

CERCLE DE SINNER

Les réactions chimiques dans le nettoyage

Second volet du cercle de Sinner, après l'action mécanique du nettoyage, l'action chimique. Que se passe-t-il réellement, au plus près, entre la souillure et la solution détergente ? Approfondissements.

EN BREF

Action chimique



Action mécanique



Température



Temps d'action



L'optimisation de ces paramètres permet d'accroître l'efficacité sans augmenter l'effort.

Après l'action mécanique qui a fait l'objet d'une *Fiche technique* dans le numéro précédent (n°203, mai/juin 2009), l'action chimique est une des quatre opérations qui entre dans les opérations de nettoyage.

La première action de l'action chimique est celle de la tensio-activité. Tous les produits sauf les solvants contiennent des tensio-actifs, encore appelés agents de surface. Ils permettent à l'eau de mouiller, d'émulsionner ou de disperser la souillure. Parfois, cette seule action physico-chimique suffit mais bien souvent, il faut la compléter par une action complémentaire acide base ou autre. ■



Schéma 1

Les interactions ne sont pas identiques en surface.



Schéma 2

Une goutte de liquide cherche à diminuer sa surface.

A Les agents de surface

Le développement des agents de surface trouve son origine dans le lavage des tissus textiles, mais leur application s'est vite étendue au lavage d'autres surfaces.

1 Les phénomènes de surface

Agents de surface, phénomènes de surfaces : c'est effectivement à la surface d'un liquide ou aux interfaces liquide - solide ou liquide - que se concentrent les phénomènes qui nous intéressent. Dans un liquide (**schéma 1**), les molécules se côtoient et interagissent les unes sur les autres, même si, globalement, le liquide ne bouge pas. Au sein même du liquide, une molécule est en interaction avec d'autres sur toutes les faces. Ce n'est pas le cas lorsque la molécule est en surface : elle est alors attirée vers l'intérieur du liquide, provoquant une courbure de surface (**schéma 2**). Les forces qui provoquent cette attraction des molécules de surface vers l'intérieur sont essentiellement d'origine électrique (interaction de dipôles).

2 La tensio-activité

La tensio-activité caractérise un liquide susceptible d'augmenter ses propriétés d'étalement, de mouillage en abaissant la tension superficielle. Cette dernière est la force par unité de longueur qu'il faut exercer sur la surface d'un liquide en équilibre pour la maintenir constante. La tensio-activité est la première propriété attendue d'un agent de surface.

3 Hydrophobie – hydrophilie

La caractéristique première d'un agent de surface est liée à la constitution de sa molécule.

Ses extrémités possèdent deux caractéristiques différentes : l'une est hydrophile (ou lipophile), l'autre lipophile (ou hydrophobe) (schéma 3).

Schéma 3



Les molécules d'agent de surface, par leur caractère hydrophobe, exècrent l'eau. Elles vont donc chercher

à se positionner en surface en s'orientant perpendiculairement, plaçant la partie lipophile (ou hydrophobe) hors de l'eau (schéma 4). Elles se retrouvent donc, pour la plupart, en surface, et pour quelques autres dans le liquide. L'activité de surface est le rapport entre la concentration de molécules en surface (Cs) et la concentration des mêmes molécules dans le liquide (Cv).

Schéma 4

Les molécules se positionnent automatiquement en surface, faisant émerger leur partie lipophile hors de l'eau.

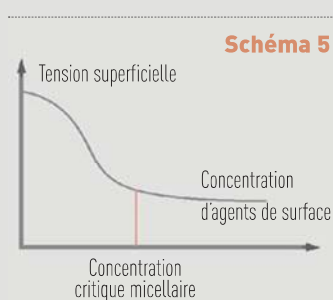
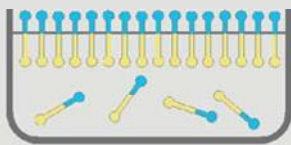


Schéma 5

Une trop grande concentration de molécules en surface provoque la création de micelles. On peut dire que la surface est saturée. Au-delà d'une concentration micellaire, les

agents de surface ne diminuent plus la tension superficielle (schéma 5).

4 Classification des agents de surface

Quatre classes sont généralement retenues :

1. Anioniques : les agents de surface s'ionisent dans l'eau en donnant un anion organique à qui l'on prête les propriétés tensio-actives et un cation métallique.

La partie organique est chargée négativement. Ils ne sont pas compatibles avec les tensioactifs cationiques. Ils sont les plus courants et les moins onéreux et sont considérés généralement bons mouillants et moussants.

