



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présenté par

Mr HADJ MOHAMMED Ahmed

Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant la commission d'examen composée de :

Mr. Ali MANSRI	Président	Professeur	Univ.de Tlemcen
Mme. Esmâ CHOUKCHOU-BRAHAM	Examinatrice	Maître de Conférences A	Univ. de Tlemcen
Mr. I. Kamel BENABADJI	Examineur	Maître de Conférences B	Univ. de Tlemcen
Mr. Lahcène TENNOUGA	Encadreur	Maître de Conférences A	E.P.S.T - Tlemcen

Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)

À ma mère

À mon père

À mes sœurs et mon frère Djamel

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le Professeur A.MANSRI, Directeur du (LAEPO) pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et d'avoir bien accepté d'être président du jury.

Monsieur L. TENNOUGA, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen a suivi ce travail, je lui adresse mes plus vifs remerciements pour m'avoir encadré, conseillé et encouragée tout au long de ce travail de recherche, et également pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je tiens aussi à remercier vivement Madame E. CHOUKCHOU-BRAHAM, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, et pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance la plus sincère.

Je remercie également Monsieur I. BENABADJI, Docteur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

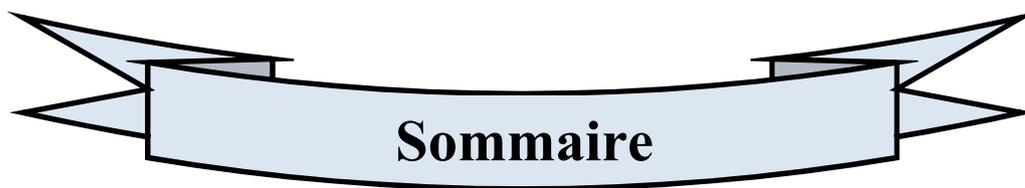
Je suis très reconnaissant à Monsieur le professeur K. MEDJAHED de Chimie pour son aide et son soutien moral, sans oublier les membres permanents du Laboratoire, et Monsieur B. BOURAS, pour leurs aides et encouragements.

Mes remerciements vont également à tous mes amis les chercheurs du LAEPO, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail et particulièrement Abderahim, B. Rachid, H. Tayeb, B. Ahmed, A. Hichem, M. Zaki, L. Mohammed, M. Amine sans oublier les mademoiselles qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période.

Un grand merci pour T. Mohammed elmahdi, pour sa présence.

Bref, un grand merci à tous...

M^r HADJ MOHAMMED Ahmed



Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES.....	3

Chapitre I	Etude bibliographique sur les tensioactifs
-------------------	---

I. Introduction.....	4
II. Historique.....	4
III. Les Détergents.....	4
III.1. Les adjuvants.....	5
III.2. Les tensioactifs.....	6
IV. Classification des tensioactifs.....	7
IV.1. Les tensioactifs anioniques.....	8
IV.2. Les tensioactifs cationiques.....	9
IV.3. Les tensioactifs zwitterioniques.....	10
IV.4. Les tensioactifs non ioniques.....	11
IV.5. Les tensioactifs naturels.....	13
V. Propriétés.....	14
V.1. Structure amphiphile.....	14
V.2. Adsorption.....	15
V.3. Comportement des tensioactifs dans l'eau.....	17
V.4. Concentration micellaire critique (CMC).....	18
V.5. Morphologie des agregats de tensionactifs.....	19
V.6. Stabilisation des émulsions et des microémulsions.....	22
V.6.1. Les émulsions.....	23
V.6.2. Les microémulsions.....	24
V.7. Rapport hydrophile - lipophile (HLB).....	24
V.8. Solubilité.....	25
V.8.1. Point de Krafft.....	25
V.8.2. Le point de trouble.....	26
VI. Domaines d'application des tensioactifs.....	27
VI.1. Secteur de la détergence.....	27
VI.2. Secteur de la cosmétique.....	27
VI.3. Secteur industriel.....	28
VI.4. Les différentes applications selon le type de tensioactif.....	28
VII. Les force à l'origine de la micellisation.....	30
VII.1. L'effet hydrophobe.....	30
VII.2. L'interaction répulsive entre les têtes polaires.....	32
VIII. Effet de la température sur la CMC.....	33
IX. Thermodynamique de la formation de micelles.....	34
IX.1. La théorie de la thermodynamique simple.....	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE.....	37

Chapitre II

Technique de caractérisation

I. Introduction.....	39
II. Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques.....	39
III. La méthode conductimétrique d'étude de la micellisation.....	41
III.1. Les modèles décrivant la micellisation.....	42
III.2. Détermination de la CMC et du degré d'ionisation.....	44
III.3. Prémicellisation et formation de pair d'ions	48
IV. Appareillage utilisé	49
REFERENCES.....	50

Chapitre III

Partie Expérimentale

I. Introduction.....	51
II. Partie Expérimentale.....	51
II.1. Préparation des solutions.....	51
II.1.1. Préparation de solution de chlorure de dodécylpyridinium.....	51
II.1.2. Préparation de solution de dodécyl sulfate de sodium.....	51
II.1.3. Préparation de solution d'AD37.....	51
II.2. Protocole de l'étude conductimétrique des solutions	52
II.2.1. L'étude conductimétrique pour les solutions de surfactant.....	52
II.2.2. L'étude conductimétrique pour le système de AD37-DPC.....	52
III. Résultats et discussions.....	52
III.1. solution de chlorure de dodécylpyridinium (DPC).....	52
III.2. solution de dodécyl sulfate de sodium (SDS)	57
III.3. Le système AD37-DPC.....	62
REFERENCES.....	67

Conclusion générale.....	68
--------------------------	----

Introduction générale

Les tensioactifs ou molécules amphiphiles ont des propriétés particulières issues de l'ambivalence de leur structure chimique, constituée d'une tête polaire hydrophile et d'une queue hydrophobe qui leur confère une double affinité pour l'eau et les phases apolaires. Cette spécificité structurale se traduit par des comportements d'agrégation en solution aqueuse d'une grande diversité en fonction des variations de la structure chimique. Les auto-assemblages formés dans l'eau par l'agrégation de ces molécules apparaissent à une concentration qui dépend de la nature du tensioactif, et leur morphologie est également très sensible aux variations structurales de l'unité de base [1].

Les tensioactifs sont parmi les molécules les plus souples d'utilisation de l'industrie chimique, apparaissant dans des produits aussi divers que les huiles de moteur, les pharmaceutiques ou les détergents. Les dernières décennies ont vu l'expansion des applications des tensioactifs à des secteurs de technologie de pointe tels que la microélectronique ou les biotechnologies. D'autre part, les composants-clé de la membrane biologique, les phospholipides, sont des molécules amphiphiles qui ont la capacité de s'auto-organiser en un double feuillet, leurs têtes hydrophiles pointant vers l'extérieur et leurs chaînes hydrophobes pointant vers l'intérieur. La fonction biologique fondamentale de la membrane est stratégique, car la meilleure barrière entre des compartiments aqueux est une couche hydrophobe. Les composés hydrosolubles présents dans les cellules et dans leur environnement ne sont pas solubles dans le milieu apolaire de la membrane et passent lentement ou pas du tout par une couche même très mince de lipides. Ce mécanisme a un certain nombre d'avantages que la vie a exploités. D'abord, la bicouche lipidique est une structure naturelle qui se forme spontanément. En second lieu, la structure est flexible et permet l'insertion et l'opération de la machinerie des protéines. Enfin, la structure a un constant diélectrique faible qui confère à la membrane des propriétés électriques qui sont employées dans la transduction de signalisation, de transport et d'énergie. Les molécules amphiphiles sont donc au cœur des systèmes vivants et leurs applications sont innombrables, la connaissance de leur propriétés est par conséquent d'une importance capitale.

Dans certaines applications de tensioactifs, de la température et la pression peut atteindre des valeurs relativement élevées. Par exemple, dans l'une des méthodes proposées pour la récupération assistée du pétrole, des solutions de tensioactifs sont injectées dans les

formations souterraines où la température peut être de 120°C et la pression de 350 bars. Il est important de comprendre le comportement de la solution de tensioactif dans ces conditions réalistes. Pour les effets de la température, la situation en quelque sorte, est l'inverse des effets des électrolytiques ; le comportement pour les tensioactifs non-ionique est simple alors que pour les tensioactifs ioniques est plus complexe, généralement la CMC passe par un minimum en fonction de la température et elle peut être réduite à une seule courbe parabolique symétrique [2].

Le but du présent travail est d'étudier les comportements thermodynamiques des tensioactifs (le chlorure de dodécylpyridinium et le dodécyl sulfate de sodium) en fonction de la température en solution aqueuse dans un intervalle entre 10°C 50°C avec 5°C de variation, et même, d'étudier la variation de CAC et X_2 d'un système de (polyacrylamide parcellement hydrolysée-chlorure de dodécylpyridinium (AD37-DPC)) en solution aqueuse pour une concentration fixe de l'AD37 (10^{-5} g.ml⁻¹) en fonction de la température (dans le même intervalle).

Le premier chapitre de ce mémoire résume une étude bibliographique sur les tensioactifs et leurs morphologies.

Le second chapitre présente une étude bibliographique sur la méthode conductimétrique de détermination de la CMC, et Les modèles décrivant la micellisation.

Dans le troisième chapitre, on présente nos résultats expérimentaux pour le chlorure de dodécylpyridinium et le dodécyl sulfate de sodium en solution aqueuse, et on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) de ces systèmes dans un intervalle de température entre 10°C et 50°C avec 5°C de variation. On a aussi examiné le comportement d'un système mixte d'un polyelectrolyte anionique (Le copolymère AD37, à base d'acrylamide hydrolysé) et un tensioactif cationique (le chlorure de dodécylpyridinium) en fonction de la température dans le même intervalle de température.

REFERENCES

- [1] Sabine Manet, Thèse de doctorat, L'université de Bordeaux 1, France ; (2007).
- [2] John H. Clint, BSc, PhD. livre. Surfactant Aggregation ; ISBN : 978-94-010-5008-1; (1992).

Chapitre I

Etude bibliographique sur les tensioactifs

I. Introduction

Il existe un type de substance chimique bien particulier qui est à la fois soluble dans l'eau et soluble dans des huiles hydrocarbonées ou végétales appelés les tensioactifs ou surfactant.

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile et apolaire (qui retient les matières grasses), l'autre hydrophile et polaire (miscible dans l'eau). Il permet ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est-à-dire lipophile donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe; tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile [1].

II. Historique

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone en Italie, d'où il tire son nom [1].

Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle [1].

A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes. Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents [1].

III. Les Détergents

Le mot détergent provient du latin « detergere » qui signifie nettoyer. Les détergents sont donc des produits capables d'éliminer les souillures grâce à leur aptitude à abaisser la tension superficielle du liquide dans lequel ils sont dissous [2-3]. Ils sont composés généralement par un tensioactif (représente la matière active) et d'un ensemble des produits chimiques appelés adjuvants.

III.1. Les adjuvants

Les additifs sont entrés dans la formulation des détergents très tardivement car ils n'ont qu'un rôle secondaire. Leur action multiple comprend l'adoucissement de l'eau pour accroître l'efficacité du tensioactif, la réduction de la redéposition de la salissure et le maintien de l'alcalinité [4]. Leur présence contribue à la réduction des germes dans le linge. Par ailleurs d'autres composés tels que les parfums qui apportent une odeur agréable, les azurants optiques qui absorbent la lumière UV et émettent une lumière bleutée permettant de masquer le jaunissement du linge sont également ajoutés (**Tableau 1**) [4].

Tableau 1. Principaux adjuvants et leurs propriétés

Adjuvants	Propriétés
Sels alcalins d'acide inorganique faible : -Carbonate de sodium -Bicarbonate de sodium -Tétraborate de sodium -Perborate de sodium -silicate de sodium	Améliorent la détergence et augmentent l'alcalinité de l'eau -Adoucit l'eau -Agit sur le blanchissement -Anti corrosion
Les phosphates : -phosphates trisodique -tripolyphosphates sodique -pyrophosphates tétrasodique	Les phosphates adoucissent l'eau par précipitation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} Ils augmentent le pouvoir moussant et contrôlent le pH en tamponnant la solution, ce sont des agents dispersants
Bases fortes : -Hydroxyde de sodium -Hydroxyde de potassium	Maintiennent l'alcalinité du milieu
Sels inorganiques : -Sulfate de sodium -Chlorure de sodium	Electrolytes à faibles concentrations. Ils abaissent la tension interfaciale et ont une action peptisante
Carboxyméthylcellulose	Maintien la saleté en suspension et adoucit l'eau
Antiseptique	Inhibe la pollution bactérienne
Additifs : -Parfums, antioxydants.....	Améliorent l'odeur et la stabilité.

III.2. Les tensioactifs

Une molécule tensioactive se définit par la présence conjointe d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (**Figure 1**), qui lui donne son caractère amphiphile [5]. C'est l'antagonisme de cette structure chimique bien particulier qui lui confère ses propriétés incroyables.

