour une hydrophilie intermédiaire, on observe soit un comportement de phases de type Winsor III à faible concentration en surfactif, soit un comportement de phases Winsor IV quand le système contient suffisamment de surfactif (> 13%) pour co-solubiliser la totalité de l'eau et de l'huile. Enfin, on constate qu'à très faible concentration de surfactif (on devrait plutôt dire "trop faible"), on n'a pas de microémulsion et on observe le passage direct du type Winsor II au type Winsor I. Il en ressort qu'une quantité minimale, au moins égale à la concentration micellaire critique du surfactif, est nécessaire à la formation de microémulsion. Or la CMC du monolaurate de décaglycérol est de 0,008 mol/L soit 0,8% massique [8].

On constate également qu'au point tricritique (système W IV obtenu avec une quantité minimale de surfactif) la concentration en surfactif (%SA**) augmente avec la longueur carbonée de l'huile alors que le nombre de motifs glycérol à ce point (GN**) décroît. A la formulation optimale, le rapport R de Winsor est égal à 1 c'est-à-dire que les interactions hydrophobes sont égales aux interactions hydrophiles. Or lorsque la longueur carbonée de l'huile augmente, les interactions hydrophobes diminuent car deux effets jouent en sens

inverse. En effet, la dissolution d'un surfactif dans un alcane fait intervenir deux phénomènes : rupture de liaisons alcane-alcane puis création de liaisons alcane-chaîne hydrophobe du surfactif. En première approximation, l'énergie d'interaction de type London est proportionnelle au nombre de groupes méthylènes présents dans les molécules en interaction. L'énergie perdue est donc proportionnelle au carré du nombre de carbones de l'alcane (ACN^2), tandis que l'énergie gagnée est proportionnelle au produit $(ACN)(SACN)$, où $SACN$ est le nombre de carbones de la chaîne lipophile du surfactif. Lorsque l' ACN de l'alcane augmente pour une valeur donnée de $SACN$, le premier terme (au carré) croît plus vite que le second. En d'autres termes, plus l' ACN de l'alcane est élevé, plus son pouvoir solubilisant est faible en raison de l'accroissement de son énergie d'auto-association [188]. Les interactions hydrophiles doivent donc diminuer pour rester à la formulation optimale d'après le rapport R de Winsor, ce qui se traduit par une diminution de GN^{**} .

La caractérisation du monolaurate de polyglycérol a été réalisée à une concentration en surfactif fixée à 15% en poids. Avec les alcanes linéaires, seules les transitions $W I \rightarrow W IV \rightarrow W II$ sont observées et la formulation optimale, notée GN^* , est prise au centre de la zone de comportement monophasique Winsor IV. On notera que les monolaurates de polyglycérol permettent d'obtenir des microémulsions dans la zone Winsor IV sans ajout de co-surfactif, probablement grâce à leur composition complexe qui apporte un certain désordre conformationnel et évite la formation de mésophases. Dans ces conditions et en l'absence de sel et d'alcool, l'équation 32 devient l'équation 37 :

$$HLD = Cste - GN - k \times ACN \quad (37)$$

La figure 52 représente l'évolution de GN^* , valeur moyenne du nombre de motifs glycérol permettant d'obtenir la formulation optimale avec 15% massique de surfactif, en fonction du nombre de carbones de l'alcane égal à l' ACN .

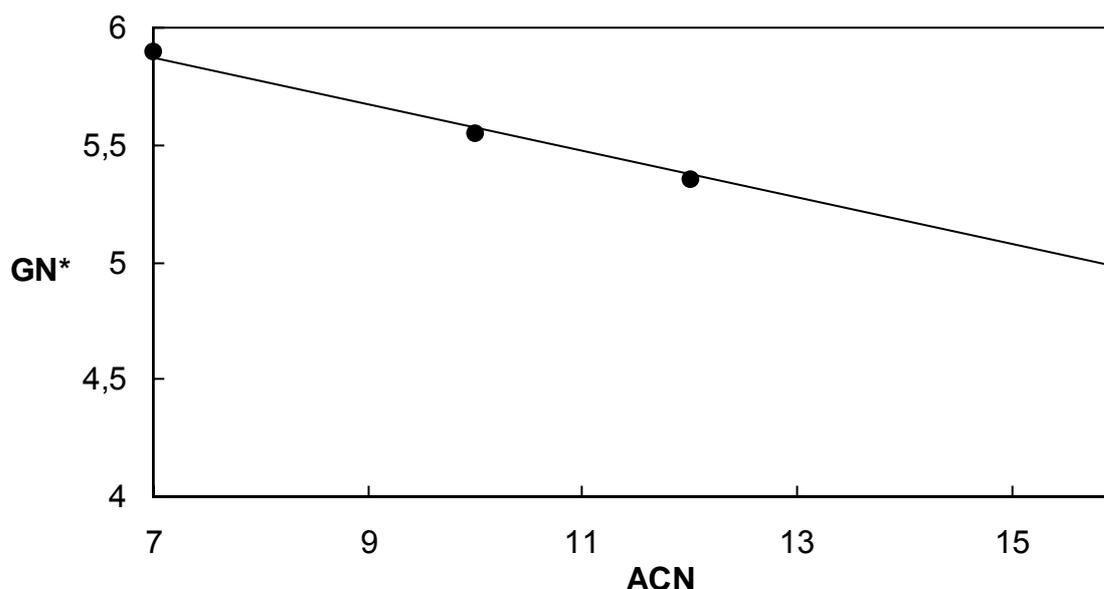


Figure 52 : Evolution du nombre de motifs glycérol à la formulation optimale pour différents alcanes linéaires. *Conditions expérimentales* : $C_{12}G_j = 15\%$ en poids, eau/huile = 1 (v/v), $T = 55^\circ\text{C}$.

On constate que le nombre de motifs glycérol à la formulation optimale, GN^* , décroît linéairement quand le ACN de l'alcane augmente. A la formulation optimale, nous pouvons donc écrire pour le monolaurate de polyglycérol :

$$\text{HLD} = 0 = 6,53 - GN^* - 0,10 \times \text{ACN} \quad (38)$$

Précisons que des balayages similaires en température réalisés sur les systèmes à base de décane n'ont mis en évidence aucune influence de la température sur la formulation optimale, ce qui implique que, dans le cas des monolaurates de polyglycérol, la constante t est égale à 0. Ce résultat, peu habituel pour des surfactifs non ioniques, est en accord avec les observations de Kunieda et al. qui ont montré que le comportement de surfactifs glycérylés est indépendant de la température [248-251]. D'autre part, il est bien connu que les alkylpolyglucosides, surfactifs dont le groupe hydrophile est composé de fonctions hydroxyles, sont très peu sensibles à la température [252] contrairement aux alcools gras polyoxyéthylénés. Les surfactifs polyglycérylés deviennent peu lipophiles avec une augmentation de température car les interactions dipôle-dipôle entre l'eau et la partie hydrophile du surfactif diminuent. Cependant cette diminution est peu significative par rapport à celle observée pour des surfactifs polyéthoxylés [253]. La température de trouble des surfactifs polyglycérylés augmente énormément avec une faible augmentation de la chaîne hydrophile ou encore avec une faible augmentation du rapport massique entre la chaîne hydrophile et le surfactif, noté $M_{\text{HSA}}/M_{\text{SA}}$, ce qui signifie que la solubilité du surfactif n'est pas influencée par la température

mais par le rapport M_{HSA}/M_{SA} [253, 254]. Ceci confirme que ce n'est pas le caractère non ionique du surfactif qui le rend sensible à la température, mais la présence de fonctions éthers.

2.1.3) Comparaison des motifs polyglycérol et polyoxyde d'éthylène

Les alcools gras polyoxyéthylénés, notés C_iE_j , sont les surfactifs non ioniques les plus utilisés à l'heure actuelle et ils ont fait l'objet d'un nombre considérable d'études. L'application du concept du HLD à ces surfactifs, notamment aux alcools lauriques $C_{12}E_j$, a conduit à la relation 39 applicable à la formulation optimale [188] :

$$HLD = 0 = 5,9 - EON^* - 0,15 \times ACN \quad (39)$$

On constate que dans les équations 38 et 39, la constante k , caractéristique du surfactif, est égale à 0,15 dans le cas des $C_{12}E_j$ tandis qu'elle est de 0,10 pour les $C_{12}G_j$. Cette différence est due au choix arbitraire du coefficient unitaire devant GN^* dans l'équation 37. Si l'on veut pouvoir comparer l'hydrophilie des groupes polaires, il est indispensable de les exprimer dans une même unité. Il suffit pour cela d'écrire les équations 38 et 39 à la formulation optimale ($HLD = 0$) en fonction du terme ACN.

$$ACN = 65,3 - 10 GN^* \quad (40)$$

$$ACN = 39,3 - 6,7 EON^* \quad (41)$$

Cette façon d'exprimer l'évolution de l'hydrophilie d'une famille de surfactifs met en évidence une propriété fondamentale de ces composés. Le ACN calculé à partir des équations 40 et 41 possède en effet un sens physique bien défini. C'est le nombre de carbones de l'alcane (ou de l'alcane équivalent) avec lequel on obtient une formulation optimale dans des conditions expérimentales de référence (en général 25°C, sans alcool, sans sel). Cette valeur de ACN est souvent appelée PACN (c'est-à-dire alcane préféré) dans la littérature anglo-saxonne. La valeur du PACN calculée par les équations 40 et 41 est une caractéristique, non pas de la phase huile, mais du surfactif, et permet de le classer sur une échelle absolue apparentée à celle du HLB mais beaucoup plus précise, et mieux définie à la fois expérimentalement et théoriquement. Plus le PACN est élevé, plus le surfactif est lipophile, et vice versa. Le PACN est identique à la valeur du paramètre caractéristique du surfactif (σ/k) ou ($\alpha/k - EON/k$) indiquée sur la figure 7 de la référence [188]. Les équations 40 et 41 sont

reportées sur la figure 53 pour visualiser l'évolution de l'hydrophilie des deux familles de surfactifs en fonction du nombre des motifs hydrophiles.

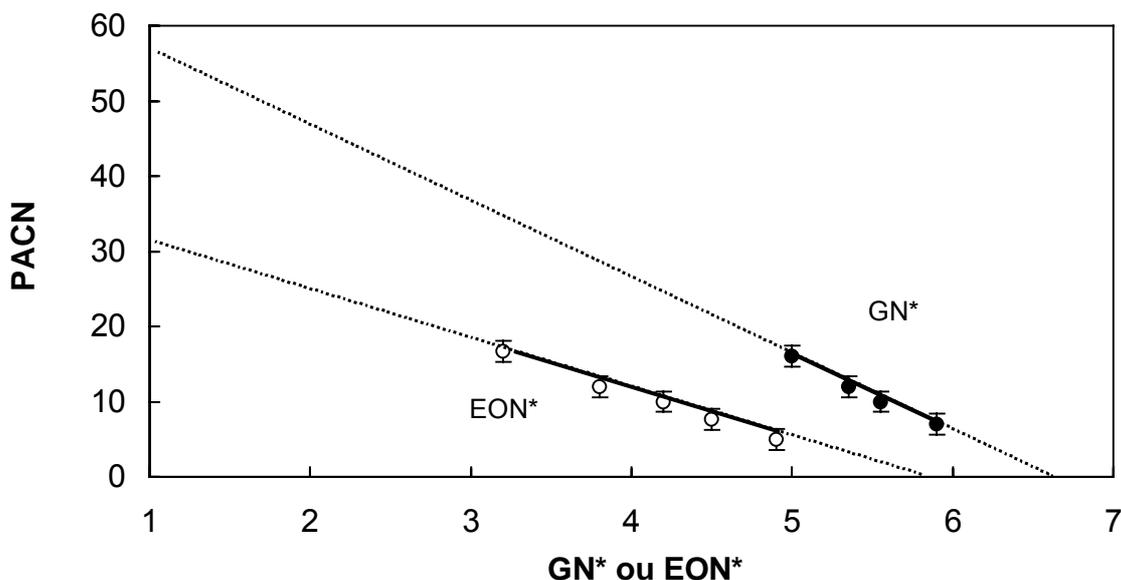


Figure 53 : Evolution du PACN des surfactifs $C_{12}E_j$ et $C_{12}G_j$ en fonction du nombre de motifs hydrophiles oxyde d'éthylène (O) et glycérol (●).

La figure 53 fournit deux informations importantes. Tout d'abord, les pentes des droites correspondant aux deux familles de surfactifs sont différentes, ce qui signifie que les contributions hydrophiles des groupes oxyde d'éthylène et glycérol n'ont pas la même valeur. L'élimination du terme ACN entre les équations 40 et 41 indique en effet qu'un groupe glycérol supplémentaire apporte la même augmentation d'hydrophilie que 1,5 groupes oxyde d'éthylène, ce qui n'a rien de surprenant puisque le groupe hydroxyle supplémentaire compense largement l'effet du carbone additionnel, quand on passe d'un motif à l'autre. On peut donc dire que le motif glycérol est 50% plus hydrophile que le motif oxyde d'éthylène. Shinoda et al. ont étudié l'hydrophobie de surfactifs non ioniques comportant différents groupes hydrophiles (concentration faible en surfactif dans l'eau à saturation) et la lipophobie (concentration faible en surfactif dans une huile à saturation) qui doivent être élevées pour que le surfactif soit considéré comme efficace. L'hydrophobie dépend surtout de la longueur carbonée alors que la lipophobie est principalement liée à la longueur et au type du groupe hydrophile. Ils ont ainsi montré que la concentration à saturation du dodécyl polyéthoxylé dans le décane diminue régulièrement d'un facteur 2-2,4 par motif oxyde d'éthylène alors qu'elle diminue d'un facteur 55 pour des éthers mono et diglycérillés [249, 255, 256]. Si nous supposons qu'une augmentation de la lipophobie entraîne une augmentation de l'hydrophilie, alors le motif glycérol est plus hydrophile que le motif oxyde d'éthylène. De plus, pour des éthers comportant 8 carbones, des mesures de la concentration en surfactif dans l'eau à la

saturation ont montré que l'éther monoglycérilé était 1,18 fois plus hydrophile que l'éther monoéthoxylé [249, 255]. Ces résultats confirment ce que nous avons démontré ci-dessus.

D'autre part, l'extrapolation des droites de régression jusqu'au surfactif contenant un seul motif hydrophile ($C_{12}E_1$ et $C_{12}G_1$) suggère que l'alcool monoéthoxylé ($C_{12}E_1$) est plus hydrophile que l'ester monoglycérilé ($C_{12}G_1$), en dépit d'une partie hydrophile plus conséquente (schéma 22).

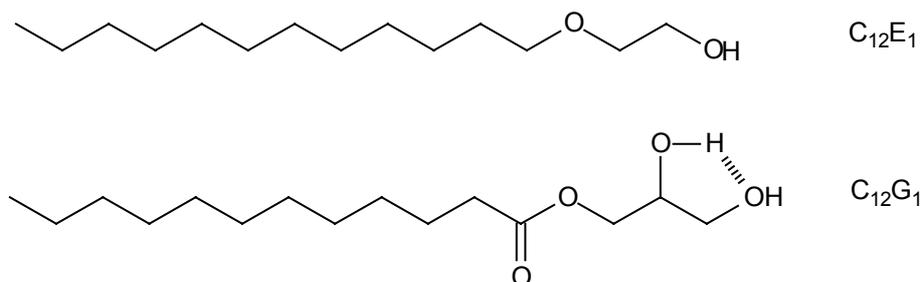


Schéma 22 : Structures moléculaires du dodécyl monoéthoxylé et du dodécanoate monoglycérilé.

Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer cette apparente anomalie. D'une part, l'atome d'oxygène de la fonction éther est plus riche en électrons et donc plus enclin à fixer des molécules d'eau par liaison hydrogène, que celui de la fonction ester qui est appauvri en électron par l'effet électro-attracteur du groupe carbonyle voisin. D'autre part, les deux fonctions hydroxyles du motif glycérol n'apportent pas une hydrophilie deux fois plus importante que celle du $C_{12}E_1$ car elles sont certainement engagées dans une liaison hydrogène intramoléculaire (schéma 22) qui réduit considérablement leur interaction avec l'eau et donc leur hydrophilie, comme cela a été récemment démontré sur des surfactifs à têtes glucosidées [252]. D'autre part, Shinoda et al. ont démontré que [249, 255, 256]:

- ✓ la lipophobie augmente d'un facteur 5 entre le dodécyl éther monoglycérilé et le dodécanoate monoglycérilé
- ✓ la lipophobie du dodécyl éther monoglycérilé est comprise entre celles du dodécyl éther pentaéthoxylé et du dodécyl éther hexaéthoxylé
- ✓ et la lipophobie augmente d'un facteur 2-2,4 par motif oxyde d'éthylène.

Par conséquent, la concentration à la saturation dans le décane du dodécanoate monoglycérilé peut s'écrire sous la forme suivante :

$$[C_{11}COOG_1] = \frac{[C_{12}G_1]}{5} = \frac{[C_{12}EON_{5,5}]}{5} = \frac{[C_{12}EON_1]}{5 \times 2,2^{4,5}} \quad (42)$$

où $[C_{11}COOG_1]$, $[C_{12}G_1]$ et $[C_{12}EON_j]$ sont respectivement les concentrations à la saturation dans le décane en dodécanoate monoglycérilé, en dodécyl éther monoglycérilé et en dodécyl éther polyéthoxylé.

La lipophobie de l'ester monoglycérilé est plus importante que celles des éthers monoglycérilé et monoéthoxylé. Une étude de la concentration à la saturation en surfactif dans l'eau aurait permis de valider nos résultats qui paraissent contraires à ceux de Shinoda et al. si l'on assimile lipophobie et hydrophilie. Toutefois il faut être prudent puisque ces auteurs ont montré que 2 surfactifs présentant une même lipophobie ont des solubilités différentes. Par exemple, le dodécyl hexaéthoxylé est soluble dans l'eau alors que le dodécyl monoglycérilé est soluble dans l'huile.

2.2) Caractérisation de surfactifs ioniques en C12 : le laurate de sodium ($C_{12}Na$), le succinate de monoctyle de sodium (C_8C_4Na) et l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na)

Il s'agit de déterminer la constante k de l'équation 33 en réalisant des balayages bidimensionnels pour différents alcanes linéaires dont le ACN varie de 5 à 12.

$$HLD = \sigma + \ln(\%NaCl) - k \times ACN + t \times \Delta T + m \times A \quad (33)$$

Les variables de balayage retenues pour l'étude du laurate de sodium ($C_{12}Na$), du succinate de monoctyle de sodium (C_8C_4Na) et de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) sont la salinité de la phase aqueuse et le pourcentage massique de surfactif. Un co-surfactif, le 2-butanol, a été ajouté en quantité 5 fois plus importante (en moles) que le surfactif de façon à diminuer la viscosité des systèmes sans modifier la valeur du HLD [188]. En effet, le 2-butanol a autant d'affinité pour l'eau que pour l'huile. Dans tous les cas, le rapport des volumes d'eau et d'huile est égal à 1. Les différents mélanges sont réalisés à 25°C et sans ajustement de pH. L'influence du pH sur le comportement de surfactifs comportant une fonction carboxylique a déjà été mise en évidence lors de l'étude de la CMC des monoesters de sodium (C_mC_4Na et C_mC_9Na). Celui-ci joue également un rôle sur le comportement de phases des systèmes eau/huile/surfactif qui peut en partie être expliqué par le degré d'ionisation du surfactif. En effet, une augmentation de pH rend le surfactif plus hydrophile (l'acide carboxylique est ionisé) et favorise les transitions $W II \rightarrow W III \rightarrow W I$ [188]. Puis lorsque l'acide est complètement ionisé, une augmentation supplémentaire du pH ne modifie pas l'équilibre $COOH/COO^-$ mais augmente la concentration en électrolyte (Na^+)

qui résulte en une transition W I \rightarrow W III \rightarrow W II [257-260]. Par conséquent, nous avons choisi de travailler au pH dit « naturel » car nous évitons ainsi tout effet perturbateur dû à un ajout d'électrolyte et car nos produits sont relativement purs. D'après les conditions expérimentales décrites précédemment, l'équation 33 peut maintenant s'écrire sous la forme suivante :

$$\text{HLD} = \sigma + \ln(\% \text{NaCl}) - k \times \text{ACN} \quad (43)$$

Au point tricritique, nous avons alors :

$$\text{HLD} = 0 = \sigma + \ln(\% \text{NaCl}^{**}) - k \times \text{ACN} \quad (44)$$

La figure 54 indique que le logarithme népérien de la salinité au point tricritique notée $\ln(\% \text{NaCl}^{**})$ dans les cas du laurate de sodium (C_{12}Na) et du succinate de monoctyle de sodium ($\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$) augmentent de façon similaire et linéaire en fonction de la longueur carbonée de l'huile et sont respectivement donnés par les équations 45 et 46. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas d'alkyl sulfates de sodium [261]. Notons que les barres d'erreur données sur la figure 54 proviennent de la précision avec laquelle ont été déterminées les coordonnées du point tricritique d'un système, qui dépend du nombre de points expérimentaux.

$$\ln(\% \text{NaCl}^{**})_{\text{C}_{12}\text{Na}} = 0,10 \times \text{ACN} + 1,2 \quad (45)$$

$$\ln(\% \text{NaCl}^{**})_{\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}} = 0,08 \times \text{ACN} + 2,0 \quad (46)$$

L'influence de la fonction ester du surfactif ne dépend pas de la longueur carbonée de l'alcane puisque les coefficients k du C_{12}Na et du $\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$ sont quasi-égaux. D'après la littérature, la constante k du laurate de sodium est égale à 0,10 tout comme dans notre étude [188]. Quant au rapport σ/k , nous l'avons trouvé égal à -12 alors que la littérature fournit la valeur -50 . Cette différence pourrait certainement être expliquée si nous avions connaissance des conditions expérimentales qui ont permis de déterminer ce rapport σ/k relevé dans la littérature [188].