2. Non ioniques : les agents de surface restent dans l'eau sous forme moléculaire. Ils ont une bonne synergie avec les anioniques. Ils sont bons dégraissants et empêchent la redéposition.

3. Cationiques : ils se sont fortement développés quand leurs propriétés désinfectantes ont été révélées. Les plus connus sont les ammoniums quaternaires.

4. Amphothères ou ampholytes : ils deviennent soit anioniques soit cationiques, suivant le pH du milieu. Ils sont réputés peu agressifs sur les tissus vivants.

5 La balances hydrophilie – lipophilie

Les caractéristiques d'un agent de surface sont fonction de :

- la nature des groupes hydrophiles et lipophiles ;
- la relation entre les groupements hydrophiles et lipophiles au sein d'une même molécule.

Cette caractéristique s'évalue suivant l'indice HLB (hydrophilie – lipophilie – balance).

Le HLB varie de 0 (totalement hydrophobe) à 20 (totalement hydrophile) (tableau 1).

Tableau 1 : L'indice HLB (hydrophile, lipophile, balance) varie de 2 (totalement hydrophobe) à 20 (totalement hydrophile).

Échelle	Caractéristique	Exemple
0	Insoluble	Huile de colza
1		
2		
3		
4	Dispersion grossière	Huile de coton
5		
6		
7	Dispersion laiteuse	Vaseline
8		
9		
10	Dispersion translucide	Lanoline
11		
12		
13	Soluble	Acide laurique
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		

FICHE TECHNIQUE

(*) Basique = alcalin. Les deux termes sont usités.

(**) $C = 10^{-7} \rightarrow \text{pH} = 7$
 $[\text{H}_3\text{O}^+] =$ concentration d'ions H_3O^+ en moles par litre.

Log = logarithme
 Le logarithme est une invention de mathématiciens (XVII^e siècle). Il simplifie la manipulation de nombres dont les ordres de grandeur sont fort différents. Il correspond à un changement d'unité. Le pH utilise la base log10 dont la correspondance d'échelle est la suivante :

Usuelle	Logarithmique
10^{-10}	-10
10^{-7}	-7
10^{-5}	-5
10^{-3}	-3
1	0
10	1
10^2	2
10^4	4
10^6	6
10^8	8

Par ailleurs, les log sont reliés par les formules suivantes :
 $\log(a.b) = \log a + \log b$
 $\log(a/b) = \log a - \log b$
 $\log 1/b = -\log b$
 (utilisé pour la définition du pH).

Les applications

- Les agents de surface ont une implication directe dans les détergents, avec des propriétés différentes selon les paramètres d'utilisation.
- **Mouillabilité** : plus la tension superficielle baisse, plus le liquide s'étale facilement (agrandir sa surface).
 - **Solubilité** : la concentration micellaire au-delà de laquelle la tensio-activité n'évolue plus a déjà été définie. Néanmoins, ces micelles ont la propriété d'accroître la solubilité apparente de produits insolubles dans l'eau.
 - **Caractère émulsionnant** : il s'agit de disperser et maintenir en suspension dans le liquide un autre liquide normalement non miscible.
 - **Caractère dispersant** : à savoir maintenir en suspension de fines particules solides, ce qui les empêche de se déposer à nouveau.

B Les réactions acides bases

1 L'eau facteur d'équilibre

L'eau pure est une denrée rare réservée généralement aux chercheurs (contrairement aux eaux minérales ou eaux de ville fortement chargées en sels de toute nature). Versons de l'eau pure dans un verre : rien n'apparaît à l'œil ? Cependant, dans ce verre, l'eau n'existe pas seulement sous forme moléculaire (H_2O), mais aussi sous forme ionique (H_3O^+ et OH^-), et un équilibre va s'installer : $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Dans l'eau pure, les trois formes cohabitent sans problème en gardant constamment les mêmes proportions, tout à l'avantage de la molécule, puisque pour 10 millions de molécules ($10 \text{ millions} = 10^7$), les chimistes ont compté un seul ion H_3O^+ et un seul ion OH^- . Il est logique que les nombres d'ions H_3O^+ et OH^- soient égaux. Cet équilibre de l'eau pure lui confère sa caractéristique de neutralité (schéma 6).