Les surfactifs sont des substances dont la molécule possède à la fois un groupe polaire et un groupe apolaire, le groupe polaire est un groupe fonctionnel qui comporte des hétéroatomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore. Ce sont ces hétéroatomes qui produisent une forte interaction avec les solvants polaires, particulièrement l'eau [6].

En ce qui concerne le groupe apolaire, il s'agit en général d'une chaîne hydrocarbonée ancrée directement sur le groupe polaire ou par l'intermédiaire d'un noyau aromatique. Dans des cas très particuliers le groupe apolaire peut contenir des groupes silicones ou fluorocarbones [6].

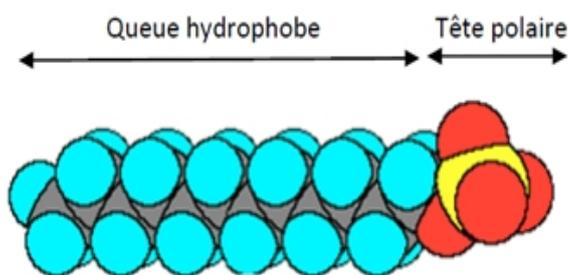


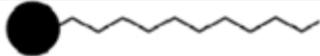
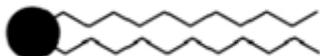
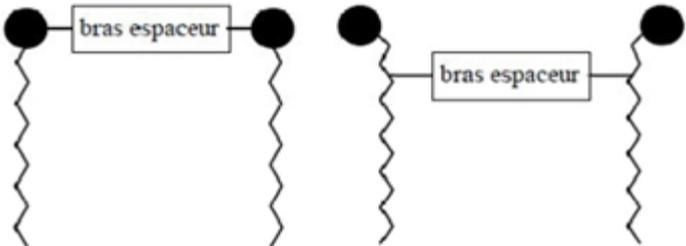
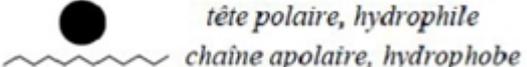
Figure 1. Représentation d'un agent tensioactif (dodécyl sulfate de sodium).

Dans la littérature, on rencontre diverses structures de tensioactifs, variant notamment selon la nature de la partie hydrophile qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe, quant à elle, est le plus souvent sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, soit ramifiée ou non [4].

On peut diviser les tensioactifs en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et

tricaténaire), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés (**Tableau 2**) [4].

Tableau 2. Les différents types de tensioactifs

Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple
	Bolaforme double chaîne
	Géminés
	Légende

IV. Classification des tensioactifs

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction :

- de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère) (**Tableau 3**).

- de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22).

- de leur origine, naturelle ou synthétique.

Tableau 3. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur tête polaire

	Exemples de tensioactifs	Principales propriétés et applications
Anioniques	savons (RCOO^-) carboxylates (RCO_2^-) sulfonates (RSO_3^-)	agents nettoyants (détergents) et agents moussants
Non ioniques	Ethoxylates polyols alkylpolyglucosides (APG)	Emulsifiants mouillants non irritants (produits de soin de la peau)
Cationiques	amines (R_3NH^+) ammoniums quaternaires (R_4N^+) esters d'ammonium quaternaire	adouçissants textiles émulsionnants, bactéricides shampoings
Zwitterioniques	Bétaïnes phospholipides	Moussants détergents peu irritants (hygiène corporelle)

IV.1. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les premiers tensioactifs utilisés sous la forme de savons. Ce sont des sels d'acides carboxyliques $\text{R-COO}^- \text{M}^+$, résultant de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,...) ou animale.

Peu après la première guerre mondiale, les alkyls sulfates $\text{R-O-SO}_3^- \text{M}^+$ et alkyléthers sulfates $\text{R-(O-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-O-SO}_3^- \text{M}^+$ ont été introduits sur le marché. Leur intérêt résulte dans la possibilité de synthétiser une large gamme de molécules à l'hydrophobicité variable en fonction de la longueur de la chaîne, de 12 à 18 carbones (**Figure 2**). La plus connue est le dodécyl sulfate de sodium (SDS) [4].

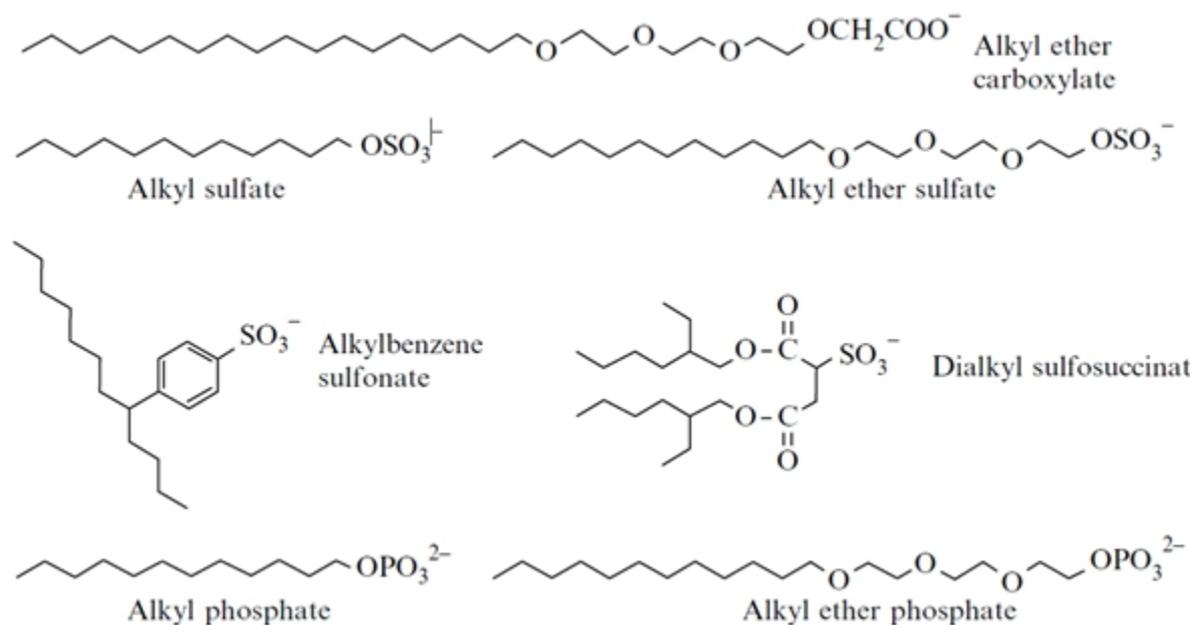


Figure 2. Exemple des tensioactifs anionique.

Les détergents synthétiques à base d'ABS (alkylbenzène sulfonates) ont remplacé les savons pour le lavage domestique du linge car plus économiques et présentant de meilleures propriétés détergentes, même dans une eau dure. Ils furent eux-mêmes abandonnés vers les années 50 au profit de LAS (alkylbenzène sulfonates linéaires) plus biodégradables du fait de la linéarité de la chaîne. Outre cela ils ne produisent pas de mousses persistantes lors de leur élimination des eaux usées sans affecter leur qualité de détergents [4].

IV.2. Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement. Le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium (**Figure 3**) [6].

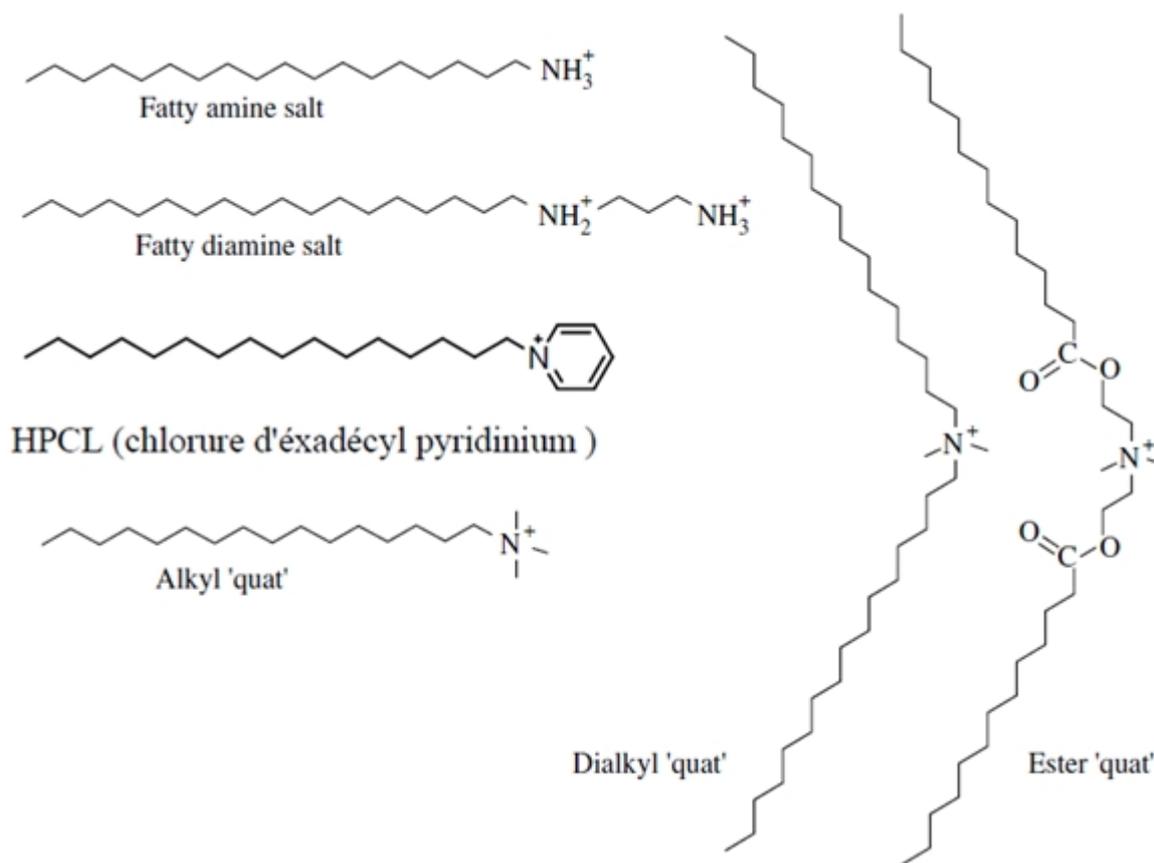
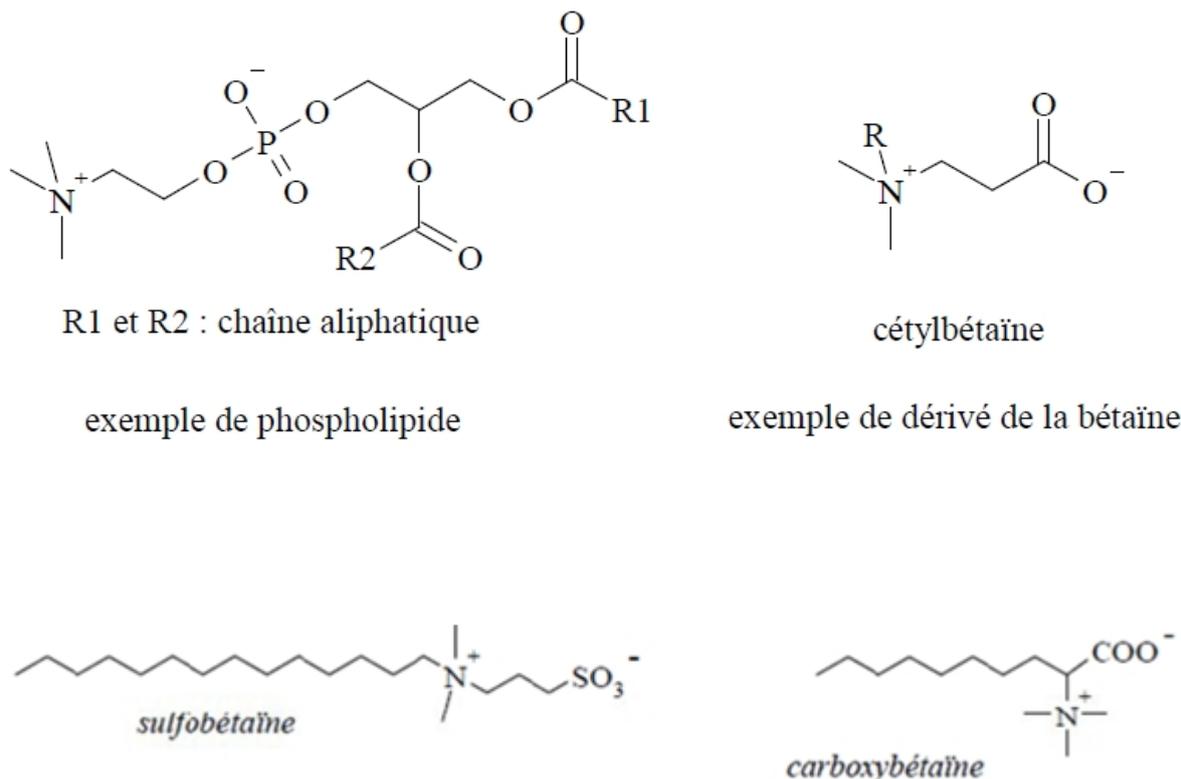


Figure 3. Exemple des tensioactifs cationique.