L'introduction d'une fonction ester rend le surfactif plus hydrophile comme nous l'avons démontré précédemment (paragraphe 1.1 et 1.2 du chapitre 2) ce qui explique une salinité plus importante au point tricritique dans le cas du succinate de monoctyle de sodium ($\text{C}_8\text{C}_4\text{Na}$). Il faut en effet davantage écranter les têtes hydrophiles. De plus, il apparaît que

l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) se comporte de façon analogue au succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) étant donnée la salinité au point tricritique déterminée dans les cas de l'heptane et du décane. Par conséquent, nous pouvons en déduire que la position de la fonction ester dans la chaîne hydrocarbonée du surfactif n'influence pas le comportement de phases ternaire du point de vue de la salinité.

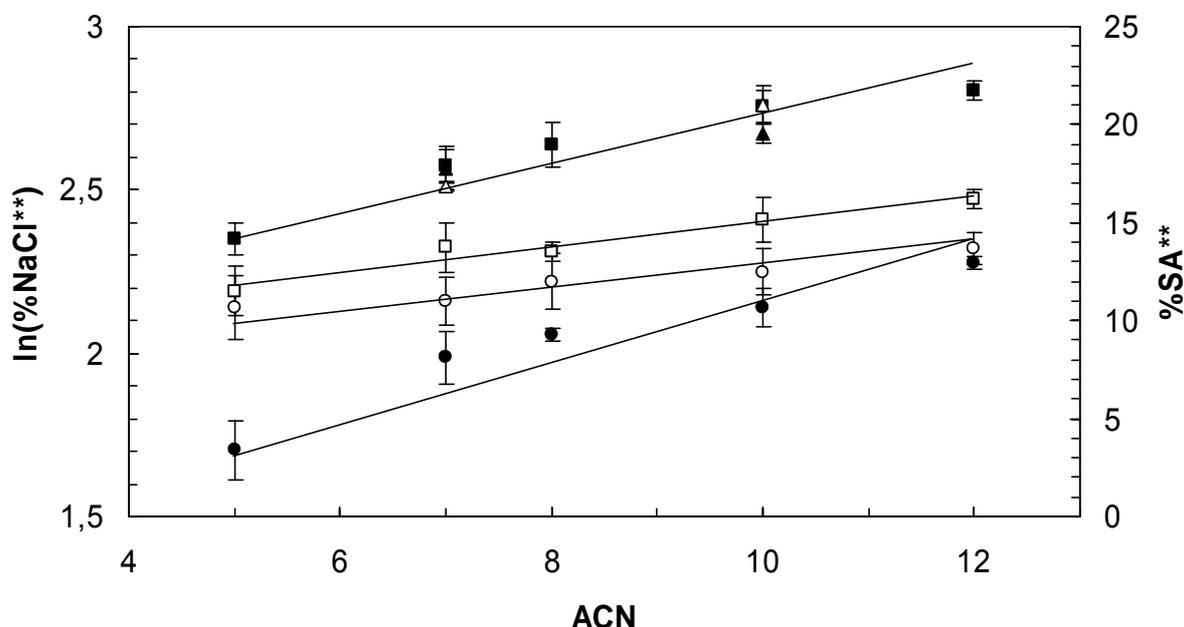


Figure 54 : Evolution du logarithme népérien de la salinité (en noir) et du pourcentage massique de surfactif (en blanc) au point tricritique en fonction de la longueur carbonée de l'alcane pour des systèmes eau/alcanes/surfactif en C12 : laurate de sodium ($C_{12}Na$) (\bullet), succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) (\blacksquare) et azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) (\blacktriangle). *Conditions expérimentales*: $5 \times n_{TA} = n_{2\text{-butanol}}$, $T = 25^\circ C$, eau/alcane = 1 (v/v).

La figure 54 met également en évidence une même augmentation linéaire du pourcentage massique en surfactif au point tricritique noté %SA** dans les cas du laurate de sodium ($C_{12}Na$) et du succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) en fonction de la longueur carbonée des alcanes. Celles-ci sont respectivement données par les équations 47 et 48. Cette tendance a également été remarquée pour les alkyl sulfates de sodium [261].

$$(\%SA^{**})_{C_{12}Na} = 0,54 \times ACN + 8,3 \quad (47)$$

$$(\%SA^{**})_{C_8C_4Na} = 0,54 \times ACN + 8,6 \quad (48)$$

On constate que la quantité de succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) nécessaire pour atteindre le point tricritique est supérieure à celle du laurate de sodium ($C_{12}Na$) dans le cas d'alcanes. De plus, il s'avère que l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) se comporte de façon similaire mais ce monoester paraît encore moins efficace que le succinate

de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na) puisqu'il requiert davantage de surfactif pour atteindre le point tricritique. Pour expliquer cette diminution de l'efficacité des surfactifs par l'introduction d'une fonction ester dans la chaîne lipophile, il faut expliciter à l'échelle moléculaire les conformations possibles du surfactif en fonction de sa structure et les interactions entre celui-ci et un alcane, le décane par exemple (schéma 23).

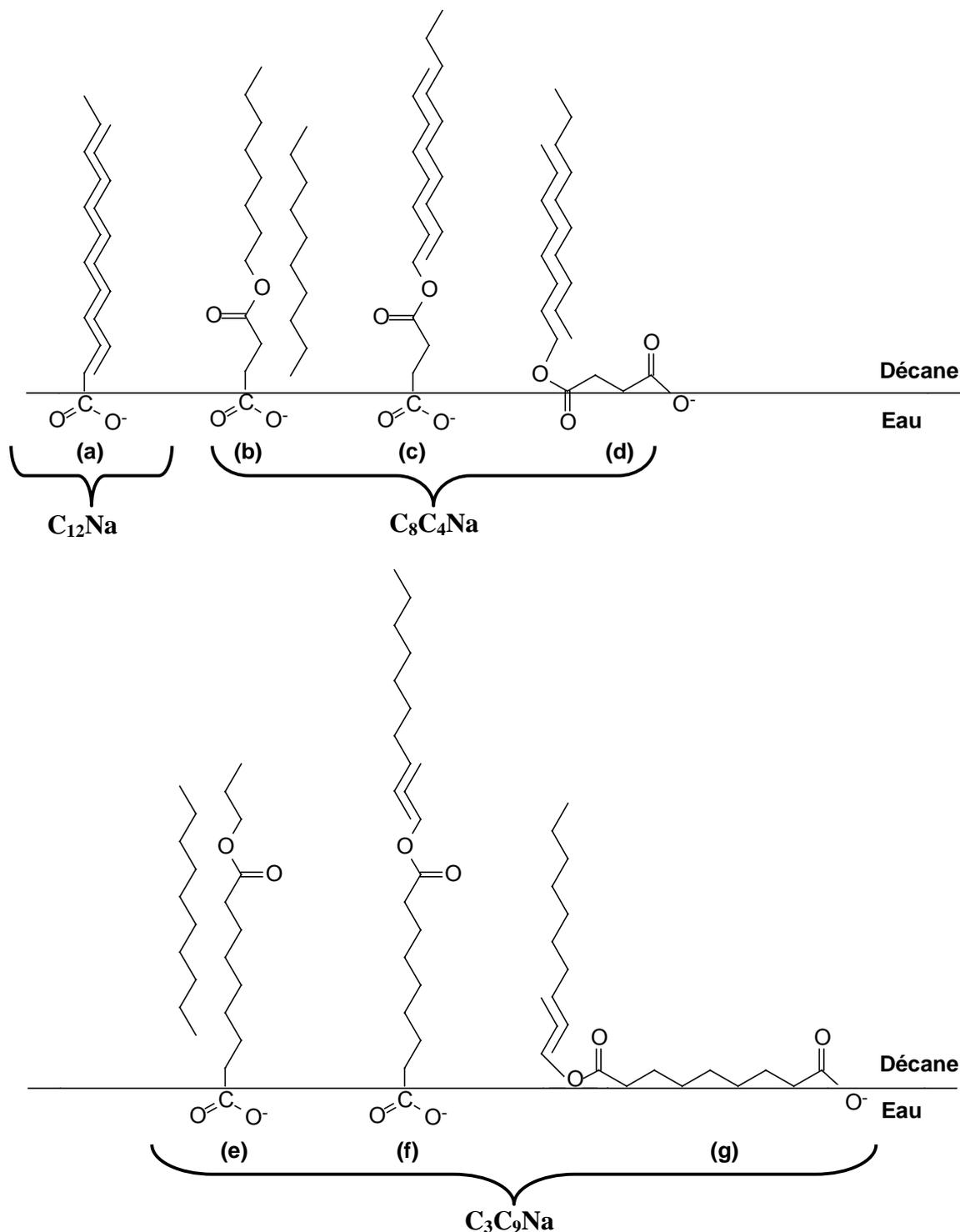


Schéma 23 : Conformations possibles du laurate de sodium ($C_{12}Na$), du succinate de monoocytyle de sodium (C_8C_4Na) et de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) à l'interface eau-décane.

On constate ainsi que quelle que soit la conformation du succinate de monoocyle de sodium (C_8C_4Na), la fonction ester amoindrit les interactions entre le décane et le surfactif puisque dans le cas (b), la fonction ester ne permet pas un empilement maximal des chaînes hydrocarbonées et dans les cas (c) et (d), les interactions par molécule de surfactif avec le décane sont diminuées en comparaison avec le laurate de sodium (cas (a)). Dans le cas de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na), ces phénomènes se trouvent amplifiés car la fonction ester est davantage éloignée de la fonction carboxylate par rapport au succinate de monoocyle de sodium (C_8C_4Na) (cas (e), (f) et (g)). En d'autres termes, la chaîne carbonée liée à la fonction ester est plus courte dans le cas de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) que dans le cas du succinate de monoocyle de sodium (C_8C_4Na) (3 carbones contre 8) ce qui implique une diminution des interactions entre la chaîne lipophile du surfactif et la chaîne carbonée du décane. A l'échelle macromoléculaire, cela se traduit par une diminution de l'efficacité des monoesters de sodium en comparaison avec le carboxylate correspondant.

3) **Influence de la structure des monoesters ioniques sur leur aptitude à former des microémulsions**

3.1) **Microémulsions à base d'heptane**

Nous avons, tout d'abord, choisi de nous intéresser à la capacité des monoesters de sodium à former des microémulsions avec une huile la plus simple possible, l'heptane. Des balayages bidimensionnels en fonction de la salinité de la phase aqueuse et du pourcentage massique de surfactif de systèmes eau/heptane/surfactif ont été réalisés dans le but de comparer le comportement de phases ternaire des monoesters de sodium avec celui des savons de sodium et de potassium traditionnellement utilisés. Le chlorure de sodium et de potassium ont été utilisés respectivement pour les surfactifs dont le contre-ion est le sodium et le potassium.

La figure 55 illustre l'évolution du point tricritique pour 4 séries de surfactifs de longueur carbonée variable : les monoesters de l'acide succinique (C_mC_4Na) et de l'acide azélaïque (C_mC_9Na), les savons de sodium (C_mNa) et de potassium (C_mK).

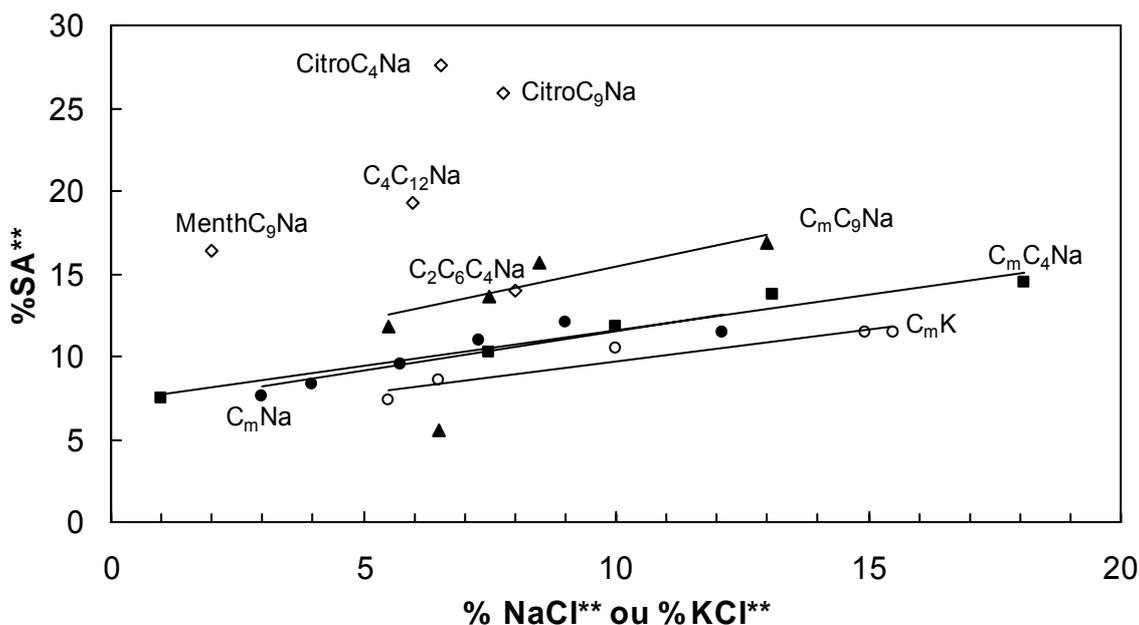


Figure 55 : Evolution des points tricritiques des monoesters de l'acide succinique (C_mC_4Na) (■) et de l'acide azélaïque (C_mC_9Na) (▲), des savons de sodium (C_mNa) (●) et des savons de potassium (C_mK) (○) dans des systèmes eau/heptane/surfactif. *Conditions expérimentales* : $5 \times n_{TA} = n_{2\text{-butanol}}$, $T = 25^\circ C$, eau/alcane = 1 (v/v).

On observe une augmentation linéaire du pourcentage massique de surfactif (%SA**) au point tricritique et de la salinité de la phase aqueuse (%NaCl** ou %KCl**) lorsque la longueur carbonée du surfactif d'une même série décroît. Ces résultats seront plus amplement détaillés et expliqués par la suite.

Précisons que les points relatifs au succinate de monobutyle de sodium (C_4C_4Na) et à l'azélate de monométhyle de sodium (C_1C_9Na) n'ont pas été reporté sur la figure 55 car aucune zone triphasique n'a été observée. Ces surfactifs ne donnent que des systèmes Winsor I et Winsor IV pour de plus fortes concentrations. Ce comportement est probablement lié à la faible longueur carbonée des surfactifs (≤ 10 carbones). En effet, du fait de leur forte hydrophilie la CMC du C_4C_4Na est de l'ordre de 2,5% massique alors que le C_1C_9Na n'en possède pas à $25^\circ C$. Par conséquent, ces surfactifs peuvent difficilement former des microémulsions et surtout des Winsor III et II.

Ces résultats ont, dans un deuxième temps, été comparés avec ceux obtenus pour le succinate de mono-2-éthylhexyle de sodium ($(C_2C_6)C_4Na$), le succinate de monocitronyle de sodium ($CitroC_4Na$), l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$) et l'azélate de monomenthyle de sodium ($MenthC_9Na$) de structure chimique plus complexe puisque ces monoesters présentent, entre autres particularités, des ramifications les rendant sensiblement

moins hydrophobes que le surfactif isomère à chaîne linéaire. Par conséquent, pour une même longueur carbonée, la salinité au point tricritique du surfactif ramifié devrait être supérieure à celle du surfactif linéaire. C'est en effet ce que nous avons observé avec le CitroC₉Na. Mais il apparaît que dans les cas du (C₂C₆)C₄Na, du CitroC₄Na et du MenthC₉Na, la salinité au point tricritique est sensiblement inférieure à celle du surfactif linéaire de même longueur carbonée. Ces phénomènes peuvent probablement trouver une explication dans la pureté des surfactifs. En effet, certains comportent quelques pourcents de l'alcool gras de départ relativement hydrophobe. Ainsi, lorsque l'on effectue des balayages de salinité sur un système eau/heptane/surfactif ionique/alcool hydrophobe, on constate que la salinité optimale (%NaCl*) augmente quand la concentration en surfactif diminue et le diagramme de Bourrel est incliné de gauche à droite pour une salinité croissante. Cela signifie que l'interface devient de plus en plus hydrophile car à faible concentration le surfactif ionique (très hydrophile) a plus d'affinité pour l'interface que l'alcool (hydrophobe). Ceci rend plus difficile une détermination précise des coordonnées du point tricritique. Quant au pourcentage massique de surfactif ramifié (%SA**), celui-ci est supérieur (d'environ 1%) à celui du surfactif linéaire de même longueur carbonée car les ramifications perturbent l'arrangement des molécules et diminuent les interactions entre l'huile et le surfactif ramifié, ce qui implique des quantités de surfactif plus importantes pour co-solubiliser totalement l'huile et l'eau.

Enfin, la position de la fonction ester dans la chaîne du surfactif semble avoir peu d'influence sur la salinité optimale (%NaCl**) puisque celle du dodécanedioate de monobutyle de sodium (C₄C₁₂Na) est proche de celle des surfactifs ayant une longueur carbonée identique. Au contraire, plus la longueur carbonée de l'alcool dont dérive le monoester est courte, et plus le pourcentage optimal de surfactif (%SA**) est élevé.

Afin de mieux comprendre l'influence de la longueur carbonée du surfactif sur son comportement de phases ternaire, nous avons reporté l'évolution de la salinité au point tricritique (%NaCl**) (figure 56) et le pourcentage massique du surfactif de ce même point (%SA**) (figure 57) pour les 4 séries de surfactifs en fonction de leur longueur carbonée.

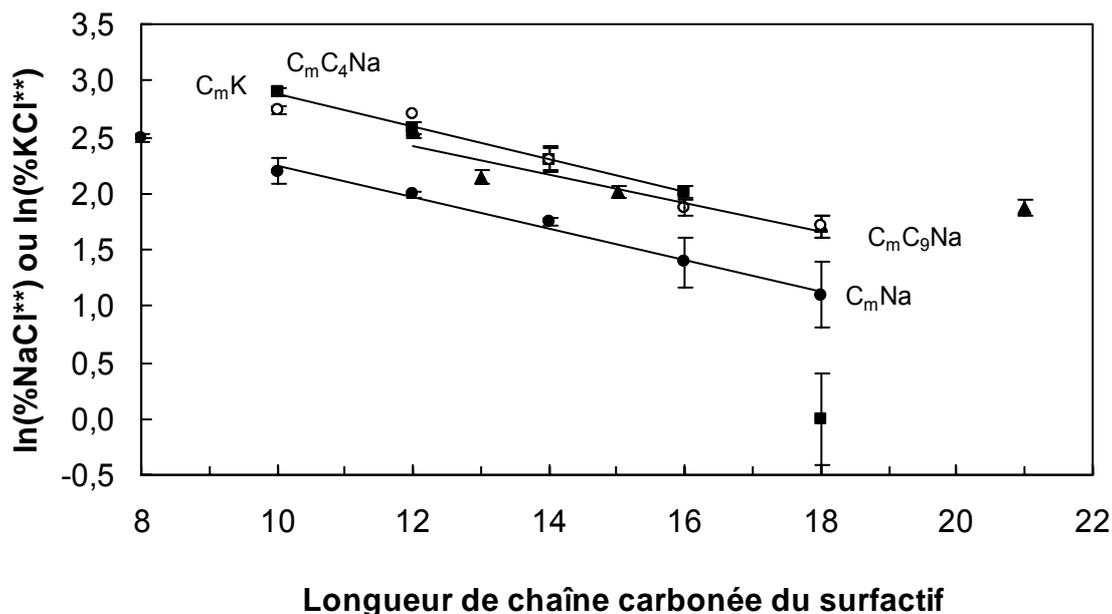


Figure 56 : Salinité de la phase aqueuse au point tricritique pour des systèmes eau/heptane/surfactif : monoesters de l'acide succinique (C_mC_4Na) (■) et de l'acide azélaïque (C_mC_9Na) (▲), des savons de sodium (C_mNa) (●) et des savons de potassium (C_mK) (○). Conditions expérimentales : $5 \times n_{TA} = n_{2-butanol}$, $T = 25^\circ C$, eau/alcane = 1 (v/v)

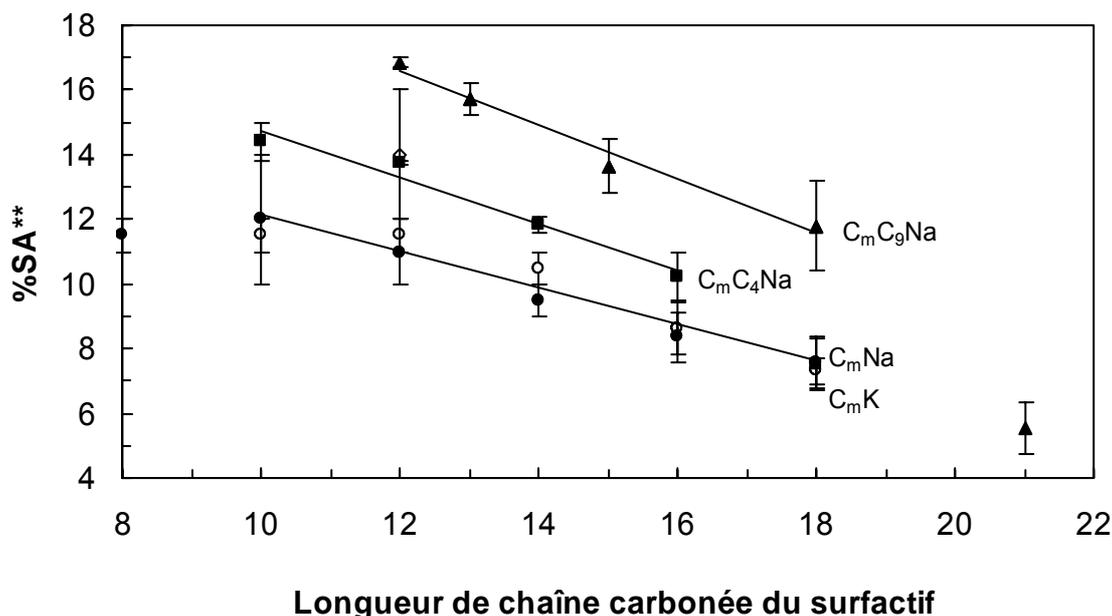


Figure 57 : Pourcentage massique de surfactif au point tricritique de systèmes eau/ heptane/surfactif : monoesters de l'acide succinique (C_mC_4Na) (■) et de l'acide azélaïque (C_mC_9Na) (▲), des savons de sodium (C_mNa) (●) et des savons de potassium (C_mK) (○). Conditions expérimentales : $5 \times n_{TA} = n_{2-butanol}$, $T = 25^\circ C$, eau/alcane = 1 (v/v).