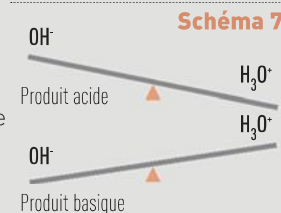
Schéma 6



2 Les acides et les bases

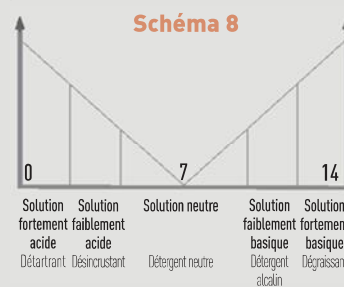
Versons dans le verre d'eau pure une substance contenant des ions H_3O^+ : la balance n'est plus équilibrée, la solution devient acide. À l'inverse, si la substance

versée contient des ions OH^- , la solution devient basique* (schéma 7). Ainsi, une solution peut être acide (excès d' H_3O^+), ou neutre (équilibre), mais ne peut être à la fois basique et acide. Plus une solution contient d'ions H_3O^+ par litre, plus elle est acide. Plus une solution contient d'ions OH^- par litre, plus elle est basique.



3 Le potentiel hydrogène ou pH

Le pH est une unité pratique, entièrement pensée et créée par les chimistes. Il s'agit en fait d'une échelle, allant de 0 à 14 et indiquant le degré d'acidité, la neutralité ou le degré de basicité. Le pH 7 est synonyme de neutralité. Comment cela s'explique-t-il ? Dans l'eau pure, 10^7 molécules d'eau côtoient un ion H_3O^+ et un ion OH^- . Autrement dit, à une molécule d'eau correspondent 10^{-7} ions d' H_3O^+ et d' OH^- . Ce chiffre de 10^{-7} fut transformé en 7, par un changement d'échelle, suivant la formule** : $\text{pH} = \log 1/[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$.



Compte tenu du changement d'échelle, plus la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est élevée, plus le pH est faible et plus le produit est acide. Inversement, plus la concentration

$[\text{OH}^-]$ est élevée et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ faible, plus le pH est élevé et plus le produit est basique (schéma 8).

4 La mesure du pH

La notion de pH n'a de sens qu'en solution aqueuse, c'est-à-dire à base d'eau. Comment se mesure le pH ? En laboratoire, le pH-mètre est employé. Attention ! Cet appareil ne peut être utilisé que dans les récipients, l'électrode devant être plongée dans la solution. Sur le terrain, chacun connaît le papier pH dont on se sert pour vérifier la neutralité d'une solution de rinçage avant la pose d'émulsion. La méthode consiste à utiliser des colorants dont la couleur varie en fonction de la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Les indicateurs colorés

réagissent avec les acides et les bases, ainsi :
 $H\ In + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$ (In = indicateur coloré).
 Chaque indicateur est caractérisé par une valeur
 de pH en deçà de laquelle il prend une couleur
 et au-delà de laquelle la couleur est autre.

Ce pH caractéristique est nommé pK_{in} .

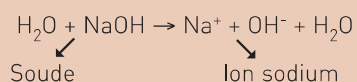
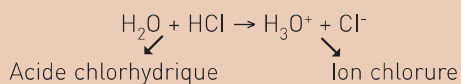
Ainsi, le papier pH est recouvert d'un ensemble
 d'indicateurs colorés dont les pK_{in} sont répartis tout au
 long de l'échelle des pH de 0 à 14. Plusieurs gammes
 de rouleaux pH sont généralement nécessaires pour
 couvrir l'échelle complète des pH (**tableau 2**).

Tableau 2 : Exemple d'indicateurs colorés

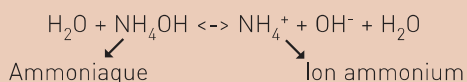
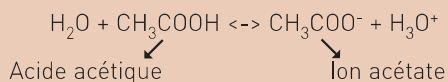
Nom	pK_{in}	Couleur	
		$pH < pK_{in}$	$pH > pK_{in}$
Hélianthine	3,7	Orange	Jaune
Rouge de méthyle	5,2	Rouge	Incolore
Bleu de bromothymol	6,8	Jaune	Bleu
Phénolphtaléine	9	Incolore	Rouge

6 Les couples acides / bases

Il existe des acides et des bases fortes. Les plus
 représentatifs sont respectivement l'acide chlorhy-
 drique et la soude. Dans l'eau, ils n'existent pas sous
 forme moléculaire, mais sous forme ionique. Ainsi :



En fait, dans l'eau, l'acide et la soude n'existent pas
 sous forme moléculaire, ils sont complètement dis-
 sociés. Il existe également des acides et des bases
 faibles, dont les plus connus sont l'acide acétique
 (vinaigre) et l'ammoniaque (alcali). Ainsi :



Toutes les formes représentées se retrouvent dans la
 solution et les acides et bases seront d'autant plus
 forts que les réactions sont déplacées vers la droite.