IV.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (**Figure 4**). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique [4].



R1 et R2 : chaîne aliphatique

cétylbétaïne

exemple de phospholipide

exemple de dérivé de la bétaïne

Figure4. Exemple des tensioactifs zwitterioniques

IV.4. Les tensioactifs non ioniques

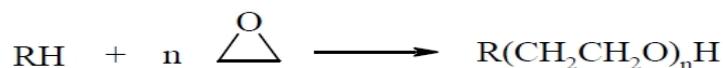
Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente de surfactants. Les polyoxyéthylènes (POE) issus de la polymérisation d'unités oxydes d'éthylène sur des alcools gras (**Figure 5**). De faible coût, ils sont rapidement utilisés pour leurs performances tensioactives à faible concentration. Peu moussants ils rentrent dans la composition des lessives [4].



Figure 5. Exemple de polyoxyéthylène POE (noté R12POE6)

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine (**Figure 6**).

90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale [1] :



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- des éthers de polyols : éthers de glucose
- des alcanolamines
- des alkylpolyglucosides (APG).

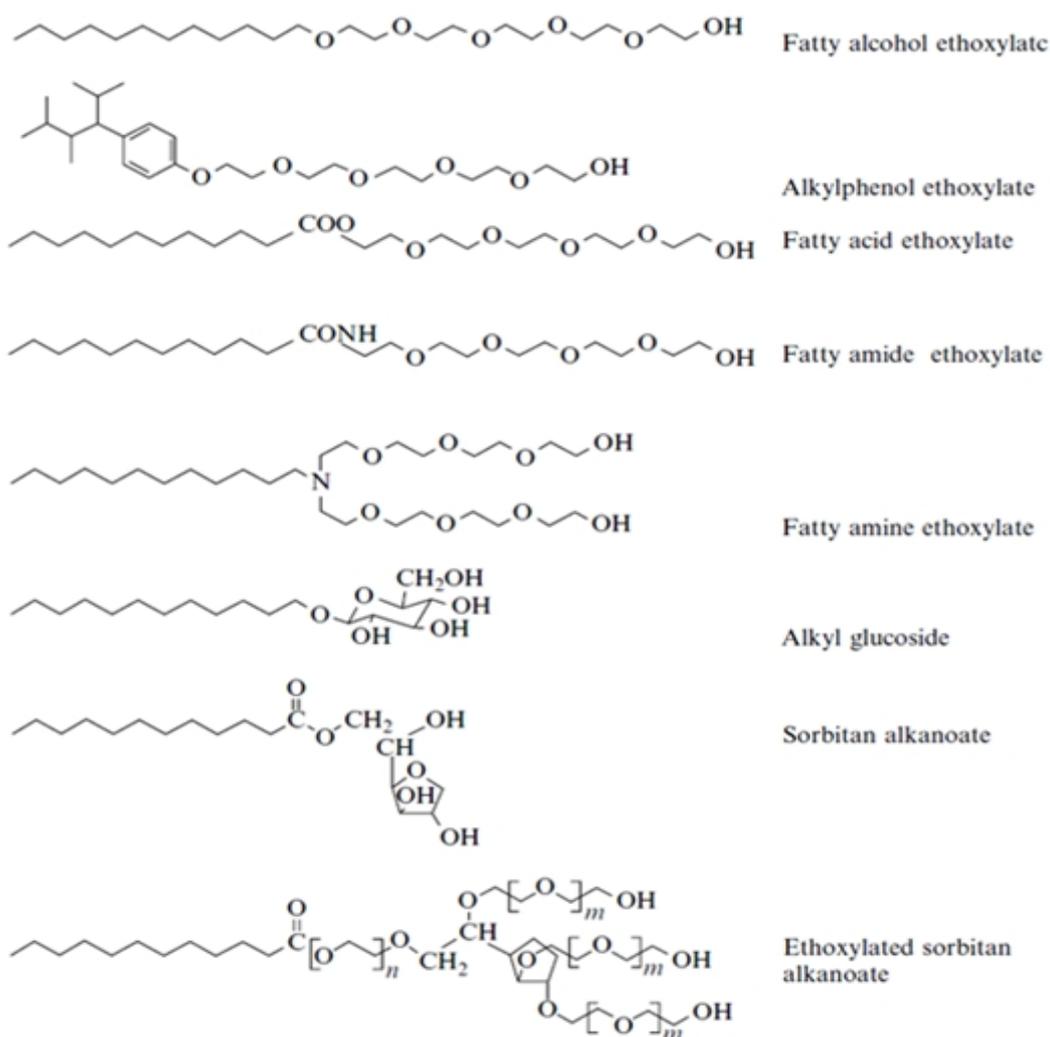


Figure 6. Exemple des tensioactifs non ioniques

IV.5. Les tensioactifs naturels

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles (cette source peut être d'origine animale ou végétale). Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Pour les tensioactifs naturels aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'oeuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux [1].

Généralement les termes de tensioactif naturel ou bio-tensioactif sont donc souvent utilisés dans un sens plus large. En effet, les tensioactifs synthétisés à partir de matière première naturelle sont généralement qualifiés de naturels. Ainsi, un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactif naturel ou bio-tensioactif [1].

Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit dérivés de polyols comme les alkyl polyglucosides (APG), les sucroesters et les alkyl glucamides (**Figure 7**), soit dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyol sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés [1].

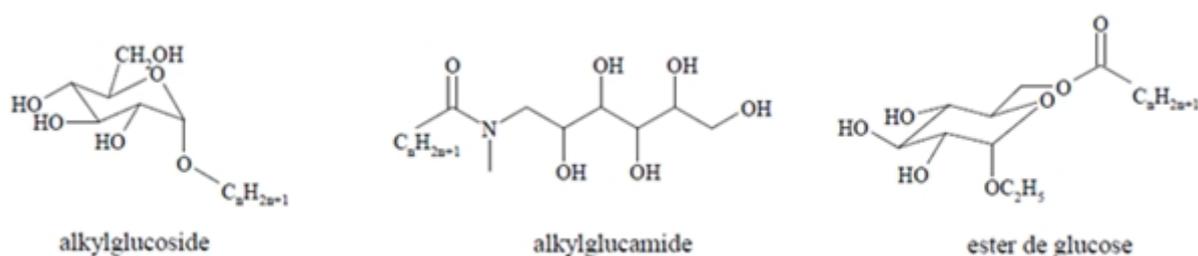


Figure 7. Exemple des tensioactifs à base de polyols

V. Propriétés

V.1. Structure amphiphile

Les tensioactifs sont des substances dont la molécule possède à la fois un groupe polaire et un groupe apolaire; le groupe polaire est un groupe fonctionnel qui comporte des hétéroatomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore. Ce sont ces hétéroatomes qui produisent une forte interaction avec les solvants polaires, particulièrement l'eau [6].

En ce qui concerne le groupe apolaire, il s'agit en général d'une chaîne hydrocarbonée ancrée directement sur le groupe polaire ou par l'intermédiaire d'un noyau aromatique. Dans des cas très particuliers le groupe apolaire peut contenir des groupes silicones ou fluorocarbones [6]. C'est leur dualité polaire-apolaire qui confère aux surfactifs leur caractère amphiphile. Ce terme a été fabriqué par Winsor [7] à partir des racines "amphi" et "philos" qui possède une affinité des deux côtés (vis à vis des substances polaires et apolaires).

La plupart des amphiphiles sont surfactifs parce qu'ils se localisent de préférence à la surface ou à l'interface. La **figure 8**, montre que c'est dans cette position que la molécule amphiphile peut satisfaire sa double affinité [6].

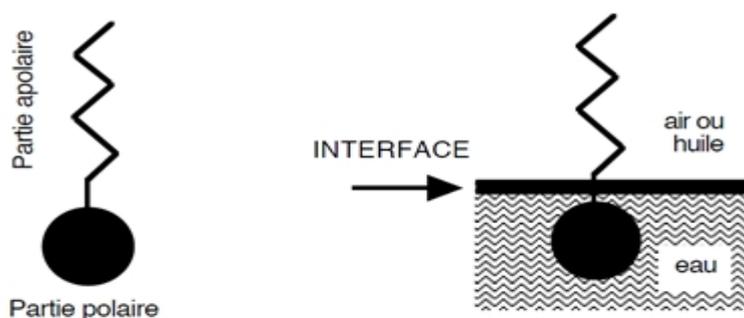


Figure 8. Modèle d'une molécule de tensioactif son placement à l'interface.

Encore faut-il que les interactions soient relativement équilibrées. En effet, si le groupe polaire est trop "petit" par rapport au groupe apolaire, par exemple comme dans le dodécanol, l'affinité pour la phase apolaire domine, et on a affaire à une huile légèrement polaire plutôt qu'à un surfactif. Il en va de même si le groupe polaire est beaucoup plus "gros" que le groupe apolaire, comme par exemple dans le sulfonate de toluène. Dans ce cas, on n'a pas un surfactif mais un hydrotrope essentiellement soluble dans l'eau [6].

On voit donc qu'un "bon" surfactif possède des affinités polaire et apolaire relativement équilibrées. Ceci ne signifie pas qu'elles doivent être égales. Il faut toutefois que les deux affinités ne soient pas trop différentes, sinon une des affinités l'emporte définitivement sur l'autre, et la substance perd son caractère surfactif [6]. On peut se demander alors dans quelles conditions un amphiphile est un surfactif. Il n'y a pas de réponse toute faite, mais on peut dire qu'il faut une affinité suffisante à la fois pour les phases polaire et apolaire (comme pour l'eau et l'huile) [6].

Un groupe polaire ionisé de type carboxylate, sulfonate, ammonium, sulfate, ou phosphate, possède des interactions de l'ordre de plusieurs kcal/mole avec l'eau; par contre un groupe non-ionisé comme par exemple un acide carboxylique, un alcool, une amine, un éther ou un ester, possède des interactions beaucoup plus faibles et il faudra soit l'ioniser par ajustage du pH, soit lui donner un ordre de multiplicité suffisant. C'est le cas des surfactifs non-ioniques comme le polyéthoxylés dans lesquels les groupes oxyde d'éthylène forme une chaîne polyéther. On se rappellera tout d'abord que les interactions de type London entre les groupes méthylène sont de l'ordre de quelques dixièmes de kcal/mole, c'est-à-dire beaucoup plus faibles que les interactions du groupe polaire avec l'eau. Il faudra donc un certain ordre de multiplicité pour produire une interaction suffisante entre le groupe apolaire et l'huile. Dans la pratique les molécules de surfactif comportent au moins une douzaine d'atomes de carbone dans leur groupe apolaire, parfois beaucoup plus [6]. En conséquence, la plupart des surfactifs possèdent un groupe polaire compact auquel on se référera parfois comme à la tête hydrophile, et un groupe apolaire de type longue chaîne hydrocarbonée que l'on appellera souvent queue hydrophobe ou lipophile. Ce commentaire justifie à posteriori la représentation de la molécule de surfactif (**Figure 9**) [6]. Cette structure particulière des surfactifs leur confère deux propriétés fondamentales qui sont responsables de pratiquement toutes les propriétés des systèmes qui contiennent ces substances : leur adsorption aux surfaces ou aux interfaces, et leur association polymoléculaire sous forme de micelle ou autres structures [6].

V.2. Adsorption

Quand une molécule de surfactif se place de façon orientée à une interface eau-huile on dit qu'elle s'adsorbe. L'adsorption est un phénomène spontané qui produit une diminution d'énergie libre du système. L'adsorption se produit aussi aux surfaces de type air-eau ou solide-eau, et dans ce cas la force motrice est surtout l'effet hydrophobe [6].

Si la surface solide est chargée, l'adsorption peut néanmoins être facilitée ou inhibée suivant la charge du surfactif. Si le solide est hydrophobe on peut imaginer une adsorption par la queue comme l'indique la **figure 10.a** [6]

L'adsorption est un phénomène dynamique auquel s'oppose la désorption. L'équilibre adsorption-désorption s'établit en quelques minutes ou quelques heures suivant les cas, et crée la surface ou l'interface de moindre énergie (**Figure 10.b**) [6]. De ce fait l'adsorption produit souvent une ségrégation des molécules suivant leur plus au moins forte tendance à sortir de la solution, ou leur plus au moins forte attraction pour les conditions interfaciales. Si on a affaire à un mélange de surfactifs, on ne s'étonnera donc pas que le minimum énergétique ne s'obtienne pas pour la même composition à l'interface et au sein des phases liquides, ce qui peut être le fondement d'une méthode de séparation [8-9].