La figure 56 met en évidence une diminution linéaire de $\ln(\%NaCl^{**})$ ou de $\ln(\%KCl^{**})$ avec la longueur carbonée du surfactif pour chaque série. Une augmentation de la longueur carbonée du surfactif accroît les interactions entre le surfactif et l'huile c'est-à-dire le terme A_{CO} du rapport R de Winsor. Or une salinité de la phase aqueuse plus importante

diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des surfactifs pour la phase aqueuse. La salinité est donc capable de compenser l'effet de la longueur carbonée du surfactif. Cette figure montre également que pour une longueur carbonée identique la salinité optimale des carboxylates de sodium (C_mNa) est la moins élevée des 4 séries, suivie par celle des monoesters de sodium de l'acide azélaïque (C_mC_9Na) puis par celle des monoesters de sodium de l'acide succinique (C_mC_4Na), qui est équivalente à celle des carboxylates de potassium (C_mK). Ce phénomène est traduit par les équations 49, 50 et 51 dans lesquelles le $C_{14}C_4Na$ et le $C_{12}C_9Na$ n'ont pas été pris en compte étant donné leurs comportements particuliers. Ces derniers peuvent être attribués à une impureté ou à une ionisation incomplète du surfactif. On a alors :

$$\ln(\%NaCl^{**})_{C_mNa} = -0,14 \times C + 3,64 \quad (49)$$

$$\ln(\%NaCl^{**})_{C_mC_9Na} = -0,13 \times C + 3,93 \quad (50)$$

$$\ln(\%NaCl^{**})_{C_mC_4Na} \text{ et } \ln(\%KCl^{**})_{C_mK} = -0,15 \times C + 4,34 \quad (51)$$

où C représente le nombre total de carbones du surfactif.

En d'autres termes, il apparaît que pour des longueurs de chaîne intermédiaires les monoesters de sodium (C_mC_9Na et C_mC_4Na) se comportent comme des surfactifs plus hydrophiles que les carboxylates de sodium car malgré une pente quasi-identique pour ces 3 séries, l'ordonnée à l'origine dans le cas des monoesters est plus élevée que celle des savons. Cette différence est due à la présence de la fonction ester dont la position influence peu la salinité optimale étant donnée la faible différence entre les constantes des équations 50 et 51 (3,93 et 4,34). La figure 56 montre que l'hydrophilie peut non seulement être augmentée en introduisant des groupements polaires tels qu'une fonction ester mais également en changeant le contre-ion de surfactifs ioniques (sodium contre potassium). Dans notre étude, cela ne présente pas d'intérêt particulier car les monoesters sont déjà très hydrophiles.

Quant au pourcentage massique de surfactif au point tricritique ($\%SA^{**}$), la figure 57 montre que celui-ci diminue avec la longueur carbonée du surfactif comme cela a déjà été observé dans le cas d'alkyl sulfate de sodium [261]. Une augmentation de la longueur de chaîne du surfactif favorise les interactions entre ce dernier et l'huile, diminuant ainsi la quantité minimale de surfactif pour obtenir un Winsor IV. D'après la figure 57, on constate que pour une même longueur carbonée les pourcentages de surfactif optimal ($\%SA^{**}$) des carboxylates de sodium (C_mNa), égaux à ceux des carboxylates de potassium (C_mK), sont les

moins élevés des 4 séries, suivis par ceux des monoesters de sodium de l'acide succinique (C_mC_4Na) puis par ceux des monoesters de sodium de l'acide azélaïque (C_mC_9Na). Les équations 52, 53 et 54, dans lesquelles le $C_{14}C_4Na$ et le $C_{12}C_9Na$ n'ont pas été pris en compte, traduisent ce comportement. On a alors :

$$(\%SA^{**})_{C_mNa \text{ et } C_mK} = -0,57 \times C + 17,71 \quad (52)$$

$$(\%SA^{**})_{C_mC_4Na} = -0,72 \times C + 21,89 \quad (53)$$

$$(\%SA^{**})_{C_mC_9Na} = -0,84 \times C + 26,62 \quad (54)$$

où C représente le nombre total de carbones du surfactif.

Ces 3 droites peuvent être considérées comme parallèles entre elles si l'on prend en compte les incertitudes de mesures. Toutefois il apparaît que les carboxylates (C_mNa et C_mK), quel que soit leur contre-ion, sont plus efficaces du point de vue de la microémulsification d'huiles « simples » que les monoesters de l'acide azélaïque (C_mC_9Na) et nécessitent de façon générale environ 5% massique en moins de surfactif pour une même longueur carbonée. Les C_mC_4Na sont eux-mêmes meilleurs que les monoesters de l'acide azélaïque (C_mC_9Na) puisqu'ils requièrent 3% massique de moins en surfactif. Ces phénomènes ont été expliqués dans le paragraphe 2.2 du chapitre 3 dans les cas du succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) et de l'azélate de mono-propyle de sodium (C_3C_9Na). De plus, ces résultats sont en accord avec les valeurs des CMC déterminées dans le paragraphe 1.2 du chapitre 2 où nous avons observé que les CMC des C_mC_9Na étaient supérieures à celles des $C_{m-4}C_4Na$ pour une même longueur carbonée. Par conséquent, il paraît cohérent qu'il faille davantage de C_mC_9Na que de C_mC_4Na (de même longueur carbonée) dans un système ternaire pour obtenir une microémulsion.

3.2) Microémulsions à base d'esters gras

3.2.1) Influence de la position de la fonction ester des monoesters amphiphiles en C12

La microémulsification d'alcanes a mis en évidence que les monoesters de sodium (C_mC_4Na et C_mC_9Na) sont moins efficaces que les carboxylates de sodium (C_mNa) pour une même longueur carbonée du surfactif. C'est pourquoi nous allons maintenant nous intéresser à des huiles esters qui sont susceptibles d'avoir plus d'affinité pour les monoesters de sodium que pour les savons du fait de leur analogie structurale. Nous avons concentré notre attention

sur les surfactifs comportant 12 carbones qui diffèrent uniquement par la présence et la position de la fonction ester. La figure 58 reporte les points tricritiques pour 3 surfactifs en C12 : le laurate de sodium ($C_{12}Na$), le succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) et l'azélate de mono-propyle de sodium (C_3C_9Na) et 3 huiles : l'heptane (C_7), l'acétate d'octyle (C_2C_8) et l'acétate de dodécyle (C_2C_{12}).

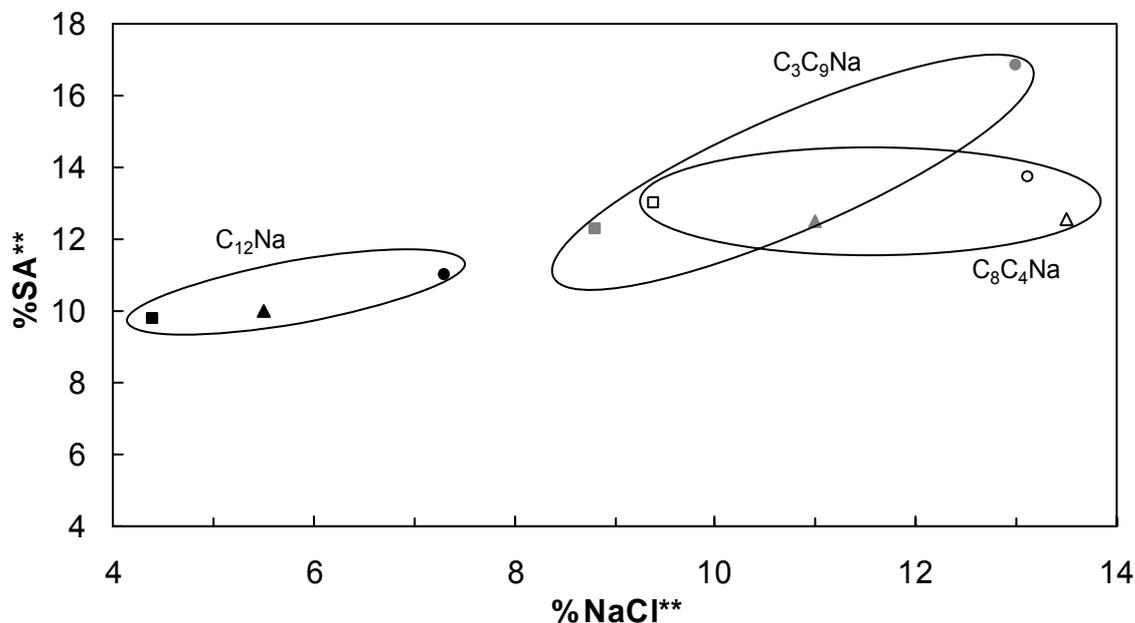


Figure 58 : Coordonnées du point tricritique pour des systèmes eau/surfactif en C12 ($C_{12}Na$ en noir, C_8C_4Na en blanc et C_3C_9Na en gris)/huile (heptane (O), acétate d'octyle (□) et acétate de dodécyle (Δ)). Conditions expérimentales : $5 \times n_{TA} = n_{2\text{-butanol}}$, $T = 25^\circ C$, eau/alcane = 1 (v/v).

D'une part, on constate que le laurate de sodium ($C_{12}Na$) est le plus efficace des 3 surfactifs étudiés pour former des microémulsions avec l'heptane, l'acétate d'octyle et l'acétate de dodécyle car le %SA** du $C_{12}Na$ est inférieur à celui du C_8C_4Na et du C_3C_9Na . Toutefois, cet effet est moins marqué dans le cas d'huiles esters que pour l'heptane. Par exemple, la différence du pourcentage massique au point tricritique entre le $C_{12}Na$ et le C_3C_9Na est d'environ 6% pour l'heptane et 2% pour l'acétate d'octyle.

De plus, on voit que la concentration optimale en surfactif nécessaire à la microémulsification de l'acétate d'octyle (C_2C_8) et de l'acétate de dodécyle (C_2C_{12}) est quasiment égale pour un surfactif donné et inférieure à celle déterminée dans le cas de l'heptane, cette remarque étant valable pour les 3 surfactifs considérés. Or on sait que le %SA** augmente avec l'EACN de l'huile qui dépend du nombre total de carbones de la molécule et de sa structure moléculaire dans laquelle la présence de groupes polaires diminue ce nombre. L'EACN du C_2C_{12} devrait normalement être supérieur à celui du C_2C_8 et par conséquent, le %SA** du C_2C_{12} devrait être supérieur à celui du C_2C_8 . D'après la figure 58, il

apparaît que cette différence est faible et de l'ordre de l'incertitude de mesure ($\approx 1\%$) que nous n'avons pas reporté sur la figure pour ne pas l'encombrer.

On remarque également que le $\%C_8C_4^{**}$ et le $\%C_3C_9Na^{**}$ sont quasiment égaux pour une huile ester donnée. Nous allons essayer d'expliquer ce phénomène en supposant les conformations ester/surfactif au niveau moléculaire (schéma 24).

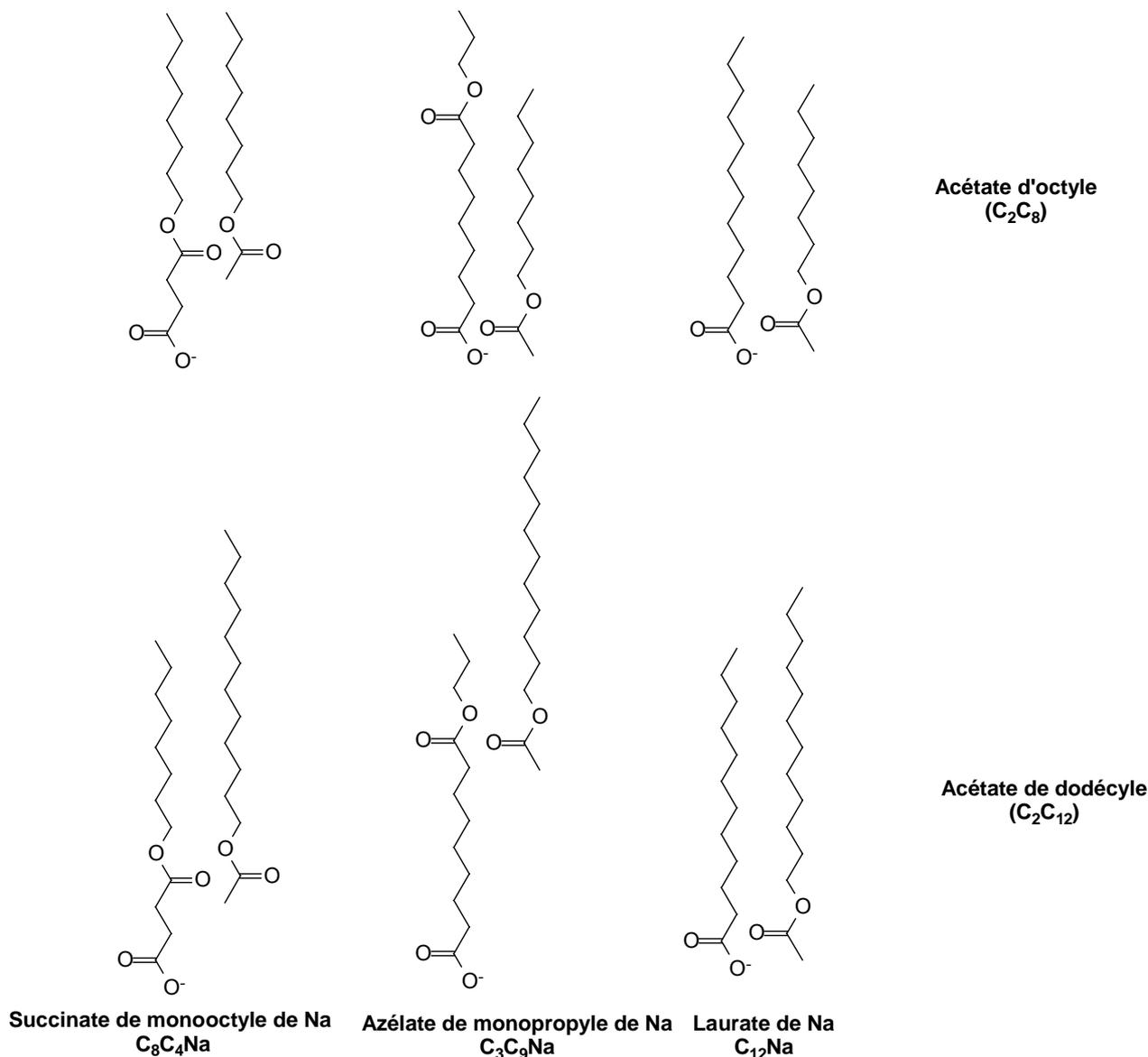


Schéma 24 : Conformations envisageables entre des huiles esters (acétate d'octyle (C_2C_8) et acétate de dodécyle (C_2C_{12})) et des monoesters de sodium (succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) et azélate de mono-propyle de sodium (C_3C_9Na)) et le laurate de sodium ($C_{12}Na$)).

En ce qui concerne l'acétate d'octyle (C_2C_8), sa chaîne carbonée la plus longue (en C8) est égale à la chaîne la plus longue du C_8C_4Na et inférieure à celle du C_3C_9Na (en C9), ce qui rend envisageable une égalité des interactions entre C_3C_9Na/C_2C_8 et C_8C_4Na/C_2C_8 , si l'on imagine que les molécules d'huiles sont disposées de façon à ce que leur fonction ester soit

proche de celle du surfactif ou de la fonction carboxylate. Dans le cas de l'acétate de dodécyle ($C_{12}Na$), sa chaîne carbonée la plus longue (en C12) est supérieure à celles du C_8C_4Na (en C8) et du C_3C_9Na (en C9). Par conséquent, on pourrait penser que le C_8C_4Na serait plus efficace que le C_3C_9Na mais nous n'avons pas observé de différence significative. Cette étude montre que la position de la fonction ester dans la chaîne du surfactif influence peu le pourcentage de surfactif au point tricritique dans les exemples traités.

D'autre part, on constate que la salinité au point tricritique ($\%NaCl^{**}$) diminue lorsqu'il s'agit d'huiles esters en comparaison avec l'heptane, et ce, d'autant plus lorsque l'ester est court c'est-à-dire lorsque son EACN est faible. Cette tendance a déjà été expliquée lors de la caractérisation des monoesters de sodium à l'aide d'alcane (paragraphe 2.2 du chapitre 3). Notons que le point représentant le système eau/ C_2C_{12}/C_8C_4Na paraît s'éloigner de ce comportement, ce qui peut être dû à une impureté ou au pH.

Afin de mieux comprendre l'influence de l'introduction d'une fonction ester dans la chaîne carbonée linéaire d'un surfactif, nous avons choisi d'étudier en particulier comme huile un diester, l'azélate de diéthyle ($C_2C_9C_2$), dont la structure chimique est proche de celle de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na). Le tableau 27 rassemble les coordonnées du point tricritique pour 3 surfactifs en C12 : le $C_{12}Na$, le C_8C_4Na et le C_3C_9Na .

	$\%SA^{**}$	$\%NaCl^{**}$
$C_{12}Na$	10,0	5,5
C_8C_4Na	12,5	13,5
C_3C_9Na	12,5	11

Tableau 27 : Coordonnées du point tricritique des systèmes eau/azélate de diéthyle ($C_2C_9C_2$)/surfactif ($C_{12}Na$, C_8C_4Na ou C_3C_9Na). *Conditions expérimentales* : $5 \times n_{TA} = n_{2-butanol}$, $T = 25^\circ C$, eau/alcane = 1 (v/v).

Le tableau 27 montre que le laurate de sodium ($C_{12}Na$) est encore dans ce cas légèrement plus efficace en terme de quantité de surfactif requise pour co-solubiliser l'huile et l'eau que les monoesters de sodium pour lesquels les résultats sont similaires. De plus, l'hydrophilie plus importante des monoesters de sodium (C_8C_4Na et C_3C_9Na) par rapport au laurate de sodium ($C_{12}Na$) se traduit, comme précédemment, par une salinité à la formulation optimale ($\%NaCl^{**}$) supérieure. L'introduction d'une fonction ester dans la chaîne carbonée du surfactif augmente l'hydrophilie à l'interface et modifie guère la capacité de celui-ci à former des microémulsions avec des huiles de type ester.

3.2.2) Influence de la longueur de chaîne carbonée des monoesters

Au vue des résultats précédents, nous avons décidé d'étudier plus particulièrement le comportement de phases ternaire de systèmes à base d'acétate de dodécyle (C_2C_{12}) et de différents surfactifs comportant soit un nombre total de 12 carbones (C_8C_4Na , C_3C_9Na et $C_{12}Na$), soit une partie hydrophobe de 12 carbones comme le succinate de monododécyle de sodium ($C_{12}C_4Na$), le dodécanedioate de monobutyle de sodium ($C_4C_{12}Na$) et l'azélate de monododécyle de sodium ($C_{12}C_9Na$). Ainsi, grâce à la ressemblance structurale des surfactifs et de l'acétate de dodécyle et à la comparaison entre ces systèmes et ceux à base d'heptane, des conclusions intéressantes sont susceptibles d'être dégagées. La figure 59 représente les coordonnées du point tricritique des systèmes précédemment cités.