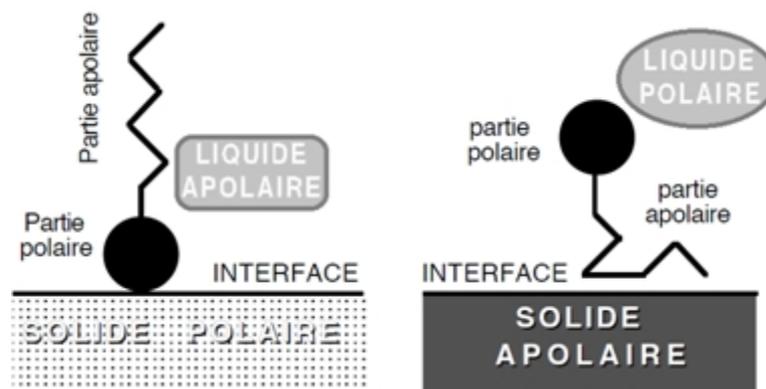


Figure 9. Adsorption d'une molécule de tensionactif sur une surface solide

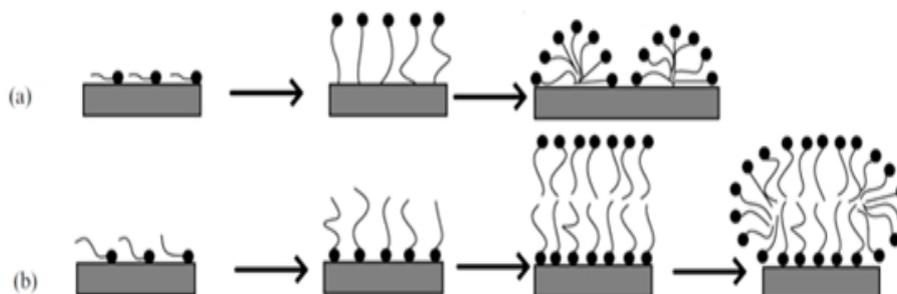


Figure 10. Agent tensioactif adsorber sur : **a)** des surfaces non polaires avec leurs parties hydrocarbures en contact avec la surface . **b)** des surfaces polaires avec leurs parties polaires en contact avec la surface

V.3. Comportement des tensioactifs dans l'eau

La structure amphiphile des molécules tensioactives cause une très forte tendance à migrer aux interfaces de la solution. En effet, la double affinité des molécules tensioactifs avec les solvants aqueux et organiques, ou l'air, conduit à créer une accumulation de molécules amphiphiles dans cette zone interfaciale. Ce comportement particulier des surfactants produit alors une modification des propriétés de surface du liquide.

Dans un milieu aqueux, si on ajoute une substance soluble dans le milieu, on observe une variation positive ou négative de la tension de surface de ce dernier. Un tensioactif engendre une diminution de la tension superficielle par l'effet d'un film monomoléculaire constitué entre les deux phases non miscibles par les molécules tensioactifs.

Dans le cas d'une interface eau/air, les molécules de surfactants s'accumulent à la surface de l'eau et entraînent un abaissement de la tension superficielle (**Figure 11.a**). Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, les molécules de surfactants s'organisent préférentiellement à la surface de l'eau (tête hydrophile au contact de l'eau et chaîne lipophile à l'extérieur) de façon à former une monocouche compacte (**Figure 11.b**). Puis après une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), l'interface eau/air est saturée en molécules tensioactifs qui s'arrangent pour adopter la conformation la plus stable en formant des micelles (**Figure 11.c**).

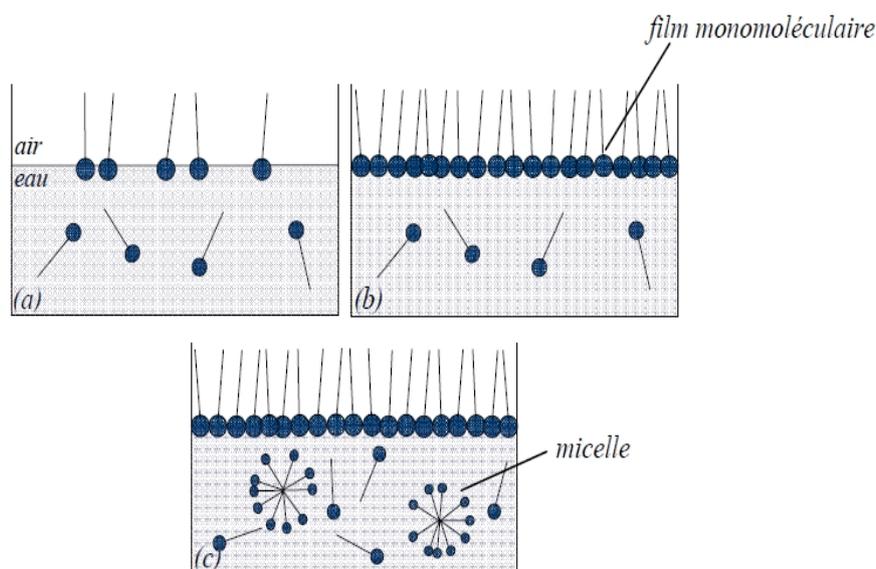


Figure 11. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (phénomène de micellisation)

V.4. Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse [13]. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. Ces différentes phases ont des propriétés rhéologiques et optiques différentes. Ainsi, dans les shampooings, les tensioactifs utilisés forment des micelles géantes qui s'enchevêtrent comme des polymères et permettent de viscosifier la solution [15].

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif; elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température[15].

On peut mentionner quelques règles générales [15]:

- Les CMC des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10^{-5} M/l) sont inférieurs aux CMC des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} M/l).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone).
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif (par exemple, dans le cas de tensioactifs polyéthoxylés, la CMC croît avec le nombre de motifs oxyéthylènes).
- La CMC des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.
- Beaucoup de formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs, qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques, est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas, la CMC du mélange est inférieure aux CMC des tensioactifs pris séparément.
- Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles (on parle alors de micelles gonflées) donc la capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles.

- Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important (100 à 1000 monomères par micelle) par rapport aux tensioactifs ioniques qui se situe entre 10 et 100.

V.5. Morphologie des agrégats de tensionactifs

L'existence de différence d'affinité de la partie hydrophile et la partie hydrophobe au sein d'une même molécule, est à l'origine de leurs propriétés d'auto-organisation dans l'eau. Ces dernières propriétés, peuvent conduire à des agrégats de tailles et de morphologies très différentes, ainsi que la capacité de s'adsorber aux interfaces, en induisant une diminution de la tension superficielle de l'eau ce qui leur a valu le nom de « tensio-actifs » [16].

D'un point de vue énergétique, les molécules d'un tensioactif en solution cherche à réduire son énergie libre. Dans une solution avec l'eau, les interactions entre les têtes polaires et le solvant induisent des diminutions d'énergie tandis que les interactions entre les parties hydrophobes et l'eau induisent une augmentation d'énergie donc la formation d'agrégats est une conséquence de la nécessité de réduire l'énergie. En effet, lors de la formation d'objets en solution les parties hydrophiles se solvatent au mieux et les parties hydrophobes forment une pseudophase organique. Cette ségrégation de phase permet de réduire les interactions eau-partie hydrophobe et favorise la solvatation des têtes. Une autre approche de la formation d'agrégats peut être faite, en prenant en compte les interactions attractives entre les parties hydrophobes (interactions de van der Waals et forces de Debye), et les interactions répulsives entre les têtes polaires. L'agrégation et la morphologie des objets obtenus sont le résultat de l'équilibre entre ces forces. L'énergie totale du système peut alors être décrite comme la somme des énergies d'interactions entre tensioactifs et entre les tensioactifs et le solvant [16]. Cette dernière composante joue un rôle majeur sur l'agrégation et est connue sous le nom d'effet hydrophobe. En effet, les interactions de van der Waals entre les chaînes alkyles ne sont pas seules à être mises en cause lors de l'agrégation. L'un des moteurs essentiels de l'agrégation équilibrée repose sur l'existence d'un effet solvophobe, qui favorise et oriente la formation des agrégats. Cependant cette réaction est réversible, ce qui confère un aspect dynamique aux agrégats. A ce titre, l'eau est un solvant privilégié pour la formation des agrégats de tensioactifs. Ce solvant, de cohésion exceptionnelle, conduit à des interactions couplées à un fort effet dit « hydrophobe ». Soulignons cependant que certains solvants structurés, protiques comme le formamide¹ ou aprotique comme la N-méthylsydnone², dont

la cohésion est aussi importante, permettent de redéfinir tous les processus d'autoorganisation de manière analogue aux systèmes aqueux [16].

D'un point de vue thermodynamique, l'agrégation est principalement le résultat de la modification de l'entropie du système, la variation d'enthalpie étant plutôt faible. En effet, afin de tendre vers un état thermodynamiquement stable, les parties hydrophobes des tensioactifs, lorsque leur concentration dans le milieu augmente, minimisent les interactions avec le solvant et donc forment une phase à part. Il en découle un gain en terme de degrés de liberté du système, qui verra son entropie augmenter, ce qui favorisera le déplacement de l'équilibre d'agrégation dans le sens de la formation d'objets [16].

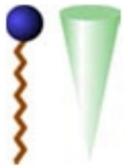
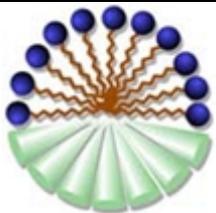
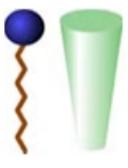
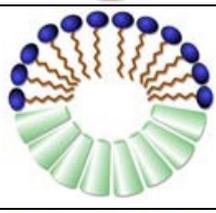
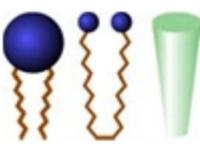
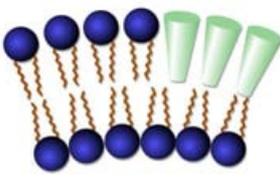
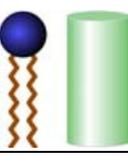
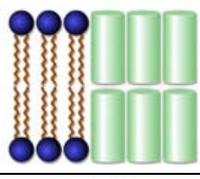
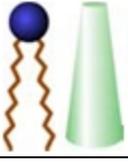
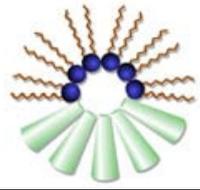
Bien qu'énergétiquement favorisée, la morphologie des agrégats découle également de la structure des tensioactifs. En effet, en 1976, Israelachvili et al. [16] ont relié l'approche énergétique de l'agrégation aux contraintes géométriques imposées par la structure des agrégats. Ces contraintes sont la conséquence directe des interactions qui peuvent s'établir entre les amphiphiles. Pour cela les auteurs ont défini un paramètre d'empilement p . Ce dernier est le rapport entre le volume de la tête (v) polaire du tensioactif et l'aire de cette dernière (a_0) multipliée par la longueur critique (l_c) de la chaîne hydrophobe (équation 1). Cette longueur représente la longueur maximale pour laquelle la chaîne alkyle peut être considérée comme fluide et non figée dans une structure cristalline [16].

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad (1)$$

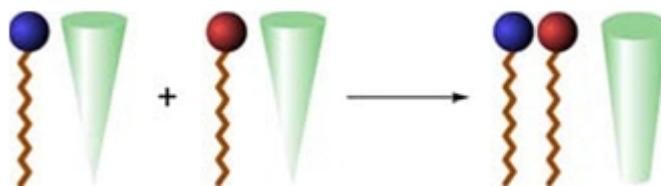
Grâce à ce paramètre d'empilement p , la structure des agrégats peut être déduite de la structure géométrique des tensioactifs (**Tableau 4**) [16]. Ainsi, la synthèse de tensioactifs peut être rationalisée en fonction des agrégats désirés, des micelles directes aux micelles inverses en passant par les systèmes vésiculaires et les phases lamellaires. De plus, le paramètre p dépend des composantes du milieu, telles que la force ionique, la nature des sels en présence, qui influent sur l'intensité des interactions attractives et répulsives entre les tensioactifs [16].

La littérature est riche d'exemples de systèmes micellaires, micelles allongées, vésicules, phases lamellaires. Ces agrégats de taille nanométrique ou subnanométrique ont fait l'objet de nombreuses études et sont encore à l'heure actuelle le sujet de nombreux travaux. La maîtrise du paramètre d'empilement est donc un moyen de contrôler les interactions entre tensioactifs [16].