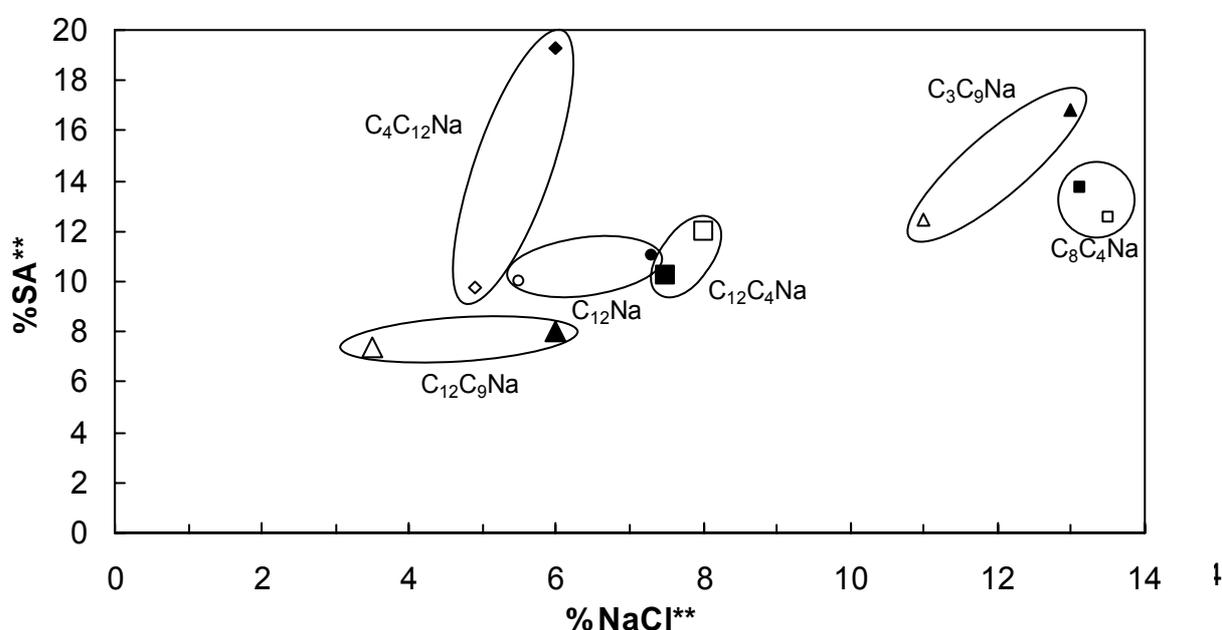


Figure 59 : Coordonnées du point tricritique de systèmes eau/heptane (en noir) ou acétate de dodécyle (en blanc)/surfactif : laurate de sodium ($C_{12}Na$) (o), succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) (\square), azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) (\triangle), succinate de monododécyle de sodium ($C_{12}C_4Na$) (\square), azélate de monododécyle ($C_{12}C_9Na$) (\triangle) et dodécanedioate de monobutyle de sodium ($C_4C_{12}Na$) (\diamond). Conditions expérimentales : $5 \times n_{TA} = n_{2-butanol}$, $T = 25^\circ C$, eau/alcane = 1 (v/v).

On distingue 4 cas selon la longueur carbonée de l'acide notée n et celle de l'alcool notée m dont les monoesters de sodium dérivent :

✓ $n < 9$ et $m < 9$

Le succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) ne montre pas de changement significatif de son comportement lorsque l'on passe de l'heptane à l'acétate de dodécyle (C_2C_{12}).

✓ $n < 9$ et $m > 9$

Le succinate de monododécyle de sodium ($C_{12}C_4Na$) semble moins efficace pour former une microémulsion avec l'acétate de dodécyle qu'avec l'heptane. Seule une conformation « courbée » du surfactif (cas d et g du schéma 23 du paragraphe 2.2, chapitre 3) dans ces 2 systèmes ou un changement de la conformation « tendue » (cas b, c, e et f) vers une conformation « courbée », respectivement avec l'heptane et l'acétate de dodécyle, pourrait expliquer ce constat. En effet, une conformation « courbée » est susceptible de diminuer légèrement les interactions $C_{12}C_4Na/C_2C_{12}$ en comparaison à celles établies entre $C_{12}C_4Na/C_7$ en raison de la longueur carbonée des huiles.

✓ $n \geq 9$ et $m < 9$

Dans les cas du dodécanedioate de monobutyle de sodium ($C_4C_{12}Na$) et de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na), on observe une diminution importante du pourcentage de surfactif au point tricritique ($\approx 50\%$) lorsque l'on passe de l'heptane à l'acétate de dodécyle. Cette modification du comportement de phases est probablement due au passage de la conformation « courbée » du surfactif en présence d'heptane, ce qui diminue les interactions entre celui-ci et l'huile, à une structure « étendue » favorisant les interactions entre le surfactif et l'acétate de dodécyle. Le dodécanedioate de monobutyle de sodium ($C_4C_{12}Na$) s'avère aussi, voire davantage, efficace que le laurate de sodium ($C_{12}Na$) pour microémulsifier l'acétate de dodécyle.

✓ $n \geq 9$ et $m > 9$

L'azélate de monododécyle de sodium ($C_{12}C_9Na$) est le seul monoester de sodium plus efficace que le laurate de sodium ($C_{12}Na$) quelle que soit l'huile (C_7 ou C_2C_{12}). En effet, le pourcentage de $C_{12}C_9Na$ au point tricritique est égal, voire inférieur, à celui du $C_{12}Na$. Deux raisons peuvent être à l'origine de ce phénomène. La première serait une conformation « étendue » dans les 2 cas (avec C_7 et C_2C_{12}). La seconde serait un changement de la conformation « courbée » vers la conformation « étendue », qui favorise davantage les interactions.

Il ressort de cette étude que la position de la fonction ester du surfactif joue un rôle capital sur l'efficacité de celui-ci à former des microémulsions avec l'acétate de dodécyle lorsque la longueur carbonée séparant les fonctions carboxylate et ester du surfactif (n) est supérieure à 9 et que celle séparant la queue hydrophobe et la fonction ester (m) est inférieure à 9.

Quant à l'évolution de la salinité au point tricritique pour un surfactif donné, celle-ci est, de façon générale, supérieure dans le cas de l'heptane en comparaison à celle déterminée pour l'acétate de dodécyle comme nous l'avons déjà vu précédemment. Dans le cas de l'acétate de dodécyle, les surfactifs peuvent être classés selon une hydrophilie croissante : $C_{12}C_9Na < C_4C_{12}Na < C_{12}Na < C_{12}C_4Na < C_3C_9Na < C_8C_4Na$.

3.3) Caractérisation et classification d'esters gras selon leur nombre de carbones équivalent

Les huiles esters sont couramment employées en cosmétologie car elles possèdent des propriétés émoullientes [46, 262, 263]. Elles aident à maintenir la douceur, l'aspect lisse et la souplesse de la peau. Leur fonction émoulliente résulte de leur capacité à rester sur la surface de la peau ou dans le stratum corneum pour agir comme hydratant. Elles permettent par formation d'un film de réduire le TEWL (Trans Epidermal Water Loss). De plus, leur analogie structurale avec les monoesters de sodium laisse espérer une meilleure co-solubilisation. C'est pourquoi nous avons choisi des esters commerciaux de structure moléculaire simple et nous les avons caractérisés à l'aide du concept du HLD. Cependant l'étude de ces composés n'a d'intérêt que pour dégager une tendance générale sur une série d'esters car d'après le répertoire des matières premières cosmétiques publié par le CTFA, la plupart de ces esters ne seraient pas employés en cosmétologie.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé une série **d'esters éthyliques d'acides gras** de longueur de chaîne variable ($C_{n-1}H_{2n-1}COOCH_2CH_3$) en utilisant un surfactif non ionique encore peu étudié, le monolaurate de polyglycérol ($C_{12}G_j$). Pour chacune de ces huiles étudiées, des balayages unidimensionnels ont été réalisés en utilisant le nombre de motifs glycérol (GN) comme variable de formulation. Les mélanges contiennent tous 15% de surfactif ainsi que des volumes égaux d'huile et d'eau puis sont laissés à 55°C. Les transitions $W I \rightarrow W IV \rightarrow W II$ et $W I \rightarrow W III \rightarrow W II$ étaient détectées après équilibre des systèmes. Dans le dernier cas de figure, la formulation optimale correspond au système pour lequel les volumes d'eau et d'huile solubilisés dans la microémulsion par gramme de surfactif sont égaux. En ajustant la valeur de GN, on détermine expérimentalement la valeur GN* pour laquelle la formulation est optimale (HLD = 0). Puis en reportant cette valeur dans l'équation 38, on en déduit le EACN de l'huile (tableau 28) c'est-à-dire le « Equivalent Alkane Carbon Number ». Par définition, l'EACN d'une huile est égal au ACN de l'alcane linéaire qui produit la formulation optimale dans les mêmes conditions expérimentales que l'huile [188].

ESTERS	n	m	n + m	EACN
Hexanoate d'éthyle	6	2	8	-6,5
Butanoate de butyle	4	4	8	-6,25
Propanoate de pentyle	3	5	8	-6,25
Heptanoate de méthyle	7	1	8	-5,6
Acétate d'hexyle	2	6	8	-3,9
Heptanoate d'éthyle	7	2	9	-0,05
Octanoate d'éthyle	8	2	10	8,3
Décanoate d'éthyle	10	2	12	11,3
Tétradécanoate d'éthyle	14	2	16	14,0
Oléate d'éthyle	18	2	20	15,0

Tableau 28 : EACN des esters de formule $C_{n-1}H_{2n-1}COOC_mH_{2m+1}$ [264].

La figure 60 représente l'évolution comparée du EACN des n-alcanes et de celui des esters en fonction du nombre total de carbones de l'huile.

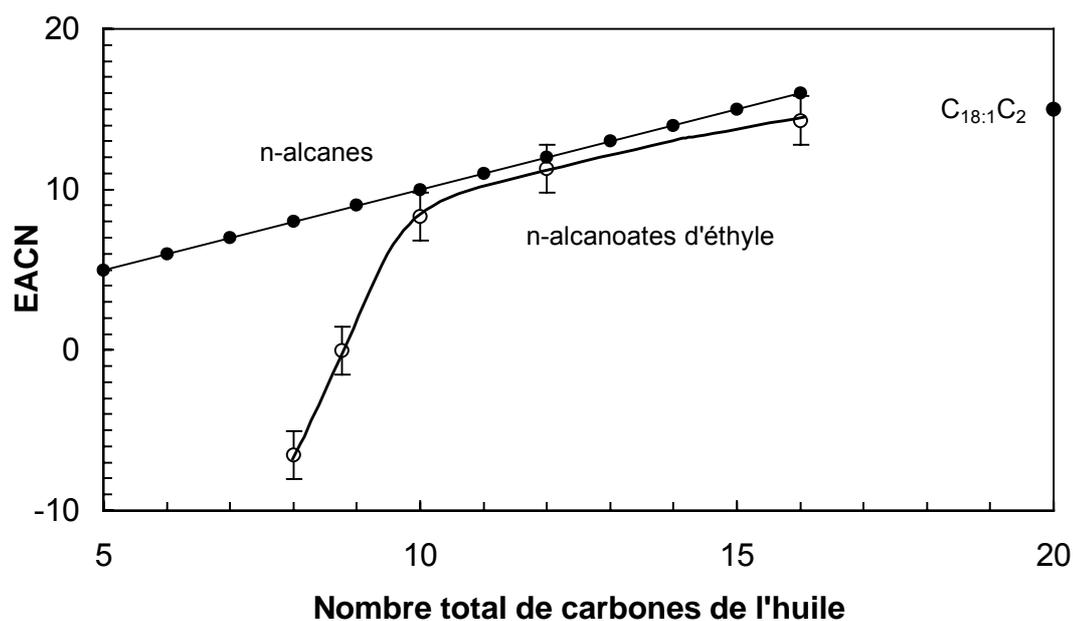


Figure 60 : Evolution des EACN des n-alcanes (●) et des n-alcanoates d'éthyle (○) en fonction du nombre total de carbones de l'huile. Conditions expérimentales : $C_{12}G_j = 15\%$ en poids, eau/ester = 1 (v/v), sans alcool, $T = 55^\circ\text{C}$ [264].

La variation est strictement linéaire pour les n-alcanes puisque leur EACN est, par définition, égal à leur ACN. Pour les esters, le EACN est toujours inférieur à celui de l'alcane correspondant. Ce constat traduit simplement le fait que les esters sont plus polaires que les alcanes. Par conséquent, la co-solubilisation d'un ester avec de l'eau nécessitera un surfactif

plus hydrophile qu'avec l'alcane correspondant. Si l'on observe maintenant la courbe d'évolution du EACN des esters en fonction de leur longueur carbonée, on voit qu'elle diffère beaucoup de celle des alcanes. Pour les esters les plus courts (hexanoate et heptanoate d'éthyle), le EACN est très bas en accord avec le caractère polaire très prononcé de ces huiles. En revanche, au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne, la polarité apportée par la fonction ester devient moins perceptible et l'EACN des esters se rapproche asymptotiquement de celui des alcanes correspondants [264]. De plus, l'EACN de l'oléate d'éthyle ($C_{18:1}C_2$) suit cette tendance malgré l'introduction supplémentaire d'une double liaison qui augmente légèrement l'EACN de l'huile. Cependant cette valeur est largement supérieure à celle de la littérature qui est de 6,5 [188]. Il faudrait être en mesure d'examiner et de comparer les conditions expérimentales dans les 2 cas pour trouver une explication.

Précisons que lorsque les balayages unidimensionnels sont réalisés en présence de 2-butanol (3% en poids), les résultats expérimentaux sont identiques à ceux obtenus sans alcool mais l'équilibre de phase est obtenu plus rapidement car le film interfacial est moins rigide [188]. En revanche, en présence de 1-hexanol, les valeurs des EACN sont non seulement différentes de celles obtenues en l'absence d'alcool, mais elles sont aussi supérieures à la longueur de chaîne carbonée de l'alcane correspondant [265]. Afin d'expliquer ce phénomène, nous avons préparé des systèmes eau/décane/monolaurate de polyglycérol comprenant des quantités croissantes de 2-butanol et de 1-hexanol. Nous avons choisi de garder constant le nombre de motifs glycérol du surfactif sur chacun des 2 balayages unidimensionnels de façon à n'avoir qu'une seule variable et à interpréter plus facilement les résultats. Nous avons tout de même été contraint de fixer un nombre d'unités glycérol (GN) différent entre ces 2 balayages de manière à observer à l'équilibre des systèmes Winsor I. Il est égal à 9 et à 6 respectivement dans le cas du 1-hexanol et du 2-butanol. Un co-surfactif long rend le surfactif plus lipophile ce qui déplace le γ vers des GN plus élevés d'où un GN supérieur dans le cas du 1-hexanol par rapport à celui choisi pour le 2-butanol. Puis les tensions interfaciales huile/microémulsion ont été mesurées à l'aide d'un tensiomètre à goutte tournante. La figure 61 montre l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration de ces 2 alcools (le 1-hexanol et le 2-butanol).

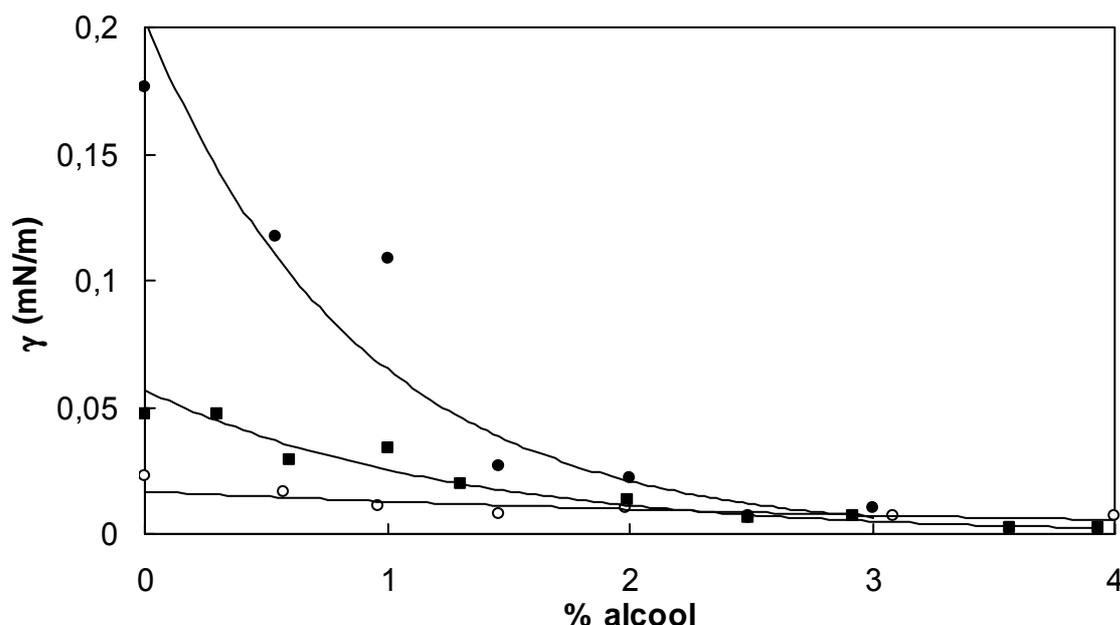


Figure 61 : Evolution de la tension interfaciale pour des systèmes Winsor I à base de décane en fonction de la concentration en 1-hexanol (●) et en 2-butanol (○). *Conditions expérimentales* : $C_{12}G_j = 15\%$ en poids ; GN = 9 pour le 1-hexanol et GN = 6 pour le 2-butanol ; eau/décane = 1 (v/v) ; T = 55°C. Evolution de la tension interfaciale pour des systèmes Winsor I à base d'oléate d'éthyle en fonction de la concentration en 1-hexanol (■). *Conditions expérimentales* : $C_{12}G_j = 15\%$ en poids ; GN= 6,5 ; eau/ester = 1 (v/v) ; T = 55°C.

La tension interfaciale sans co-surfactif pour le $C_{12}G_6$ est largement inférieure à celle déterminée pour le $C_{12}G_9$ ce qui paraît cohérent étant donné que le nombre de motifs glycérol à la formulation optimale est de 5,5 unités glycérol et que la tension interfaciale diminue lorsque l'on s'approche de la formulation optimale. Dans le cas du 2-butanol, la tension interfaciale des systèmes eau/décane/ $C_{12}G_6$ est quasiment constante et égale à environ 0,02 mN/m quelle que soit la concentration en alcool car ce co-surfactif a la même affinité pour l'eau et pour l'huile. Au contraire, avec le 1-hexanol, la valeur de la tension interfaciale décroît exponentiellement avec la concentration en alcool. Ce fait est probablement dû à une ségrégation interfaciale du 1-hexanol lorsque sa concentration augmente [266-269]. Dans ce cas, l'huile devient un mélange d'huile polaire (le co-surfactif) et d'huile apolaire (l'alcane). Par conséquent, le EACN de la phase huileuse diminue. Or, lors de la caractérisation du surfactif en présence de 1-hexanol, le ACN des alcanes a été pris égal à leur nombre de carbones présents dans leur chaîne carbonée ce qui entraîne une erreur dans la détermination des coefficients de l'équation du HLD. De plus, l'augmentation de la concentration en 1-hexanol peut également entraîner un partage particulier du surfactif entre l'huile et la microémulsion [270]. En effet, le surfactif présente une distribution très large de sa chaîne hydrophile qui peut mener à la présence des molécules de surfactif les plus hydrophiles à l'interface alors que les plus lipophiles vont préférer être dans l'huile. On se rapproche ainsi

de la formulation optimale ce qui se traduit par une diminution de la tension interfaciale. Puis afin de vérifier si la ségrégation du 1-hexanol au voisinage de l'interface est susceptible de varier avec la nature de l'huile, nous avons mesuré la tension interfaciale de systèmes eau/oléate d'éthyle/ $C_{12}G_{6,5}$ pour des quantités croissantes de 1-hexanol. Ainsi on constate que celle-ci diminue mais de façon moins prononcée que pour les systèmes à base de décane. L'effet du 1-hexanol est donc moins marqué pour des systèmes constitués d'huiles polaires que pour des alcanes. Ces phénomènes sont à l'origine des valeurs élevées des EACN d'huiles esters déterminées en présence de 1-hexanol.

L'influence de la position de la fonction ester de l'huile dans la chaîne carbonée sur la valeur de l'EACN a également été étudiée pour une série d'esters gras comprenant un nombre total de 8 carbones de formule générale $C_{7-m}H_{15-2m}COOC_mH_{2m+1}$. La figure 62 représente l'évolution de l'EACN des huiles en fonction de la position m de la fonction ester dans la chaîne carbonée.

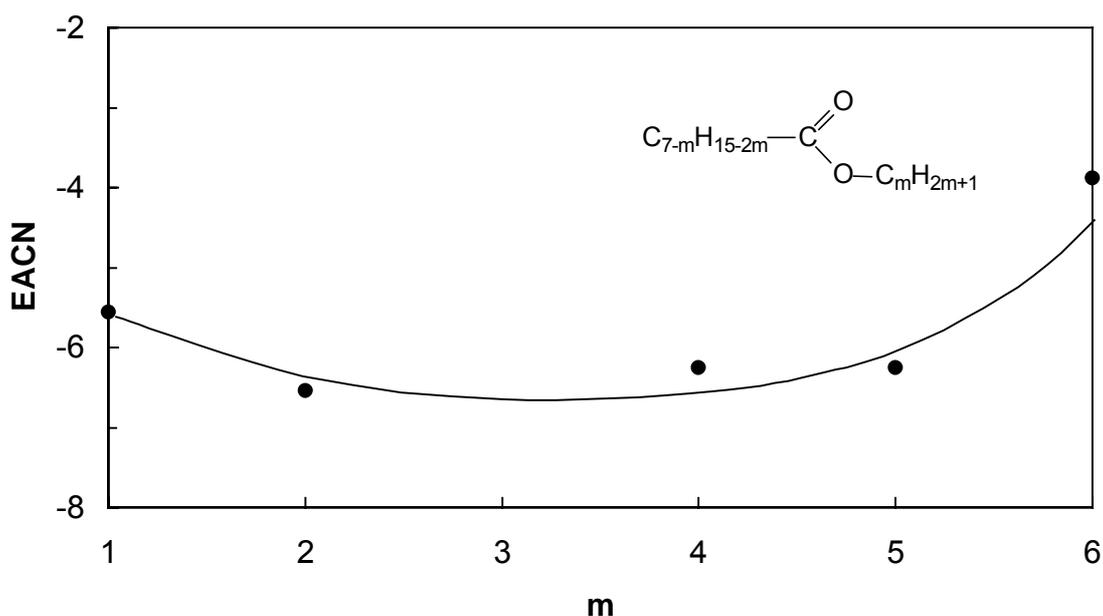


Figure 62 : Evolution de l'EACN d'esters comportant 8 carbones au total en fonction de la position de la fonction ester. *Conditions expérimentales* : $C_{12}G_j = 15\%$ en poids, eau/ester = 1 (v/v), $T = 55^\circ C$, sans alcool [264].

Les valeurs des EACN d'esters possédant au total 8 carbones sont négatives quelle que soit la position de la fonction ester dans la chaîne. Elles sont comprises entre -4 et -6 et par conséquent, elles sont toutes bien inférieures au ACN de l'alcane possédant le même nombre de carbones. La présence de la fonction ester dans la chaîne de l'huile apporte une polarité notable qui fait chuter le EACN de 12 unités environ ce qui est en accord avec les valeurs

d'EACN de triglycérides en C8-C10 et de diglycérides en C10-C12 trouvées dans la littérature [188]. En revanche, la position de la fonction ester dans la chaîne semble avoir une influence mineure puisque la variation de la valeur du EACN est tout au plus de 2 unités [264].

Enfin, nous avons calculé l'EACN de 3 autres esters : l'acétate d'octyle (C_2C_8), l'acétate de dodécyle (C_2C_{12}) et l'azélate de diéthyle ($C_2C_9C_2$) en appliquant les équations 45 et 46 du paragraphe 2.2 du chapitre 3. Le tableau 29 rassemble les valeurs des EACN obtenues soit à partir de systèmes à base de succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na), soit à base de laurate de sodium ($C_{12}Na$).

Surfactifs	Huiles	Acétate d'octyle (C_2C_8)	Acétate de dodécyle (C_2C_{12})	Azélate de diéthyle ($C_2C_9C_2$)
Succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na)		3,0	7,5	7,1
Laurate de sodium ($C_{12}Na$)		2,8	5,0	9,4

Tableau 29 : EACN de 3 huiles esters déterminés à partir de l'étude de systèmes ternaires à base de succinate de mono-octyle de sodium (C_8C_4Na) ou de laurate de sodium ($C_{12}Na$).

Ces résultats montrent une fois encore que l'introduction d'une fonction ester diminue l'EACN de l'huile. Toutefois les valeurs d'EACN obtenues pour les 2 surfactifs présentent un écart moyen de 1,6 carbones. La figure 63 résume l'ensemble des EACN des huiles esters déterminés lors de notre étude.

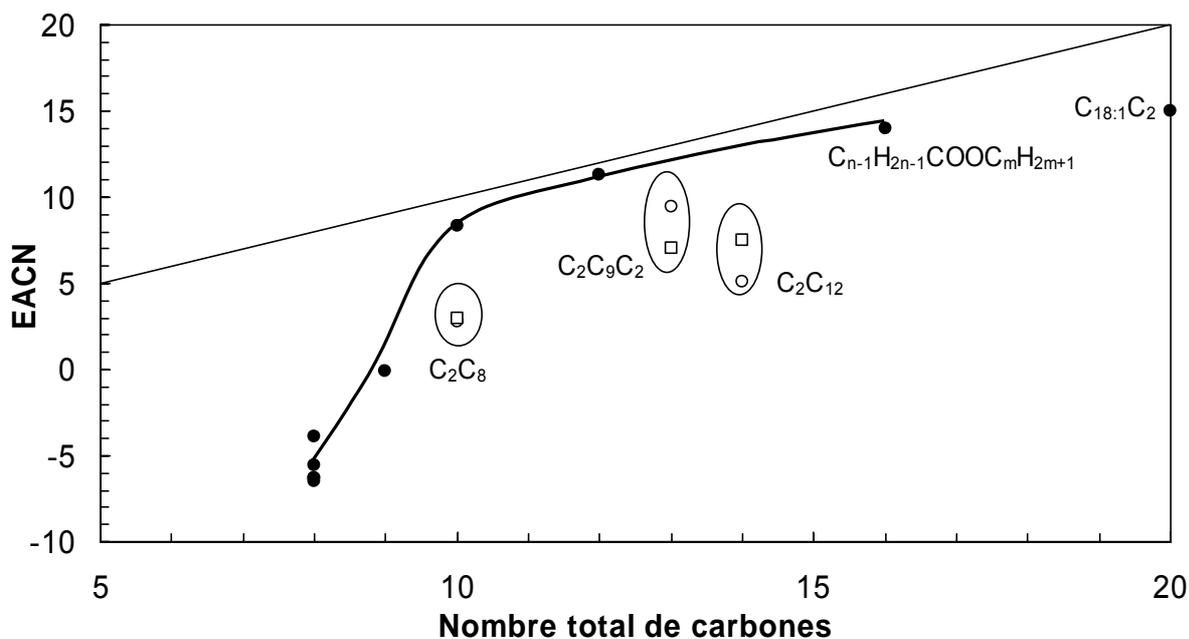


Figure 63 : Evolution de l'EACN d'huiles esters en fonction de leur nombre total de carbones déterminés en utilisant plusieurs surfactifs : (a) le monolaurate de polyglycérol $C_{12}G_j$ (●). *Conditions expérimentales* : $C_{12}G_j = 15\%$ en poids, eau/ester = 1 (v/v), $T = 55^\circ\text{C}$. (b) le laurate de sodium $C_{12}Na$ (○) et le succinate de mono-octyle de sodium C_8C_4Na (□). *Conditions expérimentales* : $5 \times n_{TA} = n_{2\text{-butanol}}$, eau/huile = 1 (v/v), $T = 25^\circ\text{C}$.

On constate que les EACN des esters caractérisés grâce aux surfactifs ioniques (C_8C_4Na et $C_{12}Na$) sont légèrement inférieurs à la tendance générale dégagée à l'aide du monolaurate de polyglycérol ($C_{12}G_j$). Deux raisons peuvent être à l'origine de ce constat :

- ✓ La première est la position de la fonction ester dans la chaîne carbonée de l'huile qui induit une variation de l'EACN de 2 carbones maximum.
- ✓ La seconde est la différence entre les deux protocoles que nous avons utilisés pour caractériser les esters. En effet, pour les systèmes à base de monolaurate de polyglycérol, la formulation optimale (GN*) a été déterminée pour 15% de surfactif alors que pour les systèmes à base de surfactifs ioniques, la formulation optimale (%NaCl**) correspond au point tricritique. Or si dans le cas de $C_{12}G_j$, nous avons pris la formulation optimale au point tricritique (GN**), cela aurait pu influencer sur l'EACN des huiles puisque l'inclinaison de leur « diagramme de Bourrel » aurait pu être différente étant donné la large distribution de la chaîne hydrophile du surfactif non ionique. De plus, nous n'avons pas tenu compte du 2-butanol utilisé avec les surfactifs ioniques, qui est malgré tout susceptible d'engendrer une erreur.

De façon générale, les EACN d'huiles de type ester sont inférieurs au nombre total de carbones qu'elles comportent et ce, d'autant plus que leur chaîne carbonée est courte. De plus, ces valeurs dépendent peu du mode opératoire utilisé et du surfactif ayant servi à leur

caractérisation. Le formateur dispose ainsi d'une série de caractéristiques physico-chimiques d'esters et de 3 équations caractérisant le comportement de phases du $C_{12}Na$, du C_8C_4Na et du $C_{12}G_j$, il peut donc solubiliser toutes ces huiles selon ses besoins.

CONCLUSION DU CHAPITRE III

La récupération améliorée du pétrole est à l'origine des recherches réalisées depuis trois décades en matière de microémulsions et a conduit à l'introduction du concept du HLD. Il quantifie sous forme d'une équation les contributions de chaque paramètre de formulation sur le comportement de phases des systèmes eau/huile/surfactif.

Afin de caractériser et de comparer le comportement de phases d'huiles de type ester, le monolaurate de polyglycérol ($C_{12}G_j$), surfactif d'origine entièrement végétale, a été modélisé dans le cadre du concept du HLD. L'équation a été déterminée par une étude systématique des paramètres de formulation pour 15% de surfactif, sans alcool, sans sel et avec un rapport volumique eau/huile égal à 1. Elle est donnée par la relation 55 :

$$\text{HLD} = 6,53 - \text{GN} - 0,10 \times \text{ACN} \quad (55)$$

Cependant l'introduction d'un co-surfactif relativement long, pour fluidifier les systèmes, est susceptible de rendre plus complexe le comportement de phases des systèmes eau/huile/ $C_{12}G_j$ pour 2 raisons. La première est la ségrégation interfaciale du co-surfactif et la seconde, le fractionnement du surfactif non ionique dû à la forte dispersion de sa longueur de chaîne hydrophile que nous avons montrée par spectrométrie de masse.

Une étude proche de celle décrite pour le $C_{12}G_j$, avec 5 fois plus de 2-butanol que de surfactif (en moles), a été réalisée pour le laurate de sodium ($C_{12}\text{Na}$) et le succinate de monoocyle de sodium ($C_8C_4\text{Na}$) et a mené aux équations 56 et 57.

$$\text{HLD} = -1,2 + \ln(\% \text{NaCl}) - 0,10 \times \text{ACN} \text{ dans le cas du } C_{12}\text{Na} \quad (56)$$

$$\text{HLD} = -2,0 + \ln(\% \text{NaCl}) - 0,08 \times \text{ACN} \text{ dans le cas du } C_8C_4\text{Na} \quad (57)$$

Puis nous avons observé, pour une même longueur carbonée, que les monoesters de sodium sont moins efficaces pour former des microémulsions avec des alcanes que les savons de sodium, cette tendance se trouvant amplifiée lorsque la fonction ester est éloignée de la fonction carboxylate.

Ce constat nous a ensuite incités à étudier leur comportement de phases en présence d'esters. Malgré l'analogie structurale du surfactif et de l'huile, les monoesters de sodium s'avèrent être, tout au mieux, aussi efficaces que le laurate de sodium. Seul l'azélate de monododécyle de sodium ($C_{12}C_9Na$) semble plus prometteur. Il aurait été souhaitable de le comparer au carboxylate de sodium correspondant mais celui-ci pose des problèmes de solubilité à 25°C.

Les équations 55, 56 et 57 nous ont permis de comparer des huiles de type ester à l'aide d'une seule variable, l'EACN, qui rend compte de leur comportement vis-à-vis de la solubilisation. Les EACN d'esters sont toujours inférieurs à ceux des alcanes correspondants et ce, d'autant plus que leur nombre total de carbones est faible car la polarité apportée par la fonction ester est davantage ressentie. De plus, la position de la fonction ester dans la chaîne carbonée de l'huile influence peu son EACN c'est-à-dire au plus de 2 carbones.

Partie expérimentale du chapitre III

Produits

Les monolaurates de polyglycérol ($C_{12}G_j$) avec un nombre moyen de motifs glycérol égal à 2 ($C_{12}G_2$), 4 ($C_{12}G_4$), 6 ($C_{12}G_6$) ou 10 ($C_{12}G_{10}$) ont été fournis par la société Rossow (Paris). L'octanoate de sodium (98%), les acides carboxyliques en C10 (99%), C12 (98%), C14 (99,5%), C16 (99%), C18 (99%), les alcanes (heptane, décane, dodécane, hexadécane : 99%, le pentane et l'octane : 98%), les esters éthyliques des acides en C2, C6, C7, C8, C10, C14 (99%), l'éthanoate d'hexyle (99%), le propanoate de pentyle (99%), le butyrate de butyle (98%), l'heptanoate de méthyle (99%), l'oléate d'éthyle (70%), l'acétate d'octyle (98%), l'acétate de dodécyle (97%), l'azélate de diéthyle (90%), le 1-hexanol (98%) et le 2-butanol (99,5%) ont été obtenus chez Aldrich. L'eau Milli-Q possédant une résistivité de 18.2 M Ω .cm a été utilisée pour toutes les expériences.

1) Analyse par spectrométrie de masse

Le monolaurate d'hexaglycérol dilué 500.000 fois dans l'eau contenant 1% d'acide formique a été analysé à l'aide d'un micromass quattro II au centre commun de mesures spectrométriques de Villeneuve d'Ascq. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- mode d'ionisation : électrospray positive
- tension d'accélération des ions : 0,5 kV
- voltage du cône : 90 Volts
- température de la source : 70°C.

2) Balayages de formulation avec le monolaurate de polyglycérol

2.1) Construction de diagrammes de phase ternaires appelés diagrammes de Bourrel

Des systèmes ternaires eau/huile/surfactif, contenant des volumes égaux d'huile et d'eau, ne diffèrent que par la concentration en surfactif et par le nombre de motifs glycérol par molécule de surfactif qu'ils contiennent. Ils sont placés à 55°C jusqu'à obtention de l'équilibre. Le type de comportement de phases d'après Winsor peut être facilement déterminé en colorant la phase aqueuse en bleu à l'aide d'un colorant hydrosoluble (sel disodique d'un colorant du triaryl méthane de LC Wackherr) et la phase huileuse en jaune à l'aide d'un colorant liposoluble (colorant quinoléique de LC Wackherr) ; ainsi, la microémulsion se colore naturellement en vert. On trouvera de plus amples détails sur la manière de procéder et d'interpréter les résultats dans la littérature [188, 271-273].

2.2) Balayage unidimensionnel

Un balayage unidimensionnel consiste à réaliser différents systèmes ternaires eau/huile/surfactif ayant la même composition à l'exception de la variable choisie pour effectuer le balayage (dans le cas présent, le nombre de motifs glycérol GN). Chaque système contient des volumes égaux d'huile et d'eau et 15% en poids de monolaurate de polyglycérol $C_{12}G_j$. Dans certains cas, un co-surfactif tel que le 2-butanol peut être ajouté à raison de 3% en poids pour accélérer la mise en équilibre du système sans modifier sa valeur de HLD [188]. Les systèmes sont maintenus quelques jours à 55°C jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

3) Construction de diagrammes ternaires avec des monoesters de sodium

Des systèmes ternaires eau/huile/surfactif, contenant des volumes égaux d'huile et d'eau de différentes salinités, ne diffèrent que par la concentration en surfactif et par le pourcentage de chlorure de sodium de la phase aqueuse qu'ils contiennent. Dans tous les cas, un co-surfactif (le 2-butanol) a été ajouté afin de fluidifier les milieux dans les proportions suivantes : $n_{2\text{-butanol}} = 5 \times n_{\text{surfactif}}$. Ces derniers sont ensuite placés à 25°C jusqu'à obtention de l'équilibre et détermination des différents types de Winsor.

4) Détection de l'optimum de formulation

Le paramètre de solubilisation (PS) est défini comme étant le volume d'eau ou d'huile solubilisé dans la microémulsion par gramme de surfactif. L'optimum de formulation est défini par $PS_{\text{huile}} = PS_{\text{eau}}$ dans le cas de transitions de phases $W I \rightarrow W III \rightarrow W II$ et correspond au minimum de tension interfaciale d'après les travaux de C. Huh [274]. Lorsque l'on observe les transitions de phases $W I \rightarrow W IV \rightarrow W II$, la formulation optimale est prise au centre de la zone $W IV$.

5) Mesure de tensions interfaciales

Nous avons eu recours à des mesures de tensions interfaciales à l'aide d'un tensiomètre à goutte tournante (site 04 de Krüss), parfaitement adapté à notre étude puisque contrairement aux tensiomètres classiques, la méthode de la goutte tournante permet d'accéder à des tensions interfaciales ultrabasses (de l'ordre de 10^{-2} mN/m). L'étude se fait toujours sur une goutte de phase légère introduite dans la phase lourde avec laquelle elle était en équilibre à

55°C (thermostat DC 30 de Haake) (figure 64). En considérant un Winsor I, la phase légère est l'huile tandis que la phase lourde est la microémulsion.

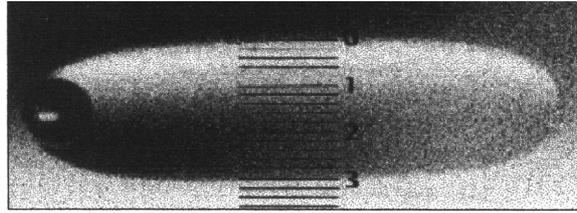


Figure 64 : Exemple de visualisation d'une goutte [275].

Une fois l'étape d'injection réalisée, le système est mis en rotation et grâce au plateau inclinable, une goutte légère de dimension correcte dans la phase lourde est recherchée. Quand une goutte a été repérée, le système est stabilisé dans la lentille d'observation et des mesures du diamètre à plusieurs vitesses de rotation sont effectuées. Le tensiomètre à goutte tournante est illustré par la figure 65.

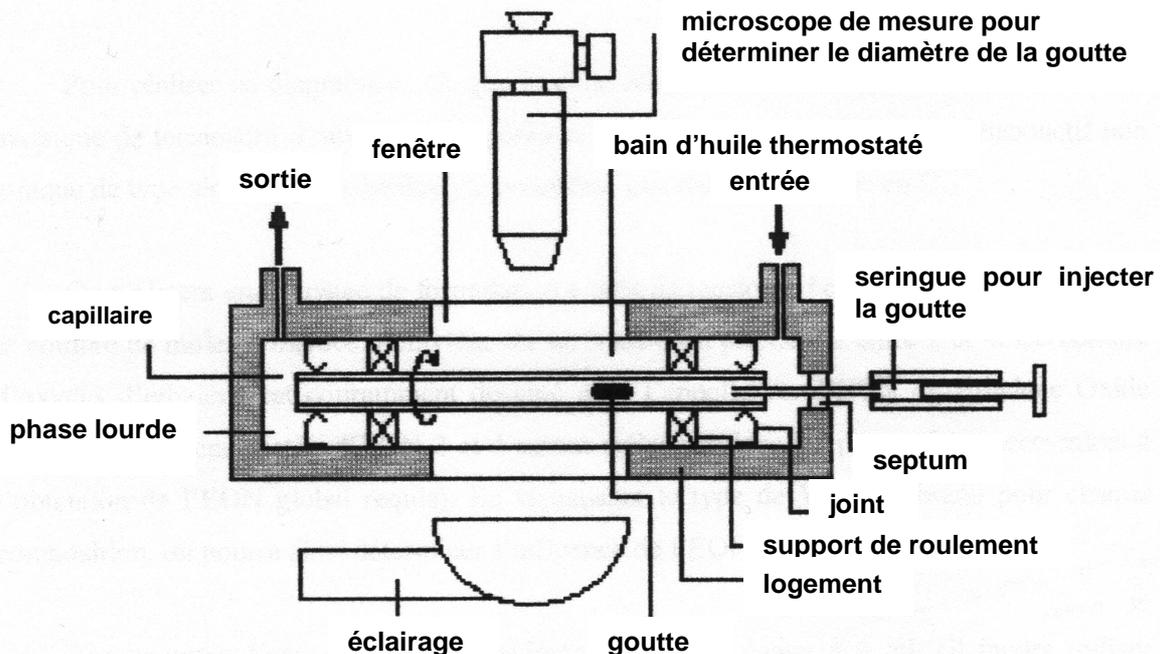


Figure 65 : Montage du tensiomètre à goutte tournante [275].

On calcule la tension interfaciale à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma = e \times (vd)^3 \times n^2 \times \Delta\rho \quad (58)$$

avec :

v = facteur de grossissement

d = diamètre de la goutte (sdv)

n = nombre de révolution (sdv)

$\Delta\rho$ = différence de densité entre les deux phases (kg.m^{-3})

$e = 3,427.10^{-7}$ ($\text{mN.cm}^3.\text{min}^2.\text{m}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{mm}^{-3}$)

sdv = scale division (valeurs lues sur l'appareil).

Conclusion générale



Découpage et marquage

Quand le savon est sec, il est coupé en pains de 35 kg, en barres de 2,5 kg, puis en cubes de 200, 400, 500 ou 600g [34]. Le cube de savon est marqué et estampillé dans une mouleuse. Il peut être aussi frappé à la main à l'aide de marque à savon en bois ou en laiton [276].

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail consistait à explorer une nouvelle voie de valorisation oléochimique des huiles métropolitaines oléiques basée sur l'hydrolyse des triglycérides et sur le clivage oxydant de l'acide oléique. Cette méthode fournit du glycérol, un diacide en C9, l'acide azélaïque, et un monoacide en C9, l'acide pélargonique. Des surfactifs dérivés du glycérol et de l'acide azélaïque ont été étudiés au cours de la thèse.

Dans un premier temps, nous avons préparé 2 séries de monoesters de sodium dérivés d'acide azélaïque et d'acide succinique en sélectionnant des méthodes minimisant la formation du diester.

Les études physico-chimiques réalisées sur ces composés amphiphiles de formules $C_mH_{2m+1}-OOC-(CH_2)_2-COONa$ et $C_mH_{2m+1}-OOC-(CH_2)_7-COONa$ ont montré que l'introduction d'une fonction ester dans la chaîne hydrophobe modifiait profondément leurs propriétés. Elle diminue d'environ 30°C la température de Krafft, qui est pour la plupart des composés étudiés inférieure à la température ambiante. Elle multiplie la CMC par un facteur proche de 0,4 et 7 respectivement dans les cas du succinate de monoocytyle (C_8C_4Na) et de l'azélate de monopropyle de sodium (C_3C_9Na) par rapport à celle du laurate de sodium ($C_{12}Na$). Toutefois ce facteur multiplicatif diminue avec la longueur carbonée des surfactifs. Ainsi pour les carboxylates de sodium en C18, ils sont égaux à 0,1 et 0,5. De plus, l'étude préliminaire des diagrammes de phases binaires du C_8C_4Na et du C_3C_9Na a permis de montrer que l'ajout d'une fonction ester dans la chaîne carbonée du surfactif augmente les concentrations auxquelles se font les transitions de phases en milieu aqueux alors qu'elle diminue les températures de transition, sa position jouant un rôle secondaire.