Tableau 4. Morphologie des agrégats en fonction de la valeur du paramètre d'empilement des tensioactifs

Amphiphile	Paramètre $p = \frac{v}{a_0 l_c}$	Forme géométrique	Organisation	Phase
Tensioactif monocaténaire à large tête polaire	$p < 1/2$			Micelles directes
Tensioactif monocaténaire type non ionique	$p \approx 1/2$			Micelles globulaires Phase hexagonale I
Tensioactif bolaforme, ou bicaténaire à large tête polaire	$1/2 < p < 1$			Phase lamellaire flexible = vésicules
Tensioactif bicaténaire	$p \approx 1$			Phase cubique QII Phase lamellaire
Tensioactif bicaténaire à tête polaire petite	$p > 1$			Micelles inverses Phase hexagonale II

Dans cette optique, les systèmes cationiques sont un moyen simple de modifier le paramètre d'empilement (**Figure 12**) et de former de nouvelles morphologies d'agrégats, telles que des vésicules, des hélices, des tubules, des structures coniques ou des icosaèdres [16].

**Figure 12.** Evolution du paramètre d'empilement lors de la formation de tensioactifs cationiques

Ces organisations réversibles apparaissent généralement à des concentrations n'excédant pas 5% en masse de tensioactifs. A plus haute concentration en tensioactifs la formation de phases cristal liquide lyotropes est possible. Ces phases offrent également une richesse structurale très importante [16].

Les phases hexagonales, lamellaires ou bicontinues (cubiques) (**Figure 13**) peuvent se former en fonction de la composition de la concentration et de la température offrant ainsi une vaste diversité topologique.

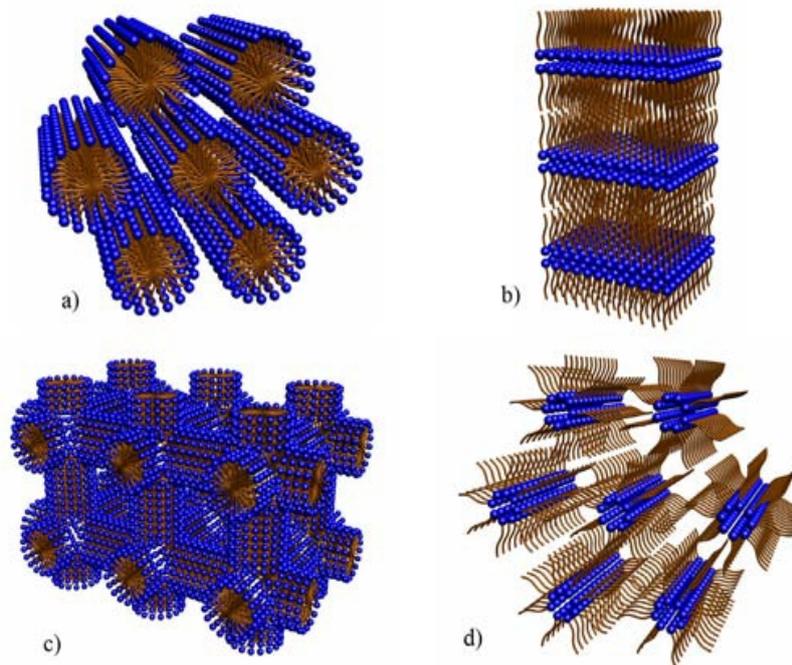


Figure 13. Phases cristal liquide (a : hexagonale ; b : lamellaire ; c : cubique ; d : hexagonale inverse).

Ces structures sont dynamiques et donc réversibles par dilution ou par modification des paramètres du milieu tels que la force ionique ou la température, ce qui constitue un frein à de nombreuses applications. Une fois leur formation achevée, il serait intéressant de les stabiliser afin d'empêcher leur destruction lors de la modification de certains paramètres du milieu [16].

V.6. Stabilisation des émulsions et des microémulsions

Les tensioactifs par leur caractère amphiphile prennent un positionnement préférentiel aux interfaces eau/air, et également eau/huile. Cette propriété permet de les employer pour

stabiliser des dispersions des solvants non-miscibles (les émulsions), comme eau dans l'huile ou huile dans l'eau.

V.6.1. Les émulsions

Pour la dispersion eau/huile, deux types d'émulsions sont à distinguer : les émulsions directes (huile dans eau) et les émulsions indirectes (eau dans huile). Le terme émulsion est caractéristique d'une dispersion stabilisée par la présence d'un agent amphiphile se plaçant à l'interface eau-huile [16]. Les émulsions directes et indirectes se distinguent par le rapport des phases eau-huile où la phase continue étant majoritaire (**Figure 14**).

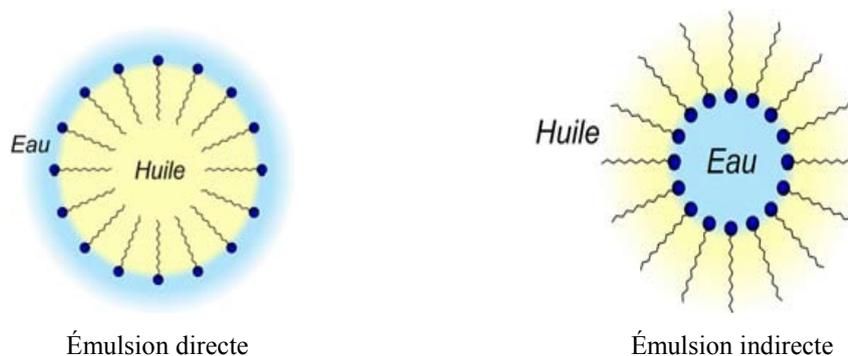


Figure 14. Représentation schématique d'une dispersion huile dans l'eau et eau dans l'huile, stabilisée par des tensioactifs

Contrairement aux mésophases présentées précédemment, les émulsions ne sont pas des systèmes thermodynamiquement stables, et leur formation nécessitent un apport d'énergie, généralement par le biais d'une action mécanique de cisaillement. Il en résulte un état métastable, qui va tendre inéluctablement vers la démixtion du système. De plus, la taille importante des gouttelettes ($\approx 1\mu\text{m}$) rend ce type de dispersion opaque [16]. En effet, le tensioactif va permettre la formation des gouttelettes en abaissant l'énergie interfaciale ce qui va, d'une part favoriser l'apparition d'une courbure et donc la formation de gouttelettes, et d'autre part, être à l'origine de la stabilisation soit par la voie électrostatique, soit par la voie dite stérique [16].

Dans le cas d'émulsions directes, à l'interface eau-huile on trouve les têtes polaires qui vont permettre (si le tensioactif sont chargé) de former une interface chargée qui rendra les interactions entre gouttelettes répulsives. Si le tensioactif est non ionique, le réseau hydraté des têtes polaires jouera le même rôle [16].

Il y a deux mécanismes qui sont à l'origine de la séparation des phases : la coalescence et le mûrissement d'Ostwald [16] :

- Le mûrissement d'Ostwald est dû à la différence de pression de Laplace entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte qui va conduire à la déstabilisation, soit par diffusion, soit par perméation d'une des deux phases [16].

- La coalescence est le résultat de la rupture du film de tensioactifs de deux gouttes et de la fusion de celle-ci.

Ces deux mécanismes conduisent à la séparation macroscopique des phases. Malgré ces contraintes de stabilité, les émulsions connaissent une large gamme d'applications dans de nombreux domaines, tels que les cosmétiques ou l'agroalimentaire [17]. Un autre domaine d'application est naturellement celui des peintures mais aussi celui de la préparation de latex, c'est-à-dire la dispersion stabilisée de particules de polymères de petites tailles ou la formation de capsules de polymères [18].

V.6.2. Les microémulsions

Les microémulsions sont un mélange quaternaire d'eau, d'huile, de tensioactif, et de cotensioactif et se forment, contrairement aux émulsions, sans apport extérieur d'énergie [17].

Les microémulsions sont stables dans le temps mais leur stabilité thermodynamique est contestée et sont transparentes en raison de la faible taille des gouttelettes dans les microémulsions (5-10 nm) [17].

V.7. Rapport hydrophile - lipophile (HLB)

Selon Griffin [19], le HLB, compris entre 1 et 20 permet de décrire la polarité des différentes molécules de tensioactifs. Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule: elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile (**Figure 15**).

Par conséquent une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu soluble alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces pour détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification. Il est nécessaire de préciser que le **HLB** est déterminée à une température donnée et qu'il peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent.[16]

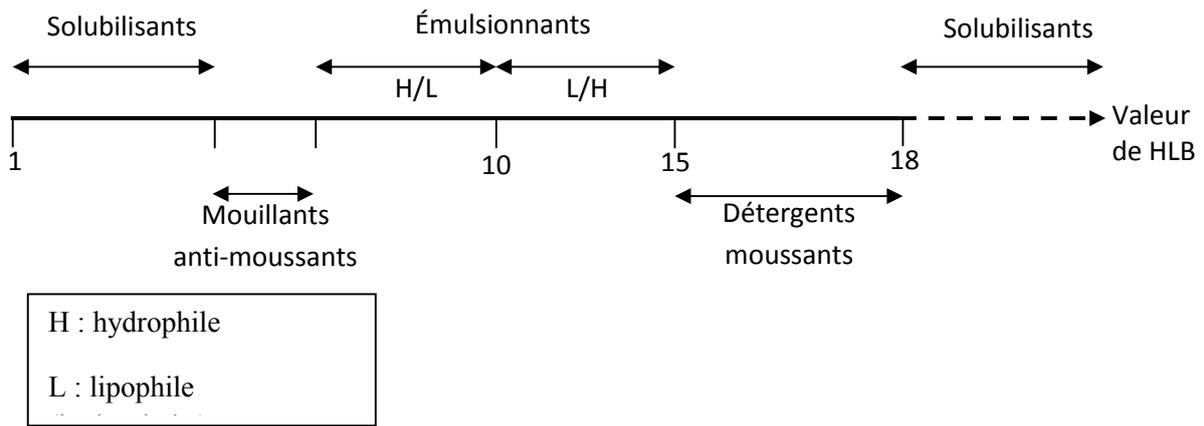


Figure 15. Classification des tensioactifs selon leur HLB.

V.8. Solubilité

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation. La façon la plus classique d'étudier la solubilité des surfactifs est basée sur l'analyse des diagrammes de phases [19].

V.8.1. Point de Krafft

Les tensioactifs ioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. A partir d'une certaine température, appelée "point de Krafft", la solubilité augmente beaucoup plus rapidement [20]. Ce phénomène correspond au début de la formation micellaire dans la solution.

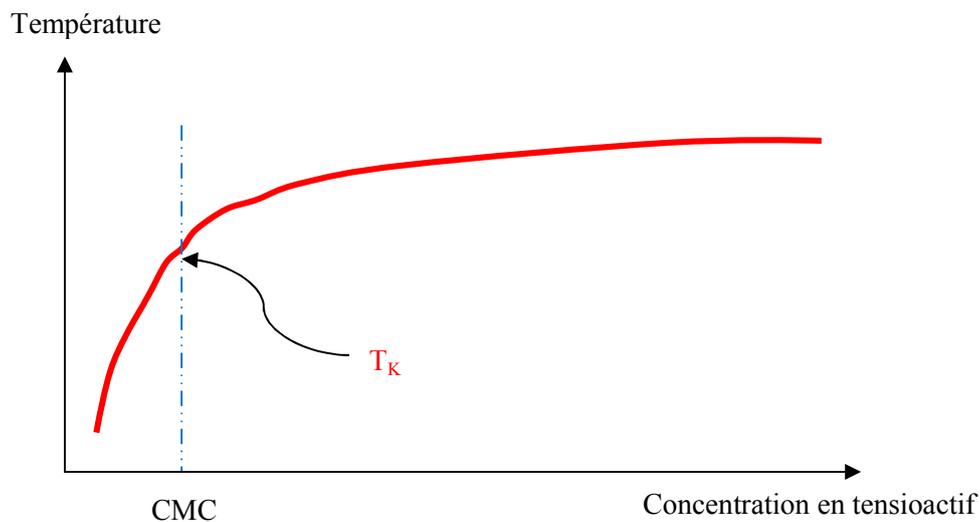


Figure 16. Diagramme de phase d'un tensioactif

V.8.2. Le point de trouble

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau [21-22]. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchaînement de la chaîne hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre : la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en général voisine de la CMC (**Figure 17**).

Il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes, tels que : les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques [19].