L'étude des propriétés « bionotox » des monoesters de sodium a permis de montrer que ces surfactifs respectent les conditions requises pour une utilisation en détergence. En effet, leur biodégradabilité, quoique inférieure à celle des carboxylates de sodium correspondants, reste dans les limites acceptables par la communauté européenne. De plus, leur cytotoxicité, évaluée *in vitro* par le test au rouge neutre augmente lorsque la chaîne carbonée s'allonge. Elle est toujours inférieure à celle des carboxylates de sodium correspondants ce qui équivaut à dire que les monoesters sont moins toxiques que les savons. Par ailleurs, on a constaté que leur CI50 est de manière générale inférieure à la CMC ce qui

suggère que le surfactif sous forme de monomère est capable d'interagir avec les cellules et de fragiliser la membrane.

Une étude effectuée sur les monoesters de sodium en C12 (C_8C_4Na et C_3C_9Na) a révélé que ces surfactifs sont stables en milieu aqueux à pH naturel et 7 alors qu'ils s'hydrolysent à pH 11. L'étude cinétique de cette réaction montre que seules les molécules non associées sous forme de micelles sont sujettes à l'hydrolyse car l'environnement hydrophobe régnant au cœur de la micelle protège la fonction ester. Ainsi en jouant sur la structure moléculaire du monoester et par conséquent sur sa CMC, il est possible d'ajuster la vitesse d'hydrolyse du monoester à un pH donné. Nous avons exploité ce phénomène en nous intéressant à l'azélate de monocitronyle de sodium ($CitroC_9Na$) et à l'azélate de monomenthyle de sodium ($MenthC_9Na$). Ce dernier est stable quel que soit le pH de la solution alors que le $CitroC_9Na$ est capable de libérer 2 actifs (un alcool odoriférant, le citronellol, et un agent anti-acnéique, l'acide azélaïque) plus ou moins rapidement selon le pH. C'est pourquoi il serait intéressant de poursuivre cette étude en étudiant le comportement du $CitroC_9Na$ au sein d'une matrice savon.

La dernière partie du travail a concerné le comportement de phases ternaire des systèmes eau/huile/surfactif. Tout d'abord, nous avons caractérisé, à l'aide du concept HLD, des surfactifs non ionique et ioniques comportant une fonction ester.

Les coefficients de l'équation du HLD pour le monolaurate de polyglycérol ($C_{12}G_j$) ont été déterminés par une étude systématique, paramètre par paramètre, en utilisant 15% de surfactif et un rapport volumique eau/huile égal à 1 en l'absence de co-surfactif et de sel :

$$HLD = 6,53 - GN - 0,10 \times ACN \quad (55)$$

où GN et ACN sont respectivement le Nombre de groupes Glycérol du surfactif et le Nombre de Carbones de la molécule de l'Alcane. Cette étude a révélé que la température n'influence pas le comportement de phases du monolaurate de polyglycérol contrairement aux alcools gras polyoxyéthylénés dont le HLD varie selon l'équation 59.

$$HLD = 5,9 - EON - 0,15 \times ACN \quad (59)$$

La différence observée entre les constantes k du monolaurate de polyglycérol ($k = 0,10$) et de l'alcool laurique polyéthoxylé ($k = 0,15$) signifie qu'un groupe glycérol supplémentaire apporte la même augmentation d'hydrophilie que 1,5 groupes oxyde d'éthylène. En d'autres termes, le motif glycérol est 50% plus hydrophile que le motif oxyde d'éthylène. Cependant l'alcool monoéthoxylé ($C_{12}E_1$) s'avère être plus hydrophile que l'ester monoglycérulé ($C_{12}G_1$), en dépit d'une partie hydrophile plus conséquente. Cette apparente contradiction a été interprétée en supposant la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre les 2 groupes OH du motif G_1 .

Puis en s'appuyant sur le concept du HLD et en construisant des diagrammes de Bourrel (eau/alcane/surfactif ionique) et en utilisant la salinité et la concentration de surfactif comme variables de formulation, le laurate de sodium ($C_{12}Na$) et le succinate de monoocyle de sodium (C_8C_4Na) ont été caractérisés sans ajustement de pH en déterminant les coordonnées du point tricritique (Winsor IV nécessitant la plus petite concentration en surfactif) notées %SA** et %NaCl** (équations 45 et 46).

$$\ln(\%NaCl^{**})_{C_{12}Na} = 0,10 \times ACN + 1,2 \quad (45)$$

$$\ln(\%NaCl^{**})_{C_8C_4Na} = 0,08 \times ACN + 2,0 \quad (46)$$

Ces expériences nous ont permis de montrer que les monoesters de sodium (C_mC_9Na et C_mC_4Na) sont plus hydrophiles que les carboxylates de sodium correspondants ($\%NaCl^{**} \text{ monoester} > \%NaCl^{**} \text{ carboxylate}$). En effet, l'introduction de groupements polaires tels qu'une fonction ester augmente l'hydrophilie du surfactif tout comme un changement du contre-ion (sodium contre potassium).

Nous avons également mis en évidence que les propriétés solubilisantes du $C_{12}Na$ vis-à-vis des alcanes étaient supérieures à celles des monoesters en C_{12} (C_8C_4Na et C_3C_9Na), et ce d'autant plus lorsque le monoester dérive d'un diacide long. Ce constat nous a incités à nous intéresser aux huiles esters, qui grâce à leur analogie structurale avec les monoesters de sodium, devraient être plus faciles à mettre en microémulsion.

Nous avons concentré notre attention sur l'acétate de dodécyle (C_2C_{12}). Ainsi nous avons constaté que la position de la fonction ester du surfactif joue un rôle capital sur l'efficacité de celui-ci à microémulsifier cette huile lorsque la longueur carbonée du diacide et de l'alcool dont il dérive sont respectivement supérieure et inférieure à 9. Néanmoins seul

l'azélate de monododécyle de sodium ($C_{12}C_9Na$) est aussi voire plus efficace que le laurate de sodium ($C_{12}Na$). La capacité des monoesters de sodium à microémulsifier des huiles (alcanes ou esters) est de façon générale inférieure à celle des carboxylates de sodium. Si l'on veut obtenir des microémulsions contenant des huiles très complexes comme les triglycérides d'acides gras, il faudrait donc envisager de s'inspirer de la stratégie adoptée par Minana-Perez et al. dans la conception des « surfactifs rallongés » [277, 278]. Il s'agit d'insérer entre la chaîne hydrocarbonée et le groupe hydrophile une chaîne polaire et souple de façon à obtenir une évolution progressive de l'hydrophilie le long de la chaîne. Ainsi, les deux structures présentées dans le schéma 25 devraient satisfaire ces conditions.

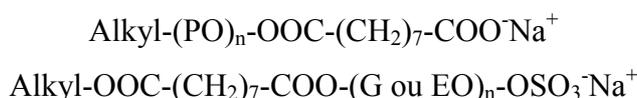


Schéma 25 : Possibilités de surfactifs présentant une hydrophilie variable le long de leur chaîne carbonée.

Enfin une classification d'huiles esters a été réalisée avec les équations ci-dessus au moyen d'une variable unique l'EACN (Equivalent Alkane Carbon Number) (schéma 26). Ces derniers sont toujours inférieurs à ceux des alcanes correspondants. Cependant la polarité apportée par la fonction ester est moins perceptible pour de longues chaînes carbonées et l'EACN des esters se rapproche asymptotiquement de celui des alcanes correspondants. De plus, la position de la fonction ester dans la chaîne carbonée de l'huile a une influence mineure sur l'EACN puisqu'elle engendre une variation maximale de 2 carbones.

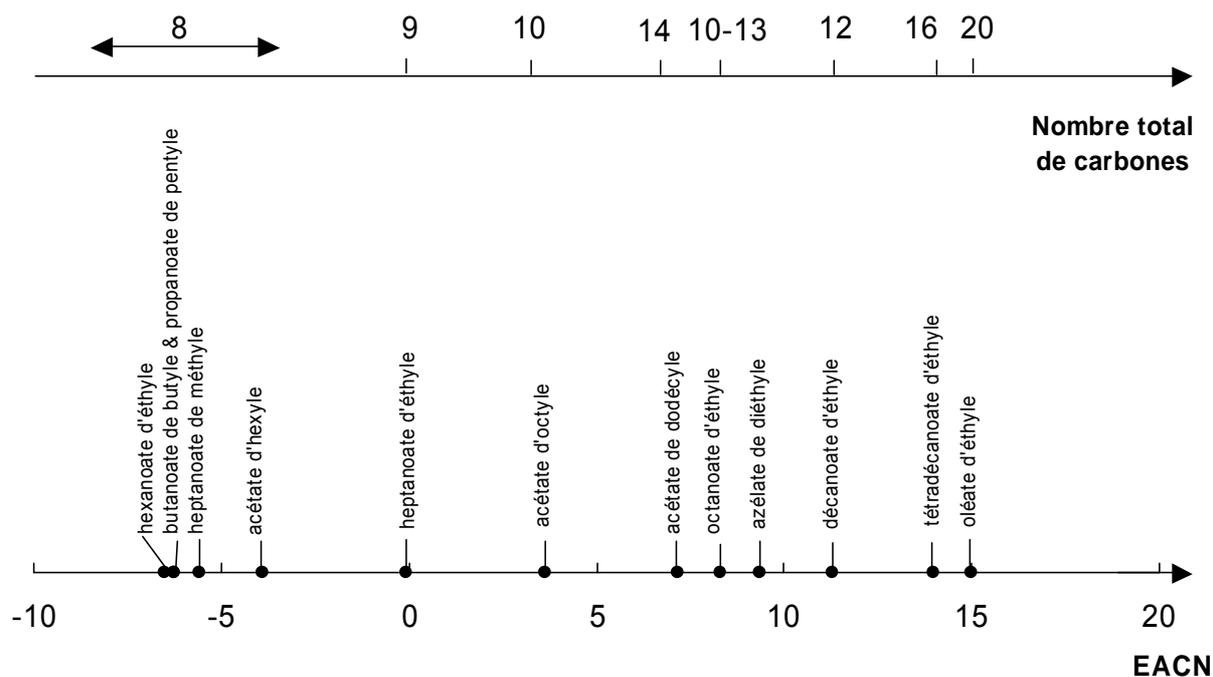


Schéma 26 : Evolution de l'EACN d'huiles esters.

Bibliographie

- [1] http://www.marseillais-du-monde.org/affiches_p3.php3
- [2] SATGE DE CARO P., GASET A.
Valorisation non alimentaire de l'huile de tournesol oléique : quelles opportunités ?
Actual. Chim., 2000, **12**, 3-7
- [3] PARANT B.
Utilisation des oléagineux de nature oléique-colza, tournesol- dans l'industrie des tensioactifs
OCL, 1999, **6**, 393-395
- [4] PARANT B.
Les huiles de colza et de tournesol: une source d'approvisionnement majeure pour les tensioactifs de demain
OCL, 2001, **8**, 152-154
- [5] EVRARD J., DE LA CAILLE G., GOYEUX J.
Composition et propriétés de l'huile de colza
Cah. Tech., 1989, **6**, 6-16
- [6] KAUFMAN A.J., RUEBUSCH R.J.
Keynote speech oleochemicals : a world overview
World Conference on Oleochemicals into the 21st century
APPLEWHITE T.H., The American Oil Chemist's Society, 1990, 10-25
- [7] JOHANSSON I., SVENSSON M.
Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes
Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2001, **6**, 178-188
- [8] Documentation technique de la société Rossow
- [9] WEIL J.K., STIRTON A.J., LEARDI E. B.
Ether alcohol sulfates from oleyl alcohol
J. Am. Oil Chem. Soc., 1967, **44**, 522-524
- [10] DOMINGO X.
Les agents de surface anioniques
Actual. Chim., 1996, **2-3**, 54-57
- [11] Henkel, BEHLER A., EIERDANZ H.
Sulfonation of lower alkyl oleates for use as surfactants
Brevet EP 355675, 1990
- [12] Henkel, FABRY B., PIORR R.
Surface-active sulfonates of esters of unsaturated fatty acids and unsaturated fatty alcohols and their preparation
Brevet EP 334199, 1989
- [13] Henkel, BEHLER A., PIORR R., KIHN-BOTULINSKI M.
Mixtures of sulfonated fatty acid esters and sulfonated fatty acid disalts as surfactants
Brevet DE 4009096, 1991
- [14] HEDMAN B., PIISPANEN P., ALAMI E.-O., NORIN T.
Synthesis and characterization of surfactants via epoxidation of tall oil fatty acid
J. Surfactants Deterg., 2003, **6**, 47-53

- [15] TURNWALD S.E., LORIER M.A., WRIGHT L.J., MUCALO M.R.
Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjunction with transition metal catalysis
J. Mater. Sci. Lett., 1998, **17**, 1305-1307
- [16] GARTI N., AVNI E.
The oxidation of oleic acid by permanganate in oil in water emulsion
Colloids Surf., 1982, **4**, 33-41
- [17] Henkel, REBROVIC L.
Catalyzed process for oxidation of ozonides of unsaturates to carboxylic acids
Brevet US 5,399,749, 1995
- [18] OAKLEY M.A., WOODWARD S., COUPLAND K., PARKER D., TEMPLE-HEALD C.
Practical dihydroxylation and C-C cleavage of unsaturated fatty acids
J. Mol. Catal., A Chem., 1999, **150**, 105-111
- [19] Henkel, REBROVIC L.
Method for controlling the reactivity of an ozonization reaction product
Brevet WO 9827046, 1998
- [20] SANTACESARIA E., SORRENTINO A., RAINONE F., DI SERIO M., SPERANZA F.
Oxidative cleavage of the double bond of monoenic fatty chains in two steps: a new promising route to azelaic and other industrial products
Ind. Eng. Chem. Res., 2000, **39**, 2766-2771
- [21] WARWEL S., KLAAS M.R.
Oxidative cleavage of unsaturated fatty acids without ozone
Lipid Technol., 1997, **9**, 10-14
- [22] RUESCH GEN. K. M., BAVAJ P., WARWEL S.
Transition metal-catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids
Fett Wissenschaft Technologie der Fette, 1995, **97**, 359-367
- [23] Synergistics Industries Inc., MALEK A., MONASTERIOS C.J., BROWN G.R., GUPTA V.P.
Two-step oxidation process and catalysts for the production of carboxylic acids such as azelaic acid from unsaturated substrates
Brevet CA 2130140, 1995
- [24] Nippon Synthetic Chem Ind., KATSURA A.
Oxidation of unsaturated carboxylic acids to give mono-and dicarboxylic acids
Brevet JP 05004938, 1993
- [25] ADVANI V.W., RAO B.Y., RAO C.V.N.
Oxidation of unsaturated fatty acids
J. Oil Technol. Assoc. India, 1976, **8**, 27-30
- [26] Deutsche Gold und Silver-Scheideanstalt, SCHWARZE W., WEIGERT W.
Carboxylic acids by oxidative cleavage of vicinal diols
Brevet DE 2035558, 1972
- [27] Quantum chemical corporation, ZILCH K.T.
Novel soap bar composition
Brevet US 4,820,438, 1989
- [28] Procter & Gamble, CARRIE M.J., CILLEY W.A.
Cleaning compositions with short chain non-ionic surfactants
Brevet US 5,981,455, 1999

- [29] Procter & Gamble, BROWN D.R., CILLEY W.A.
Cleaning with short-chain surfactants
Brevet EP 0 916 719 A2, 1993
- [30] Telos S.R.L., BADER S., MASIELLO S.
Cosmetic composition containing azelaic acid
Brevet WO 99/17714, 1999
- [31] Allergan sales inc., SEFTON J.
Method and composition for treating acne
Brevet WO 11/48567, 2000
- [32] JANAKIEFSKI N. G.
The unique chemistry of azelaic acid
NLGI, 1997, **61**, 14-24
- [33] HO TAN TAÏ L.
Détergents et produits de soins corporels
Paris : Dunod, 1999
- [34] <http://www.marius-fabre.fr/fr/fabrication/EtapesDeFabrication.htm>
- [35] SIRET J., Bilan d'activité 1994-2000 de AGRiculture pour la Chimie et l'Energie (AGRICE)
- [36] Situation et perspectives de développement des productions agricoles à usage non alimentaire
Rapport de DESMARESCAUX P. (1998)
- [37] <http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/etude.pdf>
- [38] Cesio news, Issue 5 (2001)
http://www.cefic.be/files/Publications/cesio_3.pdf
- [39] L'Oréal, AUDOUSSET M.P.
Oxidative hair dye compositions containing propyl p-phenylenediamine and aminophenols
Brevet FR 2751220, 1998
- [40] Lion Corp., YOSHII T., SUZUKI K., HORIBE M., TODA H.
Manufacture of glyceryl ethers and their detergent compositions
Brevet JP 11335313, 1999
- [41] Pola Chemical Industries, SAGIYA H., OCHIAI M.
Solubilizers for water-insoluble materials
Brevet JP 62204839, 1987
- [42] MORRIS T., HANSBERRY M., SEIPEL W., NIEENDICK C.
Esters from vegetable sources with care effects for skin
Cosmet. Toiletries, 2003, **118**, 53-62
- [43] Barekol S.R.O., MUHLHANDL J.
Preparation based on water-in-oil type emulsion
Brevet B6 20010815, 2001
- [44] Pola Chemical Industries, SETO M.
Cosmetic cleansers containing polyacrylate, polyglycerin oleate, and surfactants
Brevet JP 2001010927, 2001

[45] ANON

Final report on the safety assessment of Oleth-2, -3, -4, -5, -6, -7, -8, -9, -10, -11, -12, -15, -1-, -20, -23, -25, -30, -40, -44, and -50

Int. J. Toxicol., 1999, **18**, 17-24

[46] International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, eighth edition, vol.2

WENNIGER J.A., CANTERBERY R.C., The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, 2000

[47] Seppic, TROUVE G.

Utilisation d'esters d'acides gras éthoxylés comme composants auto-émulsionnables notamment utiles pour la préparation de produits de traitement phytosanitaires ou de médicaments à usage vétérinaire ou humain

Brevet FR 2,729,307, 1995

[48] Seppic, TROUVE G.

Utilization of ethoxylated fatty acid esters as self-emulsifiable compounds

Brevet A1 19960725, 1996

[49] BASHURA G.S., KLIMENKO O.I., MNUSHKO Z.M., BASHURA A.G., SHAKINA T.N., CHUESHOV V.

Nonionic surfactants : ethoxylated fatty acids

Farmatsevtichnii Zhurnal, 1989, **1**, 47-51

[50] Yushiro Chemical Industry, IZUMI K., TOMIHARI H.

Industrial water-soluble detergent compositions containing poly(oxyethylene)alkylamines

Brevet JP 04013799, 1992

[51] Revlon, GERSTEIN T.

Low pH hair conditioner compositions containing amine oxides

Brevet EP 168719 A2, 1986

[52] Shiseido Co, UEMURA M., TSUJI Y., TAKEDA S.

Hair and scalp preparations containing amine oxides and anti-inflammatory agents

Brevet JP 200002641, 2000

[53] Rodel,

Antistatic adhesive compositions for silicon water fixing adhesive films for polishing

Brevet JP 08048957 A2, 1996

[54] Toray Industries, SUZUKI A., HIROTA M.

Antistatic hydrophilic synthetic fibers treated with mixtures of anionic or cationic surfactants and amphoteric surfactants for improved antistatic properties at low humidity

Brevet A2 19990326, 1999

[55] Lion Corp., IWAO S., MYAUCHI K.

Cosmetics containing glucoside fatty acid esters and polyoxyalkylenes

Brevet JP 05043428, 1993

[56] HO TAN TAÏ L., NARDELLO-RATAJ V.

The main surfactants used in detergents and personal care products

OCL, 2001, **8**, 141-144

[57] Lion Corp., OBAYAASHI H., MATSUDA K.