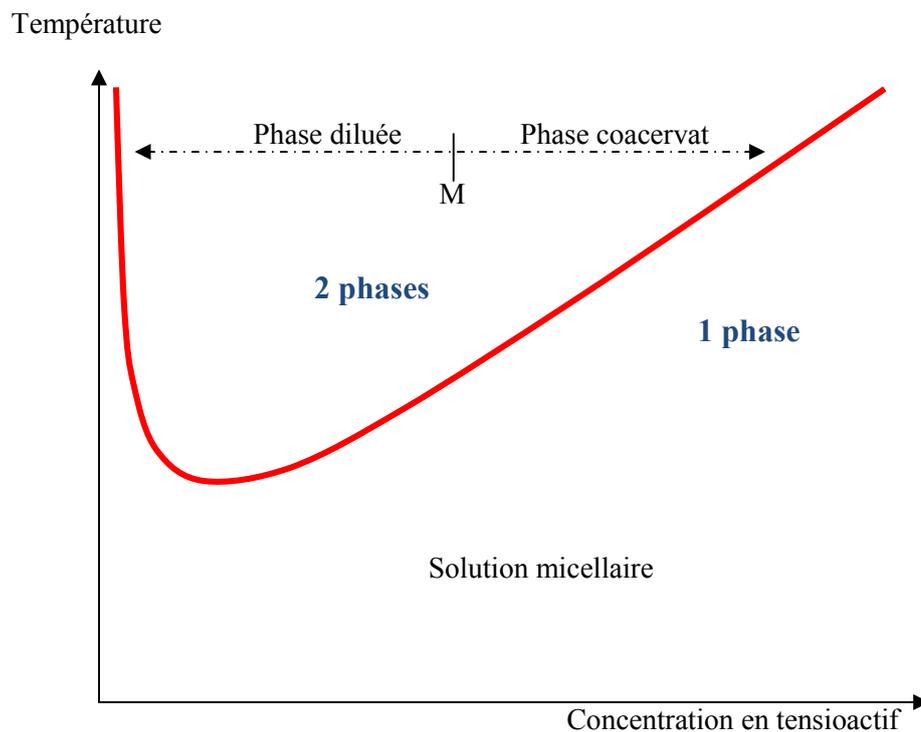


Figure 17. Diagramme de phase d'un système eau-tensioactif non ionique

VI. Domaines d'application des tensioactifs

Le volume mondial de production de tensioactifs était en 2001 de 11 millions de tonnes, dont 2,4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production mondiale annuelle, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonates et sulfates. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1% du marché mondial, loin derrière les anioniques. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle [24].

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels [24].

VI.1. Secteur de la détergence

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché [24].

VI.2. Secteur de la cosmétique

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavants tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant [24].

VI.3. Secteur industriel

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile. Le tableau 5 énumère de manière non exhaustive les secteurs visés et l'usage qu'il en est fait [24].

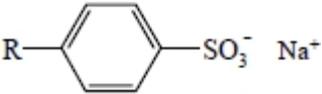
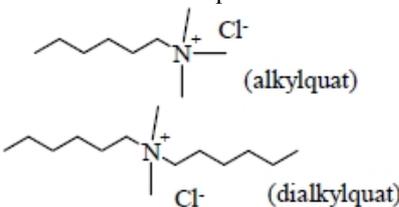
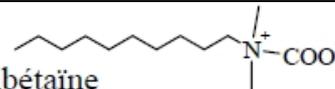
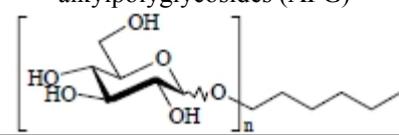
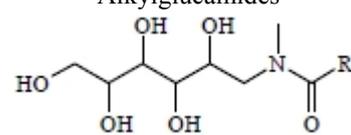
Tableau 5. Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel

Type d'activité	Mode d'utilisation des tensioactifs
Cuir	propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
Matières Plastiques	dispersion de PVC, caractère antistatique
Métallurgie	nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
Peintures	stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille
Textile	lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traitées
Phytosanitaire et Engrais	maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

VI.4. Les différentes applications selon le type de tensioactif

Le terme tensioactif se réfère à une propriété physicochimique du composé. Toutefois, suivant leurs applications, on retrouve ces molécules sous les qualificatifs de savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, antistatique, inhibiteur de corrosion. Le (Tableau 6) ci-après regroupe les 4 grandes familles de tensioactifs que l'on peut rencontrer, leur nature chimique ainsi que leurs principales applications industrielles : [24]

Tableau 6. Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications

Famille de tensioactifs	Principaux caractères	Utilisation
ANIONIQUE		
savons $R-COO^- Na^+$ alkylsulfate $R-O-SO_3^- Na^+$	- les plus courants - peu onéreux - n'irritent pas la peau - bonne biodégradabilité	Détergent
alkylbenzène sulfonate linéaire(LAS) 		agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
		agent émulsifiant, dispersant et détergent
CATIONIQUE		
ammonium quaternaire 	Clcharge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques)
ZWITTERIONIQUE		
alkylbétaine  alkylsulfobétaine dérivés d'acides aminés	peu agressifs pour les tissus vivants compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs	adoucissant pour textile et cheveux additif inhibiteur de corrosion
NON IONIQUE		
alcools éthoxylés $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ alkylphénols éthoxylés	peu biodégradables	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge) ($n > 10$ OE)
alkylpolyglycosides (APG) 	- très bas niveau de toxicité - pas sensible au pH	C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie C12-C16 : co-tensioactif en détergence soins corporels
Alkylglucamides 	- non irritant - bonne synergie avec les autres tensioactifs	formulation pour shampooing et gel douche
esters de glycérol esters d'hexitols		agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique

VII. Les forces à l'origine de la micellisation

A une concentration inférieure à la CMC, les molécules sont trop peu concentrées pour interagir et former des agrégats et sont donc dissoutes isolément. Lorsque la concentration est augmentée jusqu'au seuil d'agrégation, la formation de micelles sphérique se produit. Ces édifices sont constitués d'amphiphiles mettant leurs parties hydrophobes en contact étroit, avec leurs têtes hydrophiles tournées vers le solvant, formant ainsi des sphères dont le cœur hydrophobe est isolé de l'eau par la surface hydrophile. L'origine de ce comportement n'est pas encore complètement comprise, et plusieurs hypothèses se côtoient. [25]

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre associée à la micellisation ΔG_m^0 est toujours négative, ce qui indique que ce processus est spontané. L'entropie de micellisation ΔS_m^0 est toujours largement positive. L'enthalpie ΔH_m^0 peut être positive ou négative, mais sa contribution est toujours largement inférieure à celle de la contribution entropique $T\Delta S_m^0$. Ainsi, le processus d'agrégation des tensioactifs est d'abord de nature entropique. [26]

Tanford [25] a introduit l'idée qu'il existe deux forces opposées qui contrôlent l'agrégation: l'interaction chaînes hydrocarbonées/eau, favorable car elle tend à exclure la molécule amphiphile de l'eau, et l'interaction entre les têtes polaire qui s'oppose à l'agrégation.

VII.1. L'effet hydrophobe

Abordons tout d'abord la contribution de l'effet hydrophobe, terme utilisé pour décrire l'interaction mise en place entre les solutés non polaire et l'eau. La propension des molécules apolaires à s'associer dans le but de réduire le contact avec l'eau a tout d'abord été vue comme une attraction réciproque entre elles. Cependant, selon Tanford [25] cette attraction jouerait un rôle mineur dans l'effet hydrophobe, qui proviendrait principalement des forces attractives importantes entre les molécules d'eau arrangées de façon isotrope, et dont la structure serait détruite; ou distordue lors de l'introduction d'un soluté quelconque. Lorsque le soluté est ionique ou polaire, il peut créer des liaisons fortes avec les molécules d'eau qui compensent souvent largement la destruction du réseau natif du solvant, aussi de telles substances sont facilement solubilisées dans l'eau. Dans le cas de solutés apolaires en

revanche, une telle compensation n'existe pas, et leur dissolution dans l'eau n'est pas favorisée. Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau sont si fortes qu'elles doivent être maintenues sous une forme distordue au voisinage des molécules apolaires, ce qui se traduit par une perte entropique importante lors de ce processus de dissolution induisant une augmentation de l'énergie libre du système [26].

Quand un amphiphile est dissous dans l'eau, le groupe hydrophobe détruit la structure de l'eau, provoquant une distorsion dans l'arrangement moléculaire aqueux par une structuration régulière des molécules d'eau autour des chaînes. A faible concentration, les molécules amphiphiles se concentrent aux interfaces de manière à exclure les parties hydrophobes de l'eau, ce qui minimise l'énergie libre du système. Ensuite, si la solubilité des tensioactifs est suffisamment élevée pour le permettre, la distorsion de la structure aqueuse peut aussi être diminuée par l'agrégation des tensioactifs sous forme de micelles, les parties hydrophobes étant alors isolées du solvant. Ce processus se traduit par une libération des molécules d'eau préalablement utilisées pour former la cage de solvation des chaînes hydrophobes : le désordre ainsi créé se traduit par une augmentation de l'entropie du système qui va de pair avec une diminution de l'énergie libre. Ainsi, le gain entropique ΔS_m^0 observé lors de la formation de micelles a pour principale origine l'effet hydrophobe qui défavorise l'état monomérique des tensioactifs [26].

Les chaînes hydrocarbonées qui se trouvent à l'intérieur de la micelle ainsi formée sont désordonnées, de sorte que le cœur hydrophobe est vu comme une petite poche de liquide hydrocarboné. Une micelle est traditionnellement représentée avec des chaînes hydrophobes dépliées et dirigées vers le centre de la micelle (**Figure 18.a**), bien que l'anisotropie ainsi suggérée ne corresponde pas au désordre réel qui règne à l'intérieur d'une micelle (**Figure 18.b**) [26].

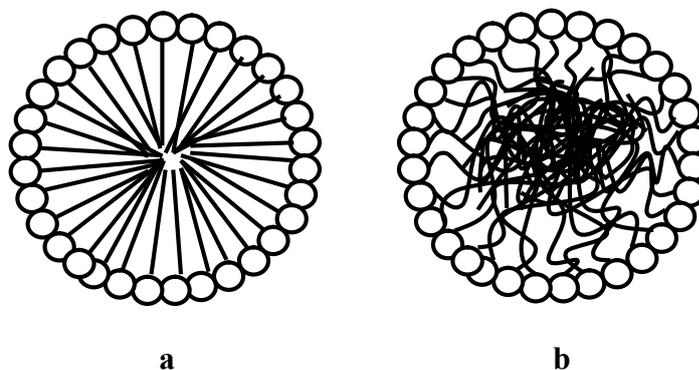


Figure 18. Représentations schématiques d'une micelle sphérique
a) schéma traditionnel. b) schéma plus réaliste.

Tanford [25] a comparé les valeurs des énergies libres de transfert de trois alcanes aliphatiques de l'eau vers leur pur état liquide, à celles des énergies libres de transfert de l'eau vers des micelles de SDS (**Tableau 7**). On observe un écart de 15% environ entre les énergies libres, le transfert vers le cœur micellaire étant légèrement moins favorable. L'analyse des valeurs montre que dans les deux cas, le transfert du soluté apolaire de l'eau vers le milieu hydrocarboné est gouverné par l'entropie. Le transfert vers les micelles est moins favorable entropiquement, et c'est la principale cause de l'écart de 15% observé entre les énergies libres. Cette différence entropique reflète la contrainte conformationnelle induite par la nécessité pour les têtes polaires d'être au contact de l'eau, les solutés hydrocarbonés se trouvant un peu moins libres dans le cœur de la micelle. Cependant, le faible écart observé entre les 2 milieux permet de considérer que la poche hydrocarbonée micellaire est un milieu sans doute très proche du liquide hydrocarboné pur [26].

Tableau 7. Données thermodynamiques de transfert de quelques alcanes de l'eau vers la phase liquide correspondante et vers le cœur hydrocarboné d'une micelle de SDS

Les valeurs présentées sont basées sur des extrapolations pour l'état liquide des alcanes utilisés

	Transfert de la phase aqueuse vers la phase liquide hydrocarbonée correspondante			Transfert de la phase aqueuse vers le cœur hydrocarboné d'une micelle de SDS		
	ΔG_{w-hc} (cal. mol ⁻¹)	ΔH_{w-hc} (cal. mol ⁻¹)	ΔS_{w-hc} (cal. deg ⁻¹ . mol ⁻¹)	ΔG_{w-mic} (cal. mol ⁻¹)	ΔH_{w-mic} (cal. mol ⁻¹)	ΔS_{w-mic} (cal. deg ⁻¹ . mol ⁻¹)
Ethane	-3900	2500	21	-3450	2000	18.5
Propane	-4900	1700	22	-4230	1000	17.5
butane	-5900	800	23	-5130	0	17.2
Pentane	-	-	-	-5720	-1100	15.6

VII.2. L'interaction répulsive entre les têtes polaires

Le principal moteur de la formation de micelles est l'effet hydrophobe, qui est également le responsable de l'adsorption aux interfaces. Les plus petites micelles formées sont composées de quelques dizaines de molécules de tensioactif. Leur formation est nécessairement le résultat de deux forces opposées, l'effet hydrophobe dont nous venons de

parler devant être contrebalancé par un facteur qui s'oppose à la croissance d'agrégats de grande taille [25].