Topical emulsion compositions with improved stability and transdermal absorptivity

Brevet JP 2002029955, 2002

- [58] ISHIZUKA T., WATANABE T., SASAKI I., NAKAMURA S.
Effect of the fatty acid constituent and degree of substitution on the surface activity of sucrose esters of fatty acids
Eiyo to Shokuryo, 1974, **27**, 449-453
- [59] Procter & Gamble Company, LIN P.Y.T., SEIDEN P., GRUBER D.C., SANDERS R.A.
Emulsifier composition containing sorbitan monoesters
Brevet US2003203070, 2003
- [60] Mitsubishi Heavy Industries, YAMADA T.
Emulsion detergent compositions
Brevet JP 62280299, 1987
- [61] Kao Corp., KITA K., HASHIZUME N.
Unsaturated fatty acid amides and cosmetics containing them
Brevet JP 09040623, 1997
- [62] BUCHTA O.
Emulgation cleaning paste removing polyester residues
Brevet CS 152766, 1974
- [63] HOPFF H., FAKLA I.
Emulsion polymerisation of vinyl chloride in relation to the chemical structure of the emulsifier
Br. Polym. J., 1970, **2**, 40-44
- [64] IWAMOTO Y., SUZUKI S.
Detergency of oleyl sulphate
Kaseigaku Zasshi, 1976, **27**, 503-506
- [65] LORENZ P.
Technical evaluation of extremely skin-compatible surfactants
Chim. Oggi, 1983, **6**, 21-24
- [66] Procter & Gamble, VANDERMEER J.
Detergent compositions with oleoyl sarcosinate and amine oxide
Brevet US 1635 H1 19970304, 1997
- [67] W.R. Grace and Co, CRUDDEN J.
Process for producing a synthetic detergent soap base from N-acyl sarcosine
Brevet CA 2062856, 1992
- [68] LANIGAN R.
Final report on the safety assessment of cocoyl sarcosine, lauroyl sarcosine, myristoyl sarcosine, oleoyl sarcosine, stearoyl sarcosine, sodium cocoyl sarcosinate, sodium lauroyl sarcosinate, sodium myristoyl sarcosinate, ammonium cocoyl sarcosinate, and ammonium lauroyl sarcosinate
Int. J. Toxicol., 2001, **20**, 1-14
- [69] VEB Leuna-Werke "Walter Ulrich", FISCHER M., SEICHTER E., JAHR V., WEIHER R.
Liquid detergent for manual dishwashing
Brevet DD 255748, 1988
- [70] VEB Leuna-Werke "Walter Ulrich", PERSING K., SEICHTER E., WEISE U.
Paste for cleaning soiled skin of hands and body
Brevet DD 231800, 1986

- [71] Center for New Product Development, McLAUGHLIN J.H.
Malleable detergent products
Brevet US 3689437, 1972
- [72] Lion Corp., SEKIGUCHI S., KITANO K., NAGANO K.
Surfactant mixture composition
Brevet EP 128660, 1984
- [73] New Japan Chemical Co., OGAWA Y., KITAMURA M., CHOSHI Y.
Rinse compositions containing unsaturated cationic surfactants
Brevet JP 01093514, 1989
- [74] Lion Corp., YOKOI K., INAGAKI T., SASAKI H., NAKAJIMA T.
Softening agents
Brevet JP 61160482, 1986
- [75] Procter & Gamble, TRINH T., MILLER R.J., DESMARAIS M.H., WAHL E.H., CORONA A., OWEN R.T., CONRAD K.J., OLER C.J., DEMEYERE H.J.M., OKAMOTO M.
Fabric softener compositions applied at high levels to cotton and/or cotton blended fabric
Brevet US 5977055, 1999
- [76] Rhone Poulenc Chimie SA, DERIAN P.J., WILLEMIN C.
Cosmetic compositions with nonwater-sol. Particle suspensions
Brevet FR 2694494, 1994
- [77] Henkel, BIGORRA J., PI SUBIRANA R., PRAT QUERALT E., BONASTRE GILABERT N.
Use of unsaturated betaine surfactants as thickening agents
Brevet WO 9915610, 1999
- [78] GARTI N., ASERIN A.
Brominated, chlorinated and hydroxylated surfactants derived from oleyl chain. Part II. Emulsifying properties
J. Dispers. Sci. Technol., 1987, **8**, 113-124
- [79] GARTI N., ASERIN A.
Brominated, chlorinated and hydroxylated surfactants derived from oleyl chain. Part II. Emulsifying properties
J. Dispers. Sci. Technol., 1986, **7**, 499-511
- [80] GARTI N., ASERIN A.
Brominated, chlorinated and hydroxylated surfactants derived from oleyl chain: preparation and surface properties
J. Dispers. Sci. Technol., 1985, **6**, 175-191
- [81] FRENKEL M., KRAUZ Z., GARTI N.
Brominated surfactants as emulsifiers and weighting agents. Part I. Preparation and surface properties
Colloids Surf., 1982, **5**, 353-362
- [82] WOLFF T., FORSCHLE B., VON BUENAU G.
Intracellular heavy atom effects in the photoisomerization of 5,5-diphenyl-1,3-cyclohexadiene
J. Photochem. Photobiol., A Chem., 1991, **58**, 331-338
- [83] SETALA K.M.E.
Skin protection against radiation
Brevet FR M3225, 1965

- [84] BENIGNO P., BERTI T.
Antibacterial action of anion detergents
Farm. Sci. Tech., 1951, **6**, 7-14
- [85] Pola Chemical Industries, KOSUGA M., KOSUGA T., FUKUSHIMA M., INAOKA Y., OKUDA T.
Agents enhancing bioactivity of shineki (meaning water in Chinese medicine) containing hydroxyfatty acids and their compositions
Brevet JP 10114652, 1998
- [86] Montecatini, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, MARULLO G., PERRI G., TUBIELLO G.
Procedure for purification of kainite by selective dissolution of sodium chloride in the presence of a surface-active agent
Brevet FR 1407524, 1965
- [87] SHENAI V.A., PANDIAN P.S., PARWANA R.S.
Use of sulphated alkyl oleates in dyeing with acid dyes
Text. Dyer Print., 1981, **14**, 29-31
- [88] Ciba-Geigy A.-G., DELLIAN K., WEISKOPF M., LEE S.
Dyeing of polyester fibers
Brevet DE 2300015, 1973
- [89] Henkel, REBROVIC L.
Manufacture of carboxylic acids
Brevet US 5420316 A, 1995
- [90] ISHII Y., YAMAWAKI K., URA T., YAMADA H., YOSHIDA T., OGAWA M.
Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride: epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonisation of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins
J. Org. Chem., 1988, **53**, 3587-3593
- [91] STUMPF M.
Ammonium salts of fatty acids
Am. Paint J., 1954, **38**, 60-71
- [92] OKAMOTO K., SANKYO C.
Oscillographic square-wave polarography. VI. Tensam-metric waves in oscillographic square-wave polarography
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1964, **37**, 293-299
- [93] LYNN J.L., BORY B.H., Surfactants
KIRK-OTHEMER, *Encyclopedia of chemical technology*, fourth edition
New-York : Wiley J., 1997, vol. 23: Sugar to thin films, 477-541
- [94] Henkel, GROSS S.F., BARABASH M.J., HESSEL J.F.
Microemulsion composition for cleaning hard surfaces
Brevet US 6,224,685 B1, 2001
- [95] CZICHOCKI G., FIEDLER H., HAAGE K., MUCH H., WEIDNER S.
Characterization of alkyl polyglucosides by both reversed-phase and normal-phase modes of high-performance liquid chromatography
Journal of Chromatography A, 2002, **943**, 241-250

- [96] ANNUNZIATA O., COSTANTINO L., D'ERRICO G., PADUANO L., VITAGLIANO V.
Transport properties for aqueous solution of sodium sulfonate surfactants
J. Colloid Interface Sci., 1999, **216**, 8-15
- [97] ANNUNZIATA O., COSTANTINO L., D'ERRICO G., PADUANO L., VITAGLIANO V.
Transport properties for aqueous sodium sulfonate surfactants
J. Colloid Interface Sci., 1999, **216**, 16-24
- [98] SCOTT M.J., JONES M.N.
The biodegradation of surfactants in the environment
Biochim. Biophys. Acta, 2000, **1508**, 235-251
- [99] Procter & Gamble, IAKOVIDES P., DE BERARDINIS R., D'ORAZIO A.L., SODDU A.
Thickened aqueous detergent compositions with improved cleaning performance with short chain surfactants
Brevet US 5,693,601, 1997
- [100] Economics laboratory, LAPPI S.C., MALONEY J.E.
Methods of foam inhibition or depression
Brevet US 4,445,971, 1984
- [101] FRIBERG S.E.
Hydrotropes
Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 1997, **2**, 490-494
- [102] BALASUBRAMANIAN D., FRIBERG S.E.
Hydrotropes-Recent developments
Surface Colloid Sci., 1993, **15**, 197-220
- [103] Emery industries, STURWOLD R.J., BARRETT F.O.
Esters of polyoxyalkylene glycols and mixed dibasic acids as fiber finishes
Brevet US 3925589, 1975
- [104] Swift et co, FOLEY J.T.
Alkylolamide surface-active compositions soluble in aqueous solutions of electrolytes
Brevet US 19601208, 1966
- [105] NISHIZAWA Y., UCHINO N., MACHIDA S.
Synthesis of bis(D-glucose) dicarboxylate
Yukagaku, 1966, **15**, 108-111
- [106] DELUKA P.P., LACHMAN L., SCHROEDER H.G.
Physicochemical properties of substituted amides in aqueous solution and evaluation of their potential use as solubilizing agents
J. Pharm. Sci., 1973, **62**, 1320-1327
- [107] AMMA P.K.S., ACHAYA K.T.
 α , ω -disulfates as surfactants
Indian J. Technol., 1967, **5**, 183-184
- [108] Henkel, SALKA B.A., GESSLEIN B.W., MILSTEIN N.
Self-emulsifying and/or emollient agents
Brevet US 5,578,642, 1996
- [109] Kanebo, SHINOKI M., HIKIMA T., MAENO K.
Skin-lightening cosmetics containing vitamin E esters and L-ascorbic acid derivatives
Brevet JP 03153610 A2, 1991

- [110] MARAMALDI G., ESPOSITO M.A.
Potassium azeloyl diglycinate : A multifunctional skin lightener
Cosmet. Toiletries, 2002, **117**, 43-50
- [111] RIGANO L., CUCCHIARA M.
Azeloyl-glycine : a new active in skin disequilibrium
J. Appl. Cosmetol., 2003, **21**, 177-188
- [112] PENAZZI G., ZADEH H.
Cutaneous pigmentation and depigmentation. Potassium azelaoyl diglycinate
Cosmetic Technology, 2000, **3**, 30-33
- [113] Pola chemical industries inc., TAKUO SHIGA S., KAZUO N., HIROYUKI NAKANO H., TOSHIMITSU S.
Method for dermatological application
Brevet US 6,661,519, 1987
- [114] CURTIN L.P.
Detergent compositions and method of making the same
Brevet GB 956,250, 1964
- [115] Unilever PLC, MAYARA E.N.
Detergent compositions
Brevet WO 87/02379, 1986
- [116] Lever brothers company, MAYARA E.N.
Detergent compositions containing fatty acid soap and monoesters of dicarboxylic acids
Brevet US 4,863,628, 1989
- [117] Procter & Gamble, WEVERS J., BARRAT C.R., HARDY F.E.
Homogeneous concentrated liquid detergent compositions containing a monoester of a dicarboxylic acid
Brevet US 4,714,565, 1987
- [118] ZLATANOS S.N., A.N. SAGREDOS A.N.
A new method of synthesis of alkyl-glycidyl esters of dicarboxylic acids in high yields
J. Am. Oil Chem. Soc., 1990, **67**, 661-664
- [119] VEIBEL S., PEDERSEN CHR.
Synthèse des esters acides d'acides dicarboxyliques par action de l'alcoolate de sodium ou de potassium sur les anhydrides d'acide correspondants
Acta Chem. Scand., 1955, **9**, 1674-1684
- [120] CASON J.
Branched-chain fatty acids. I. Synthesis of 17-methyloctadecanoic acid
J. Am. Chem. Soc., 1942, **64**, 1106-1109
- [121] HORNING E.C.
Organic syntheses, collective volume III, a revised edition of annual volumes XX-XXIX
New-York : Wiley J., 1955, 168
- [122] YERINO L.V., OSBORN M.E., MARIANO P.S.
The hydroazocine route to highly functionalized pyrrolizidines
Tetrahedron, 1982, **38**, 1579-1591

- [123] NOMURA A., YAMADA J., TSUNODA K.I.
Preparation and characteristics of silica-based packings for high-performance liquid chromatography modified with amino and carboxyl groups
Anal. Chem., 1988, **60**, 2509-2512
- [124] VOGEL A.
Vogel's, textbook of practical organic chemistry, fourth edition
Longman, 1978, 501, 504
- [125] OGINO K., ICHIKAWA Y.
The solubilities and Kraft points of fatty acid soaps of odd carbon numbers
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1976, **49**, 2683-2686
- [126] DE MUHL M.N.G., DAVIS H.T., EVANS D.F., BHAVE A.V., WAGNER J.R.
Solution phase behavior and solid phase structure of long-chain sodium soap mixtures
Langmuir, 2000, **16**, 8276-8284
- [127] CASON J., McLEOD D.J.
Branched-chain fatty acids. XXXVI. Synthesis of three methyltetracosanoic acids
J. Org. Chem., 1958, **23**, 1497-1501
- [128] NEISON E.
XVI. The sebacates of the alcoholic series
J. Chem. Soc., 1876, **29**, 314-324
- [129] BLAISE E.E., KOEHLER A.
Synthèse au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc (II). Préparation des acides cétoniques acycliques
Bull. Soc. Chim. Paris, 1910, **7**, 215-227
- [130] BABLER J.H.
Method of preparing monoesters
Brevet US 4,314,071, 1982
- [131] BABLER J.H., MOY R.K.
A facile method for monoesterification of α , ω -dicarboxylic acids : application to the synthesis of traumatic acid, a prostaglandin synthon
Synth. Commun., 1979, **9**, 669-675
- [132] MENGER F.M., WOOD M.G., RICHARDSON S., ZHOU Q., ELRINGTON A.R., SHERROD M.J.
Chain-substituted lipids in monolayers films. A study of molecular packing
J. Am. Chem. Soc., 1988, **110**, 6797-6803
- [133] NISHIGUCHI T., ISHII Y., FUJISAKI S.
Selective monoesterification of dicarboxylic acids catalysed by ion-exchange resins
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1999, **20**, 3023-3027
- [134] SAITOH M., FUJISAKI S., ISHII Y., NISHIGUCHI T.
Convenient selective monoesterification of α , ω -Dicarboxylic acids catalysed by ion-exchange resins
Tetrahedron Lett., 1996, **37**, 6733-6736
- [135] GASTAMBIDE B.
N°160. Isolement et caractérisation des alcools primaires et secondaires à l'aide d'un composé très réactif, le monochlorure de malonyle. Exemples d'utilisation de cette méthode : hydrogénation et isomérisation de la menthone par les magnésiens
Bull. Soc. Chim. Fr., 1955, 866-870

- [136] DE LA ZERDA J., BARAK G., SASSON Y.
 Selective monoetherification and monoesterification of diols and diacids under phase-transfer conditions
 Tetrahedron, 1989, **45**, 1533-1536
- [137] OGAWA H., CHIHARA T., TERATANI S., TAYA K.
 Selective monoesterification of the longer carbon chain in a mixture of dicarboxylic acids by adsorbing and aligning the acids on alumina
 J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, **17**, 1337-1338
- [138] OGAWA H., HIRAGA N., CHIHARA T., TERATANI S.
 Selective preferential esterification of the dicarboxylic acids with longer carbon chain by diazomethane in the presence of dicarboxylic acids with shorter carbon chain by adsorbing and aligning the acids on alumina
 Bull. Chem. Soc. Jpn., 1988, **61**, 2383-2386
- [139] OGAWA H., ICHIMURA Y., CHIHARA T., TERATANI S., TAYA K.
 Methylation of alcohols, phenols, and carboxylic acids, and selective monomethylation of diols and dicarboxylic acids with dimethyl sulfate by use of alumina
 Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986, **59**, 2481-2483
- [140] BLATT A.H.
 Organic syntheses, collective volume II, a revised edition of annual volumes X-XIX
 New-York : Wiley J., 1943, 53, 276, 536-538
- [141] MITRA R.B., JOSHI R.S., LUNKAD K.F. (council of scientific and industrial research, India)
 An improved process for the preparation of monoalkyl ester of azelaic acid
 Brevet IN 159819, 1987
- [142] MAQUENNE M.L.
 Sur la préparation de l'acide azélaïque
 Bull. Soc. Chim. Paris, 1899, **21**, 1061-1062
- [143] BAILEY W.J., CARPENTER W.G.
 Pyrolysis of esters. XXVI. Synthesis of half acids by the pyrolysis of diesters
 J. Org. Chem., 1964, **29**, 1252-1255
- [144] FOURNEAU E., SABETAY S.
 N°87 Nouvelle méthode pour la préparation des monoéthers des diacides
 Bull. Soc. Chim. Fr., 1928, **43**, 859-861
- [145] FOURNEAU E., SABETAY S.
 N°107. Nouvelle méthode pour la préparation des monoéthers des diacides (2^{ème} communication)
 Bull. Soc. Chim. Fr., 1929, **45**, 834-842
- [146] CROMBIE L., HEAVERS A.D.
 Synthesis of linoleic acid with chiral isotopic labelling at a flanking and a medial allylic methylene : the (8R, 9Z, 12Z)-[8-²H] and (11R, 9Z, 12Z)-[11-²H]- stereoisomers, and (Z)-[2,2-²H₂] Non-3-enal
 J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1992, **15**, 1929-1937
- [147] SCHMIDT G.A., SHIRLEY D.A.
 A new synthesis of tuberculostearic acid
 J. Am. Chem. Soc., 1949, **71**, 3804-3806

- [148] SUNAMOTO J., KONDO H., NOMURA T., OKAMOTO H.
Liposomal membranes. 2. Synthesis of a novel pyrene-labeled lecithin and structural studies on liposomal bilayers
J. Am. Chem. Soc., 1980, **102**, 1146-1152
- [149] MEYER W.L., SAPIANCHIAY N.
Synthesis and stereochemistry of indolizidine and pyrrolizidine methosalts
J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 3343-3350
- [150] MATHIEU J., PANICO R., WEILL-RAYNAL J.
L'aménagement fonctionnel en synthèse organique
Hermann, 1977, 45-47
- [151] ZHU L.M., TEDFORD M.C.
Applications of pig liver esterases (PLE) in asymmetric synthesis
Tetrahedron, 1990, **46**, 6587-6611
- [152] RABJOHN N.
Organic syntheses, collective volume IV, a revised edition of annual volumes XXX-XXXIX
New-York : Wiley J., 1963, 635
- [153] Nippon Mining co., MAKITA A., YOKOTA T., WATANABE A.
Preparation of long chain dibasic acid monoesters salts
Brevet JP 02085232, 1990
- [154] Sanken Kako co., FUJII K., KOMAKI M.
Manufacture of high-purity dicarboxylic acid monoesters
Brevet JP90-134719, 1992
- [155] SIGNER R., SPRECHER P.
Die synthese von ω -bromdokosanol
Helv. Chim. Acta, 1947, **30**, 1001-1005
- [156] CASON J., TAYLOR P.B., WILLIAMS D.E.
Branched-chain fatty acids. XX. Synthesis of compounds useful for relating melting point to structure
J. Org. Chem., 1951, **16**, 1187-1192
- [157] CASON J., COAD R.A.
Branched-chain fatty acids. XVI. Synthesis of the optical isomers of 15-methyloctadecanoic acid
J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 4695-4697
- [158] RONDESTVEDT C.S.
Aminations with ammonia and formamide. Synthesis of terephthalamic acid and of p-nitroaniline
J. Org. Chem., 1977, **42**, 3118-3123
- [159] SHEU J.H., YEN C.F., HUANG H.C., HONG Y.L.V.
Total synthesis of ostopanic acid, a plant cytotoxin, via cyclopropanation of 2-n-hexylfuran
J. Org. Chem., 1989, **54**, 5126-5128
- [160] DRAKE N.L., MELAMED S.
Tetratriacontanoic acid and related compounds
J. Am. Chem. Soc., 1948, **70**, 364-367
- [161] Mitsubishi rayon co., SAKANO K., FUJII J., IKEMOTO T.
Process for preparation of dicarboxylic acid monoesters
Brevet US 6,355,830, 2002

[162] <http://www.pirika.com/chem/TCPEE/BP/JBP.htm>

[163] <http://www.chemlink.com.au/csr.htm>

[164] <http://www.basf.com/businesses/chemicals/oxos/pdfs/2-ethhex.pdf>

[165] Givaudan-Roure, ANDERSON D., FRATER G.

Precursor compounds

Brevet US 6,207,857, 2001

[166] Marigen, EUGSTER C.H., EUGSTER C., RIVARA G., HALDEMANN W.

Terpinol esters & their use as biotenside solvents for pharmaceuticals and cosmetics

Brevet GB 2285804, 1995)

[167] Givaudan, ANDERSON D., FRATER G.

Preparation of β -keto esters as precursors of organoleptic compounds

Brevet EP 911315 A1, 1999

[168] British american tobacco company

Improvements in or relating to smoking tobacco product and method of making the same

Brevet US 939,576, 1963

[169] Brown & Williamson Tobacco Corporation, JARBOE C.H.

Smoking tobacco product and method of making the same

Brevet US 3,111,127, 1963

[170] MAUGARD T.

Habilitation à diriger des recherches, Biochimie, biologie moléculaire

Université de la Rochelle (64^{ème} section), 2003

[171] Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu, ZHAO Y.

Process for preparation of natural vitamin E mono-ester succinate

Brevet CN 1333208 A, 2002

[172] Givaudan, ANDERSON D., FRATER G.

Precursors for organoleptic and antimicrobial compounds in personal-care and laundry products

Brevet EP 887335 A1, 1998

[173] MOROI Y.

Surfactant aggregation: relationship between solubility and micellization of surfactants: The temperature range of micellization

Prog. Colloid & Polym. Sci., 1988, **77**, 55-61

[174] LAUGHLIN R.

The aqueous phase behavior of surfactants

Academic Press, 1994, 107, 346, 352, 351

[175] BALES B.L.

Krafft temperature and micelle ionisation of aqueous solutions of cesium dodecyl sulfate

J. Phys. Chem., 2002, **106**, 9033-9035

[176] SHETH G.N., SUBRAHMANYAM V.V.R.