La molécule amphiphile ionique transférée de la solution à la micelle sera soumise à une répulsion électrostatique due à la proximité de ses voisines de même charge électrique. Cette contribution augmente l'énergie libre de l'état micellaire, et défavorise la micellisation. La nature de la tête polaire, sa taille et sa valence sont des paramètres qui influenceront le processus. De même, les caractéristiques du contre-ion et son affinité pour la surface micellaire chargée seront déterminants. Si la répulsion entre les têtes polaires est faible, la formation de micelles aura lieu, tandis que si elle est forte comparée à l'effet hydrophobe, l'amphiphile restera sous forme monomérique, ou composera des petits agrégats comme des dimères. L'auto-assemblage de tensioactifs met donc en jeu l'habituelle balance entre les interactions hydrophobes et hydrophiles, et dans le cas des amphiphiles ioniques, l'interaction électrostatique est également un élément essentiel [25].

VIII. Effet de la température sur la CMC

Dans certaines applications de tensioactifs, de la température et la pression peut atteindre des valeurs relativement élevées. Par exemple, dans l'une des méthodes proposées pour la récupération assistée du pétrole, des solutions de tensioactifs sont injectées dans les formations souterraines où la température peut être de 120°C et la pression de 350 bars. Il est important de comprendre le comportement de la solution de tensioactif dans ces conditions réalistes. Pour les effets de la température, la situation en quelque sorte, est l'inverse des effets des électrolytiques ; le comportement pour les tensioactifs non-ionique est simple alors que pour les tensioactifs ioniques est plus complexe, généralement la CMC passe par un minimum en fonction de la température et elle peut être réduite à une seule courbe parabolique symétrique (**Figure 19**) [27].

- La CMC est donnée par la relation suivante:

$$\frac{CMC(T)}{CMC^* - 1} = \left| 1 - T/T^* \right|^y \quad (2)$$

La CMC* est la minimum CMC qui se produit par la température T* mais ce minimum a une signification thermodynamique et y est un exposant égal à 1,74 [27].

La variation d'énergie libre standard de micelles peut être écrite :

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(\text{CMC}) \quad (3)$$

Donc le minimale de CMC représente un minimum de l'énergie libre de micelles. L'équation de Gibbs-Duhem pour l'enthalpie de formation de micelles peut être écrite :

$$\Delta H_m^0 = \left[\frac{\delta(\frac{\Delta G}{T})}{\delta(\frac{1}{T})} \right]_p \quad (4)$$

Pour un minimum dans ΔG_m^0 doit se produire à la température pour laquelle $\Delta H_m^0 = 0$ [27].

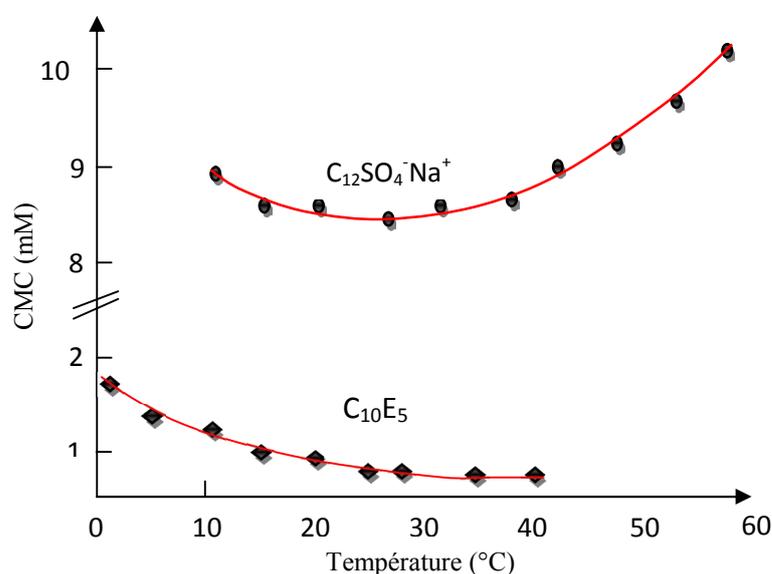


Figure 19. La variation de la CMC du dodécylsulfate de sodium (en haut) et penta (éthylène glycol) éther monododécylviue en fonction de la température.

IX. Thermodynamique de la formation de micelles

Il ya eu quelques tentatives pour produire un traitement thermodynamique approfondie du processus de formation de micelles. Le problème réside dans le fait qu'il n'est pas du tout facile d'être précis sur la description des espèces agrégées. Historiquement, ce n'est pas par hasard que les traitements les plus complets sont venus des laboratoires des deux principaux fabricants de détergents en Grande-Bretagne. Hall et Pethica (1967) proviennent d'une théorie générale de l'agrégation micellaire pour un seul composant et micelles mixtes en utilisant la thermodynamique des petits systèmes développés par Hill (1963, 1964). Peu de temps après,

Corkill et al. (1969) ont produit un traitement légèrement différent avec davantage l'accent sur les multiples aspects de l'équilibre du processus. Les lecteurs intéressés par la thermodynamique de la formation de micelles dans ce degré de détail sont désignés à une étude plus récente (Hail, 1987) [27].

IX.1. La théorie de la thermodynamique simple

Pour commencer, l'équation de Corkill et al. (1969), qui est dérivé de la théorie de l'équilibre multiple, porte sur une quantité qui peut être déterminée expérimentalement [27]:

$$\langle \Delta \Phi_2^0 \rangle = RT [\ln x_2 - \{ \ln(x_c - x_2) \} / \langle n \rangle] \quad (5)$$

Où $\langle \Delta \Phi_2^0 \rangle$ est la variation d'énergie libre pour l'agrégation par mole de monomère référé à un état standard mixte. En effet, l'état standard mixte correspond à un mélange de l'espèce micellaire individuelle dans leurs états standard respectifs. x_2 est la fraction molaire du monomère tensioactif, x_1 étant la fraction molaire de solvant, x_c est la fraction molaire colligative mesurée expérimentalement. Le nombre d'agrégation moyen $\langle n \rangle$ peut être déterminé à partir des mesures colligatives, comme l'osmométrie de pression de vapeur, en utilisant la relation:

$$\langle n \rangle = (x_i - x_2) / (x_c - x_2) \quad (6)$$

où x_i est la fraction molaire total de tensioactif.

Si les données colligatives sont disponibles, par exemple à partir d'osmométrie de pression de vapeur, ou l'abaissement du point de congélation, alors x_2 peut être déterminée directement à partir de la dépendance de x_c sur x_i . Les équations (5) et (6) peuvent ensuite être utilisées pour calculer $\langle n \rangle$ et $\langle \Delta \Phi_2^0 \rangle$ en fonction de la concentration. Cette procédure facilite la comparaison avec les données thermodynamiques pour les tensioactifs avec des chaînes hydrophobes plus simple. [27]

L'enthalpie de micellisation par mole de monomère d'un agent tensio-actif non ionique est liée à la dépendance en température de la CMC par [27]:

$$\Delta H_m = RT^2 \left[\left\{ \frac{\delta \ln x_2}{\delta T} \right\}_p - \frac{1}{\langle n \rangle} \left\{ \frac{\delta \ln(x_c - x_2)}{\delta T} \right\}_p \right] \quad (7)$$

On constate en pratique que pour les tensioactifs avec des chaînes alkyles de C₈ ou plus, le nombre d'agrégation moyen $\langle n \rangle$ devient bientôt suffisamment grand pour que les seconds termes dans les équations (5) et (7) peuvent être négligés. Dans ce cas, l'énergie libre de formation de micelles devient simplement [27]:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln CMC \quad (8)$$

Où la CMC est exprimée en unités de fraction molaire. Cette situation est généralement décrite comme le modèle de séparation de phase de formation de micelles. Le numéro de l'agrégation des micelles est considéré comme étant suffisamment grand pour que les micelles peuvent être traitées en tant que phase séparée. Lorsque tel est le cas, le potentiel chimique dans la micelle est le potentiel chimique standard depuis la fraction molaire dans la phase séparée est égal à 1. Ces agrégats sont en équilibre avec le monomère en solution à une fraction molaire égale à la CMC de telle sorte que [27]:

$$\Delta G_m^0 = \mu_M^0 - \mu_m^0 = RT \ln CMC \quad (9)$$

Des arguments similaires permettent l'enthalpie de micellisation doit être calculée à partir de l'équation simple [27]:

$$\Delta H_m = -RT^2 \left[\delta \ln CMC / \delta T \right]_p \quad (10)$$

Une méthode alternative pour ΔH_m est de mesurer la chaleur de formation de micelles directement par calorimétrie sensible (Clint Walker et 1975, Partyka et al, 1986) mais la méthode devient de plus en plus imprécis que les CMC diminue. L'entropie standard de la micellisation peut être calculée en utilisant [27] :

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m - T\Delta S_m^0. \quad (11)$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Caroline RONDEL, Thèse de doctorat, L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, France ; (2009).
- [2] Prat, J., Giraud, A. Organisation for economic co-operation and development; (1964).
- [3] Leclerc, E. Eyrolles, Paris ; (1977).
- [4] MAMERI YAZID MEMOIRE, Mémoire de magister, L'UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, ALGERE ; (2010).
- [5] Mme GUETTAF Naima, Mémoire de magister, L'UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES, ALGERE. (2011)
- [6] Raquel ANTÓN-SALAGER ; Thèse de doctorat, L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR, France ; (1992).
- [7] Winsor P., *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth; (1954).
- [8] Graciaa A., Lachaise J., Marion G., Bourrel M., Rico I., et Lattes A. Det, 26, 384; (1989).
- [9] Shubert K., Strey R., et Kahlwert M., 3PHEX : A new surfactant purification; (1991).
- [10] TANDFORD, C. Wiley, New York; (1980).
- [11] EVANS, D.F.; WENNERSTROM, H. Willey-VCH, New York; (1999).
- [12] PATIST, A.; OH, S.G.; LEUNG, R.; SHAH, D.O. Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. 176, 3-16; (2001).
- [13] Chantal LARPENT. © Techniques de l'Ingénieur Doc. K 342; (1995).
- [14] ROSEN, M.J.; DAHANAYAKE, M. AOCS Press, Champaign; (2000).
- [15] HOLMOBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. John Wiley et Sons Ltd; (2003).
- [16] ROMAIN BORDES, Thèse de doctorat, L'UNIVERSITE DE TOULOUSE, France ; (2007).
- [17] Novales, B.; Ropers, M. H.; Douliez, J. P. *Colloids Surf., A*, 269, 80-86 ; (2005).
- [18] Ganachaud, F.; Katz, J. L. *ChemPhysChem*, 6, 209-216 ; (2005).
- [19] ANDO H., IHII M., KAYANO M., WATANABE S. Drug Dev. Ind. Pharm. 21, 19, 2227- 2237; (1995).
- [20] ARMSTRONG N.A, HAINES-NUTT RF. J. Pharm. Pharmacology, 24, 135-136; (1972).
- [21] CORTI, M.; MINERO, C.; DEGIOGIO, V. J. Phys. Chem.88, 309-317; (1984).
- [22] QUINA, F.H.; HINZE, W.L. Eng. Chem. Res. 38, 4150- 4168; (1999).

[23] Krister Holmberg, Bo Jonsson, Bengt Kronberg and Bjorn Lindman, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49883-1; (2002).

[24] Virginie NETO, Thèse de doctorat, L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES, France; (2007).

[25] Tanford C. The Hydrophobic effect, Wiley, New York; (1980).

[26] Sabine MANET, Thèse de doctorat, L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1, France ; (2007).

[27] John H. Clint, BSc, PhD. livre. Surfactant Aggregation ; ISBN : 978-94-010-5008-1; (1992).

Chapitre II

Technique de caractérisation

I. Introduction

La conductimétrie est une méthode simple, rapide et précise pour déterminer la concentration micellaire critique, CMC, des tensioactifs ioniques, en présence ou en absence de polymère [1]. Elle permet aussi la détermination du degré d'ionisation des micelles ou des agrégats de tensioactif liés au polymère [2].

II. Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques

La conductivité σ est définie à partir de la conductance S d'une solution électrolytique comme suit [3]:

$$S = \frac{1}{R} = \sigma \frac{A}{d} \quad (1)$$

La conductance S s'exprime en Siemens (S) et elle est l'inverse de la résistance R de la solution (en Ohm, Ω). A est l'aire microscopique de chaque électrode (en cm^2) et d est la distance (en cm) entre les deux électrodes. La grandeur $\frac{d}{A}$ est appelée « constante de cellule », et elle est fréquemment de 1cm^{-1} , ce qui permet alors d'identifier la conductivité et la conductance. Lorsque l'électrolyte dissous est un électrolyte fort, c'est-à-dire complètement dissocié, la solution a une conductivité qui varie linéairement avec la concentration ionique. On peut décrire la conductivité comme la somme de toutes les contributions des ions i présents [3]:

$$\sigma = F \sum_i |z_i| u_i C_i \quad (2)$$

Où z_i est la valence, u_i est la mobilité et C_i la concentration (en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) de chaque espèce ionique qui est mobile et peut supporter le courant. F est la constante de Faraday (en $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La mobilité d'un ion est une grandeur spécifique qui dépend de plusieurs paramètres :

$$u_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i} \quad (3)$$

Où R_i est son rayon solvaté, η est la viscosité du solvant et e la charge élémentaire [3].