Properties of pure sodium soaps of saturated fatty acids

J. Indian Chem. Soc., 1982, **59**, 860-862

- [177] HIKOTA T., MOROHARA K., MEGURO K.
The properties of aqueous solutions of sodium 2-sulfoethyl alkanoates and sodium alkyl β -sulfopropionates
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1970, **43**, 3913-3916
- [178] Rosen M.J.
Surfactants and interfacial phenomena
New-York : Wiley-interscience Publication, 1978, 59, 63, 93, 103, 162
- [179] GU T., SJOBLUM J.
Empirical relationships between the Krafft Points and the structural units in surfactants
Acta Chem. Scand., 1991, **45**, 762-765
- [180] DEMARCQ H.
The Krafft point. A fundamental notion in the physico-chemistry of soaps.
Industries des Corps Gras, 1946, **2**, 341-352, 370-375
- [181] Handbook of chemistry and physics, 76th edition, CRC press, 1995
- [182] HASENHUETTE G.L., Fats and fatty oils
KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, fourth edition
New-York : Wiley J., 1993, Volume 10: Explosives and propellants to flame retardants, 252-287
- [183] SHINODA K.
Correlation between melting points of alkanolic acids and krafft points of their sodium salts
J. Phys. Chem., 1976, **80**, 1987-1988
- [184] Bailey A.E.
Bailey's industrial oil & fat products, fifth edition
Edible oil & fat products: general applications
New-York : Wiley J., 1996, vol.1, 177-232
- [185] YAMAJI Y., MORIGUCHI J., MATSUDA H., MATSUDA S.
Organometallic compounds. XXXV. Thermal decomposition of dialkyltin bis-substituted carboxylates
Kogyo Kagaku Zasshi, 1970, **73**, 1013-1017
- [186] McGEE H.L., CRIMI J.S., SCHWARTZ P.M.
Some physical properties of long-chained esters of dibasic acids
J. Chem. Eng. Data, 1962, **7**, 102-106
- [187] CHUIT P.
Préparation d'acides polyméthylène-dicarboniques de 11 à 19 atomes de carbone et de quelques-uns de leurs dérivés
Helv. Chim. Acta, 1926, **9**, 264-278
- [188] SALAGER J.L., ANTON R., ANDEREZ J.M., AUBRY J.M.
Formulation des microémulsions par la méthode du HLD
Tech. Ing., 2001, **J2 157**, 1-20
- [189] MUKERJEE P., MYSELS K.J.
Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems
U.S. : National Standard Reference Data System, 1971
- [190] DOMINGUEZ A., FERNANDEZ A., GONZALEZ N., IGLESIAS E., MONTENEGRO L.
Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques
J. Chem. Educ., 1997, **74**, 1227-1231

- [191] ZHAO G., HUANG J.
The surface-chemical properties of sodium carboxylate aqueous solutions
Riyong Huaxue Gongye, 1992, **5**, 239-243
- [192] KANICKY J.R., PONIATOWSKI A.F., MEHTA N.R., SHAH D.O.
Cooperativity among molecules at interfaces in relation to various technological processes: effect of chain length on the pKa of fatty acid salt solutions
Langmuir, 2000, **16**, 172-177
- [193] HIKOTA T., MEGURO K.
The effect of position of ester group on critical micelle concentration of ester-linked sulfonates
J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, **47**, 197-199
- [194] HIKOTA T., MEGURO K.
Preparation and properties of sodium alkyl β -sulfopropionates
J. Am. Oil Chem. Soc., 1970, **47**, 158-161
- [195] WHITE M.G., MARDEN J.W.
The surface tension of certain soap solutions and their emulsifying powers
J. Phys. Chem., 1920, **24**, 617-629
- [196] THEANDER K., PUGH R.J.
The influence of pH and temperature on the Equilibrium and Dynamic Surface Tension of Aqueous Solutions of Sodium Oleate
J. Colloid Interface Sci., 2001, **239**, 209-216
- [197] VERRALL R.E., MILIOTO S., ZANA R.
Ternary water-in-oil microemulsions consisting of cationic surfactants and aromatic solvents
J. Phys. Chem., 1988, **92**, 3939-3943
- [198] ALAMI E., BEINERT G., MARIE P., ZANA R.
Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. behavior at the air-water interface
Langmuir, 1993, **9**, 1465-1467
- [199] <http://www.fsagx.ac.be/fac/fr/accueil/presse/20030930-lecon.paquot.pdf>
- [200] LAWRENCE A.
Surface activity and detergency
New-York : Dekker M., 1961
- [201] MADELMONT C., PERRON R.
Etude du système laurate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. I. Sel anhydre
Bull. Soc. Chim. France, 1973, **12**, 3259-3263
- [202] McBAIN J.W., VOLD R.D., FRICK M.
A phase rule study of the system sodium stearate-water
J. Phys. Chem., 1940, **44**, 1013-1024
- [203] SJOBOM M.B., HEDENSTROM E., EDLUND H.
Binary phase equilibria of three α -methyl-substituted sodium alkanoate surfactants
J. Colloid Interface Sci., 2003, **257**, 333-336

- [204] SJOBOM M.B., EDLUND H., LINDSTROM B.
Binary phase equilibria and structure of the two α -methyl-substituted surfactants sodium (R)-2-methyldecanoate and racemic sodium 2-methyldecanoate
Langmuir, 1999, **15**, 2654-2660
- [205] SWISHER R.D.
Surfactant biodegradation, surfactant sciences series, vol. 18, second edition
New-York : Dekker M., 1970, 826
- [206] CABRIDENC R.
La biodégradabilité des agents de surface
Actual. Chim., 1996, **2-3**, 49-53
- [207] <http://europa.eu.int/comm/entreprise/chemicals/legislation/detergents/index.htm>
- [208] In vitro methods: cell culture assays neutral red assay
<http://www.emich.edu/public/chemistry/courses/chem400/c413s001/CdNr03.DOC>
- [209] Test method protocol for the NHK Neutral Red Uptake Cytotoxicity test,
A test for basal cytotoxicity for an in vitro validation study, phase II
National Toxicology Program (NTP) Interagency Center for the Evaluation of Alternative Toxicological Methods (NICEATM), Mai 2003
- [210] BERKALOFF A., BOURGUET J., FAVARD P., LACROIX J.C.
Biologie et physiologie cellulaires II
Paris : Hermann, 1978, 41-71
- [211] ZUANG V.
The neutral red release assay: a review
Atla, 2001, **29**, 575-599
- [212] OKAMOTO K., TAKASE Y.
Effect of surfactants on the skin. IV. Effects of sodium alkyl sulfates with different alkyl chain length upon the skin
Shinshu Igaku Zasshi, 1976, **24**, 243-250
- [213] ROSEN M.J., FEI L., ZHU Y.P., MORRALL S.W.
The relationship of the environmental effect of surfactants to their interfacial properties
J. Surfactants Deterg., 1999, **2**, 343-347
- [214] INAGAKI T.
Development of α -sulfo fatty acid esters
Proceeding, World conference on oleochemicals into 21st century,
APPLEWHITE T.H., The American Oil Chemist's Society, 1990, 269-271
- [215] ANDERSON B.D., CONRADI R.A., JOHNSON K., KALAMAZOO M.I.
Influence of premicellar and micellar association on the reactivity of methylprednisolone 21-hemiesters in aqueous solution
J. Pharm. Sci., 1983, **72**, 448-454
- [216] MITZER R., LEMKE F.
Structure-reactivity relations in alkyl derivatives. Effect of association on the alkaline hydrolysis of long-chain alkyl acetates
Z. Phys. Chem., 1982, **263**, 1217-1224

- [217] STIRTON A.J., BISTLINE R.G., WEIL J.K.
Sodium alkyl α -sulfoelargonates, $C_7H_{15}CH(SO_3Na)CO_2R$. Wetting and related properties.
J. Am. Oil Chem. Soc., 1962, **39**, 55-58
- [218] BECHER P., Encyclopedia of emulsion technology,
New-York : Dekker, 1983-1996, vol. **4**
- [219] BECHER P., Emulsions: theory and practice,
USA : Huntington, Kreiger R. Publishing, 2^e edition, 1977
- [220] SALAGER J.L.
Formulation concepts for the emulsion maker dans Pharmaceutical emulsions and suspensions
New-York : Dekker, chapitre 2, 1999
- [221] SHINODA K., KUNIEDA H.
Phase properties of emulsions : PIT and HLB dans Encyclopedia of emulsion technology
New-York : Dekker, vol. **1**, 1983
- [222] WINSOR P.
Solvent properties of amphiphilic compounds
London : Butterworth, 1954
- [223] BOURREL M., SCHECHTER R.S.
Microemulsions and related systems
New-York : Dekker, 1988
- [224] SHINODA K., LINDMAN B.
Organized surfactant systems: microemulsion
Langmuir, 1989, **3**, 135-149
- [225] SALAGER J.L.
Microemulsions dans Handbook of detergents- Part A: properties.
New-York : Dekker, Broze G. éd., Surfactant Science Series, 1999, 253-302
- [226] ANTON R.E., GARCES N., YAJURE A.
A correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems
J. Dispers. Sci. Technol., 1997, **18**, 539-555
- [227] SALAGER J.L., MARQUEZ N., GRACIAA A., LACHAISE J.
Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. Influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation
Langmuir, 2000, **16**, 5534-5539
- [228] DOLHAINE H., PREUSS W., WOLLMANN K.
Structures in polyglycerol
Fette Seifen Anstrichm., 1984, **86**, 339-343
- [229] DEBAIG C., BENVEGNI T., PLUSQUELLEC D.
Synthesis of linear and cyclic polyglycerols. Polyglyceryled surfactants : Synthesis and characterization
OCL, 2002, **9**, 155-162
- [230] CASSEL S., DEBAIG C., BENVEGNI T., CHAIMBAULT P., LAFOSSE M., PLUSQUELLEC D., ROLLEN P.
Original synthesis of linear, branched and cyclic oligoglycerol standards
Eur. J. Org. Chem., 2001, **5**, 875-896

- [231] LEMKE D.W.
Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters
Brevet US 20020058781, 2002
- [232] KOWATA Y., NOZAWA A., YAMADA M., SHIMIZU K., MORI M., TABATA Y.
Properties of polyglycerol esters
Journal of SCCJ, 1983, **17**, 127-130
- [233] STENZEL W.R., FRANZKE C.
Information of polyglycerol fatty acid esters
Ger. Dem. Rep. Nahrung, 1977, **21**, 429-441
- [234] GARTI N., ASERIN A., ZAIDMAN B.
Polyglycerol esters: optimization and technoeconomic evaluation
J. Am. Oil Chem. Soc., 1981, **58**, 878-883
- [235] HEMKER W.
Associative structures of polyglycerol esters in food emulsions
J. Am. Oil Chem. Soc., 1981, **58**, 114-119
- [236] PROSERPIO G.
Poligliceroli in luogo di polietilenglicoli, Evoluzione in emulsologia
COSNDG, 2000, **112**, 38
- [237] McINTYRE R.T.
Polyglycerol esters
J. Am. Oil Chem. Soc., 1979, **56**, 835A-840A
- [238] KUNIEDA H., NAKANO A., AKIMARU M.
The effect of mixing of surfactants on solubilization in a microemulsion system
J. Colloid Interface Sci., 1995, **170**, 78-84
- [239] ISHITOBI M., KUNIEDA H.
Effect of chain length distribution on the phase behavior of polyglycerol fatty acid ester in water
Colloid Polym. Sci., 2000, **278**, 899-904
- [240] HASHIMOTO S., SAITO Y., SAKAI H., ABE M.
Syntheses of highly purified triglycerol mono-fatty acid esters and their interfacial activity
Material Technology, 2003, **21**, 13-23
- [241] KANG T.J., NAM K.D., KIM Y.O., YUN Y.K., KIM S.C.
The synthesis of oligoglycerol monolaurates
Kongop Hwahak, 1993, **4**, 505-514
- [242] DE MEULENAER B., VAN ROYEN G., VANHOUTTE B., HUYGHEBAERT A.
Combined liquid and gas chromatographic characterisation of polyglycerol fatty acid esters
Journal of Chromatography A, 2000, **896**, 239-251
- [243] GARTI N., ASERIN A.
Polyglycerol esters composition : theoretical random distribution versus HPLC analysis
J. Am. Oil Chem. Soc., 1982, **59**, 317-319
- [244] SAHASRABUDHE M.R.
Chromatographic analysis of polyglycerols and their fatty acid esters
J. Am. Oil Chem. Soc., 1967, **44**, 376-378

- [245] CASSEL S., CHAIMBAULT P., DEBAIG C., BENVENU T., CLAUDE S., PLUSQUELLEC D., ROLLIN P., LAFOSSE M.
Liquid chromatography of polyglycerol fatty esters and fatty ethers on porous graphitic carbon and octadecyl silica by using evaporative light scattering detection and mass spectrometry
Journal of Chromatography A, 2001, **919**, 95-106
- [246] GARTI N., ASERIN A.
Analyses of polyglycerol esters of fatty acids using high performance liquid chromatography
J. Liq. Chromatogr., 1981, **4**, 1173-1194
- [247] KATO T., NAKAMURA T., YAMASHITA M., KAWAGUCHI M., KATO T., ITOH T.
Surfactant Properties of Purified Polyglycerol Monolaurates
J. Surfactants Deterg., 2003, **6**, 331-337
- [248] KUNIEDA H., AKAHANE A., FENG J., ISHITOBI M.
Phase behavior of polyglycerol didodecanoates in water
J. Colloid Interface Sci., 2002, **245**, 365-370
- [249] SHINODA K., CARLSSON A., LINDMAN B.
On the importance of hydroxyl groups in the polar head-group of nonionic surfactants and membrane lipids
Adv. Colloid Interface Sci., 1996, **64**, 253-271
- [250] FUKUDA M.
The lipophobicity estimate based on phase behavior of two nonionic surfactants with different hydrophile groups and efficiency
Nihon Yukagakkaiishi, 2000, **49**, 967-970
- [251] FUKUDA M., SHINODA K.
Comparison of effects of the hydrophilic group of polyoxyethylene nonionic surfactants and polyglycerol nonionic surfactants at HLB-temperatures
Nihon Yukagakkaiishi, 1999, **48**, 1275-1280
- [252] GOETHALS G., FERNANDEZ A., MARTIN P., MINANA-PEREZ M., SCORZZA C., VILLA P., GODE P.
Spacer arm influence on glucido-amphiphilic compound properties.
Carbohydr. Polym., 2001, **45**, 147-154
- [253] KUNIEDA H.
Phase behavior of non-poly(oxyethylene)-type surfactant microemulsions
224th ACS National Meeting, 2002
- [254] KUNIEDA H., KANEKO M., FUJIYAMA R., ISHITOBI M.
Cloud and HLB temperature of polyglycerol didodecanoate solutions
Journal of Oleo Science, 2002, **51**, 379-386
- [255] SHINODA K., FUKUDA M., CARLSSON A.
Characteristics solution properties of mono-, di-, and triglyceryl alkyl ethers: lipophobicity of hydrophilic groups
Langmuir, 1990, **6**, 334-337
- [256] FUKUDA M., SHINODA K.
Importance of the lipophobicity of hydrophilic groups of surfactants and evaluation
Nihon Yukagakkaiishi, 1999, **48**, 587-594

- [257] MENDEZ Z., ANTON R.E., SALAGER J.L.
Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part XI. PH sensitive emulsions containing carboxylic acids
J. Dispers. Sci. Technol., 1999, **20**, 883-892
- [258] QUTUBUDDIN S., MILLER C.A., FORT T.
Phase behaviour of pH-dependent microemulsion
J. Colloid Interface Sci., 1984, **101**, 46-58
- [259] RIVAS H., GUTIERREZ X., ZIRITT J.L., ANTON R.E., SALAGER J.L.
Microemulsion and optimal formulation occurrence in pH-dependent systems as found in alkaline-enhanced oil recovery
Surfactant Science Series, 1997, **66**, 305-329
- [260] HUSSAIN A., LUCKHAM P.F., TADROS T.F.
Phase behavior of pH dependent microemulsions at high temperatures and high salinities
Rev. Inst. Fr. Pét., 1997, **52**, 228-231
- [261] ABE M., YAMAZAKI T., TADA K., OGINO K.
Effects of alkyl chain lengths of surfactants and alkanes on middle-phase microemulsion formation
Zairyo Gijutsu, 1990, **8**, 313-321
- [262] FRIBERG S.E., GAN-ZUO L.
Microemulsions with esters
J. Soc. Cosmet. Chem., 1983, **34**, 73-81
- [263] Lipo Chemicals, GREENBERG S.M., FRISCHLING L.A.
Ester based water in oil cosmetic microemulsions
Brevet US 4,940,577, 1990
- [264] CHAILLOUX N., NARDELLO V., SALAGER J.L., AUBRY J.M.
Propriétés amphiphiles des tensioactifs de la famille du monolaurate de polyglycérol et application à la préparation de microémulsions à base d'esters gras
OCL, 2003, **10**, 382-386
- [265] CHAILLOUX N., NARDELLO-RATAJ V., SALAGER J.L., AUBRY J.M.
Application of HLD concept to the characterization of polyglycerol ester surfactants
Comunicaciones presentadas a las jornadas del comite espanol de la detergencia, CED annual Meeting (Barcelone), 2003, **33**, 49-58
- [266] GRACIAA A., LACHAISE J., CUCUPHAT C., BOURREL M., SALAGER J.L.
Interfacial segregation of an ethyl oleate/hexadecane oil mixture in microemulsion systems
Langmuir, 1993, **9**, 1473-1478
- [267] SALAGER J.L., MARQUEZ N., ANTON R.E., GRACIAA A., LACHAISE J.
Retrograde transition in the phase behavior of surfactant-oil-water systems produced by an alcohol scan
Langmuir, 1995, **11**, 37-41
- [268] MARQUEZ N., ANTON R.E., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J.L.
Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems
Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 1995, **100**, 225-231
- [269] GRACIAA A., LACHAISE J., CUCUPHAT C., BOURREL M., SALAGER J.L.
Improving solubilization in microemulsions with additives. 2. Long chain alcohols as lipophilic linkers
Langmuir, 1993, **9**, 3371-3374

- [270] YSAMBERTT F., ANTON R.E., SALAGER J.L.
Retrograde transition in the phase behaviour of surfactant-oil-water systems produced by an oil equivalent alkane carbon number scan
Colloids surf., A Physicochem. Eng. Asp., 1997, **125**, 131-136
- [271] NARDELLO-RATAJ V., POPRAWSKI J., CHAILLOUX N., AUBRY J.M.
Micro- and Macroemulsification of Cosmetic Oils by the Optimum Formulation Concept
Comunicaciones presentadas a las Jornadas del comite de la detergencia, 2002, **32**, 143-152
- [272] POPRAWSKI J., MARTI M.J., SALAGER J.L., AUBRY J.M.
Application of the HLD formulation concept to microemulsions containing pine oil and a non-ionic surfactant
Polym. Int., 2003, **52**, 629-632
- [273] NARDELLO-RATAJ V., CHAILLOUX N., POPRAWSKI J., SALAGER J.L., AUBRY J.M.
HLD concept as a tool for the characterization of cosmetic hydrocarbon oils
Polym. Int., 2003, **52**, 602-609
- [274] HUH C.
Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine
J. Colloid Interface Sci., 1979, **71**, 408-426
- [275] Documentation technique de la société Kruss
- [276] <http://www.marius-fabre.fr/uk/manufacturing/Particularities.htm>
- [277] MINANA-PEREZ M., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J.L.
Solubilization of polar oils in microemulsion systems
Prog. Colloid & Polym. Sci., 1995, **98**, 177-179
- [278] MINANA-PEREZ M., GRACIAA A., LACHAISE J., SALAGER J.L.
Solubilization of polar oils with extended surfactants
Colloids surf., A Physicochem. Eng. Asp., 1995, **100**, 217-224

La réforme de la politique agricole commune de 1992 contraint les agriculteurs français à mettre de grandes surfaces agricoles en jachère sur lesquelles ne peuvent être cultivés que des végétaux à usage non alimentaire. Les huiles de tournesol et de colza « oléiques » pourraient rentabiliser ces jachères si des applications oléochimiques de grandes ampleurs, comme par exemple la synthèse industrielle de **surfactifs de commodité**, étaient développées.

Dans un premier temps, l'examen de la littérature a permis de montrer que la synthèse de **monoesters de sodium** dérivés de **l'acide azélaïque** constitue la voie la plus prometteuse. L'étude de leur comportement en milieu aqueux a mis en évidence que ces molécules présentent des CMC plus élevées que les carboxylates correspondants et des températures de Krafft inférieures à la température ambiante. Quant à leurs propriétés « bionotox », celles-ci ne représentent pas un facteur susceptible d'empêcher leur application à grande échelle. De plus, en jouant sur la structure du monoester de sodium, il est possible d'ajuster la vitesse d'hydrolyse et donc de libérer de façon contrôlée l'acide azélaïque, anti-acnéique avéré, et un alcool odoriférant si celui-ci a été préalablement fixé sur l'une des fonctions de l'acide azélaïque.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à leur comportement de phases ternaire. Tout d'abord, nous avons caractérisé 3 surfactifs (le monolaurate de polyglycérol, le succinate de monoctyle de sodium et le laurate de sodium) à l'aide du concept HLD (Hydrophilic Lipophilic Deviation) qui prend en compte de nombreuses variables de formulation pour expliquer l'affinité relative des surfactifs pour les phases huileuse et aqueuse.

$$\text{HLD} = \sigma + \ln(\% \text{NaCl}) - k \times \text{ACN} + t \times \Delta T + m \times A$$

Puis nous avons mis en évidence que l'efficacité des monoesters de sodium à former des microémulsions avec des alcanes est inférieure à celles des carboxylates de sodium de même longueur carbonée. Nous avons ensuite utilisé des huiles de type ester qui, grâce à leur analogie structurale avec les monoesters de sodium, pouvaient nous laisser espérer de meilleurs résultats. Nous avons alors constaté que les savons et les monoesters se comportaient de façon quasiment identique en présence d'une huile ester donnée en terme d'efficacité. Et enfin nous avons effectué le classement d'esters selon leur EACN.

Mots clés : tournesol, colza, surfactifs, acide azélaïque, monoester de sodium, alcool odoriférant, concept HLD, ester, EACN.