L'équation (3) montre que la mobilité des ions diminue lorsque leur rayon ionique hydraté augmente. L'équation (2) montre en outre qu'il est le seul paramètre ionique spécifique qui influence la conductivité des ions monovalents.

La conductivité étant dépendante de la concentration il a été utile d'introduire la conductivité molaire Λ afin de comparer directement les espèces. Elle se définit comme le rapport entre la conductivité d'une solution et sa concentration C [3]:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C} \quad (4)$$

On obtient ainsi une relation simple entre la conductivité σ et la concentration C [3]:

$$\sigma(C) = \Lambda C \quad (5)$$

Cependant, la conductivité molaire Λ n'est pas constante sur une gamme de concentration. La formation de pair d'ions dans le cas des électrolytes faibles provoque une diminution de la conductivité molaire Λ lorsque la concentration s'accroît. La valeur de la conductivité molaire quelle que soit la concentration est donnée par loi Kohlrausch [3]:

$$\Lambda(C) = \Lambda^\circ - K\sqrt{C} \quad (6)$$

Où Λ° est la conductivité molaire à dilution infinie et K est un coefficient qui dépend de l'électrolyte.

Les valeurs de la conductivité molaire à dilution infinie ont été trouvées pour de nombreux sels, et leur analyse a montré qu'on pouvait l'exprimer comme la somme des contributions des ions présents. Ce phénomène est connu comme la loi de Kohlrausch sur la migration indépendante des ions [3]:

$$\Lambda^\circ = \nu_x \lambda_x^0 + \nu_y \lambda_y^0 \quad (7)$$

ν_x et ν_y sont les coefficients stœchiométriques pour le cation et l'anion dans le sel. λ_x° et λ_y° sont les conductivités ioniques molaires à dilution infinie. Elles ont été déterminées pour un grand nombre d'ions mono et polyatomiques, à 25°C, et évoluent avec la température selon un coefficient de 0,02 deg⁻¹[3]:

$$\lambda_{i,T}^0 = \lambda_{i,25^\circ\text{C}}^0 [1 + 0,02(T - 25^\circ\text{C})] \quad (8)$$

L'équation (5) reliant la conductivité à la conductivité molaire peut aussi être exprimée en fonction des conductivités molaire ioniques λ_i de chaque ion i en présence [3]:

$$\sigma = \lambda_x c_x + \lambda_y c_y \quad (9)$$

Les processus de micellisation pouvant dans la plupart des cas être comme se produisant en milieu dilué, on pourra alors identifier λ_i et λ_i^0 . On obtient la relation générale suivante [3]:

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 c_i \quad (10)$$

Où i représente chaque espèce ionique en solution.

III. La méthode conductimétrique d'étude de la micellisation

On a vu au paragraphe précédent que la conductivité d'une solution évolue en fonction des concentrations de chaque espèce ionique en solution. Ainsi, lors de la formation des micelles, les concentrations du tensioactif ionique et de son contre-ion sont modifiées, ce qui se répercute sur la conductivité de la solution. Nous présenterons tout d'abord la méthode conductimétrique de détermination de la CMC, et les modèles utilisés pour estimer le degré d'ionisation des micelles à la CMC. Nous avons évoqué la possibilité pour les tensioactifs de former des agrégats prémicellaires ou des paires d'ions avant la CMC. Ces phénomènes ont des conséquences différentes sur la courbe de la conductivité avant la CMC [3].

III.1. Les modèles décrivant la micellisation

Les deux modèles principaux qui ont été introduits pour décrire la micellisation : le modèle de la pseudophase et le modèle de la loi d'action de masse.

Dans le modèle de la pseudophase, les micelles sont décrites comme une phase organique dispersée dans l'eau, similaire à une émulsion « huile dans l'eau ». Par conséquent, lorsque la concentration en amphiphile excède la CMC, une phase micellaire apparaît dont les

propriétés sont uniformes et sont typiques de la molécule. La CMC est alors vue comme une concentration de saturation au-delà de laquelle chaque nouvelle molécule tensioactive introduite viendra grossir les micelles tandis que la concentration de l'amphiphile en solution restera grossièrement constante. Si on désigne par C la concentration totale en mol.l^{-1} de tensioactif, on peut écrire les concentrations ioniques de molécules tensioactives et de contre-ions avant la CMC [3]:

$$\begin{aligned} [A_j^{iz_s}] &= C \\ [X^{z_c}] &= \Omega C \end{aligned} \quad (11)$$

Avec $[A_j^{iz_s}]$ est la concentration du tensioactif ionique, $[X^{z_c}]$ la concentration du contre-ion et Ω est le rapport $\left| \frac{iz_s}{z_c} \right|$ de nombre de charges du tensioactif et la valence du contre-ion.

Après la CMC, l'approximation du modèle de la pseudophase implique que la concentration en tensioactif reste constante et égale à la CMC [3]:

$$[A_j^{iz_s}] = CMC \quad (12)$$

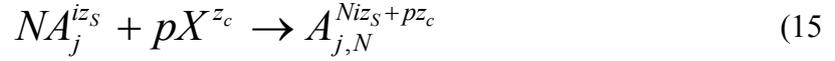
Chaque tensioactif introduit au-delà de la CMC vient grossir la pseudophase micellaire dispersée dans l'eau, et la concentration des micelles en mol.l^{-1} dépend du nombre d'agrégation N à la CMC [3]:

$$[A_{j,N}^{Niz_s + pz_c}] = \frac{C - CMC}{N} \quad (13)$$

Enfin, la concentration des contre-ions fait intervenir le degré d'ionisation des micelles [3]:

$$\begin{aligned} [X^{z_c}] &= \Omega [CMC + (C - CMC)\alpha] \\ [X^{z_c}] &= \Omega [\alpha C + (1 - \alpha)CMC] \end{aligned} \quad (14)$$

Dans le modèle de la loi d'action de masse, la micelle est vue comme un complexe réversible de monomères qui s'agrègent, et le processus de la micellisation est traité comme une réaction [3]:



Cette réaction, valide autour de la CMC, est accompagnée d'une constante d'équilibre K [3]:

$$K = \frac{[A_{j,N}^{Niz_S+pz_c}]}{[A_j^{iz_S}]^N [X^{z_c}]^p} \quad (16)$$

En outre, on peut utiliser l'avancement de la réaction par unité de volume, ξ_c , qui s'exprime en mol.l^{-1} . ξ_c est la concentration de tensioactifs impliqués dans les micelles en mol.l^{-1} . On peut exprimer la concentration des amphiphiles libres en fonction de ξ_c et de la concentration totale C [3]:

$$[A_j^{iz_S}] = C - \xi_c \quad (17)$$

De même, la concentration des micelles s'écrit [3]:

$$[A_{j,N}^{Niz_S+pz_c}] = \frac{\xi_c}{N} \quad (18)$$

Enfin, la concentration des contre-ions libres s'exprime en fonction du degré d'ionisation α et de l'avancement de la réaction ξ_c [3]:

$$[X^{z_c}] = \Omega [C - (1 - \alpha)\xi_c] \quad (19)$$

Les deux modèles présentés ci-dessus n'ont pas les mêmes domaines de validité. Lorsqu'on observe la variation d'une grandeur quelconque avec la concentration en tensioactif d'une solution aqueuse, la formation d'agrégats à la CMC se traduit par une transition marquée si le nombre d'agrégation est grand. Dans ce cas, la taille des micelles formées est suffisamment importante pour qu'elles puissent être considérées comme une seconde phase apparaissant dans l'eau. Le modèle de la pseudo-phase qui postule que toutes les molécules tensioactives ajoutées au-delà de la CMC viennent grossir les micelles, et

idéalement que le nombre d'agrégation est infini, est adapté aux systèmes micellaires à grand nombre d'agrégation. En revanche, lorsque le nombre d'agrégation est petit, les transitions observées sont peu marquées et les micelles doivent plutôt être vues comme des agrégats de tensioactifs mieux décrits par la loi d'action de masse. Dans ce cadre, les molécules amphiphiles ajoutées au-delà de la CMC ne vont pas toutes dans les micelles, mais sont en équilibre avec elles [3].

III.2. Détermination de la CMC et du degré d'ionisation

La **Figure 1** illustre la micellisation et son impact sur la conductivité de la solution de tensioactif. En-dessous de la CMC et en l'absence d'agrégation prémicellaire ou de formation de paires d'ions, la conductivité évolue linéairement en fonction de la concentration du tensioactif. A la CMC, la diminution de la mobilité des amphiphiles agrégés dans les micelles ainsi que le confinement des contre-ions provoque une rupture de pente. La micelle étant chargée, elle est une espèce ionique conductrice possédant une conductivité ionique molaire λ_M . Les pentes des deux droites avant et après la CMC sont notées S_1 et S_2 respectivement.

La CMC est fréquemment déterminée comme étant la concentration à l'intersection des deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales de $\sigma_{C < CMC}$ et $\sigma_{C > CMC}$.

Si on se place dans le cadre du modèle de la pseudophase, on peut utiliser les équations (11), (12), (13) et (14) pour exprimer la conductivité de la solution avant et après la CMC. Pour plus de commodité, on note C_A la concentration du tensioactif ionique $[A_j^{z_s}]$, C_X la concentration du contre-ion $[X^{z_c}]$ et C_M la concentration des micelles $[A_{j,N}^{Nz_s + pz_c}]$, tandis que C représente la concentration totale en mol.l⁻¹ de molécules tensioactive [3].

Avant la CMC, la conductivité $\sigma_{C < CMC}$ est la somme des conductivités partielles du tensioactif ionique et de son contre-ion [3]:

$$\sigma = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X \quad (20)$$

Si on insère (11) dans (20), on obtient l'expression suivante [3]:

$$\sigma_{C < CMC} = (\lambda_A + \Omega \lambda_X) C \quad (21)$$

$$S_1 = \lambda_A + \Omega\lambda_X$$

Après la CMC, $\sigma_{C>CMC}$ comprend un terme supplémentaire correspondant à la contribution des micelles [3]:

$$\sigma = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X + \lambda_M c_M \quad (22)$$

$\sigma_{C>CMC}$ s'exprime en insérant les équations (12), (13) et (14) dans (22) [3]:

$$\sigma_{C>CMC} = \lambda_A CMC + \lambda_X \Omega [\alpha C + (1 + \alpha) CMC] + \lambda_M \left(\frac{C - CMC}{N} \right) \quad (23)$$

L'expression de la conductivité ionique molaire d'une micelle λ_M diffère selon les modèles. Zana [3], suivi de nombreux auteurs par la suite, a fait l'approximation qu'un tensioactif dans la micelle dont la charge n'est pas neutralisée par un contre-ion contribue à la conductivité de la solution dans les mêmes proportions que s'il est libre [3]:

$$\lambda_M = N\alpha\lambda_A \quad (24)$$

Si on insère l'équation (24) dans (23), on obtient les expressions suivantes pour $\sigma_{C<CMC}$ [3]:

$$\begin{aligned} \sigma_{C<CMC} &= (1 - \alpha)(\lambda_A + \Omega\lambda_X)CMC + \alpha(\lambda_A + \Omega\lambda_X)C \\ S_2 &= \alpha(\lambda_A + \Omega\lambda_X) \end{aligned} \quad (25)$$

Si on compare les équations (21) et (25), on constate que le degré d'ionisation peut alors être obtenu en faisant rapport des pentes avant et après la CMC :

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad (26)$$

L'expression (26) a été très largement utilisée pour déduire le degré d'ionisation des mesures conductimétriques. Cependant, l'approximation (24) sous-estime la contribution des micelles dans la conductivité totale, et cela conduit à des valeurs surestimées pour le degré d'ionisation. De plus, cette erreur augmente avec la valeur de α [4].

Evans [5] a proposé dans les années cinquante une estimation de la conductivité ionique micellaire qui donne de meilleurs résultats pour le calcul des degrés d'ionisation [6] :

$$\lambda_M = N^{\frac{5}{3}} \alpha^2 \lambda_A \quad (27)$$

L'expression théorique de la conductivité au-delà de la CMC selon le modèle d'Evans peut être obtenue en insérant (27) dans l'équation (25), et en utilisant l'expression de S_1 (équation (21) pour simplifier. Ainsi, la conductivité après la CMC s'exprime en fonction de la CMC, de N , de α , de la pente S_1 avant la CMC et de la conductivité ionique molaire du contre-ion λ_X [3]:

$$\sigma_{C>CMC} = \left(S_1 \left(1 - N^{\frac{2}{3}} \alpha^2 \right) + \lambda_X \Omega \alpha \left(\alpha N^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right) CMC + \left(\alpha^2 N^{\frac{2}{3}} (S_1 - \Omega \lambda_X) + \alpha \Omega \lambda_X \right) C \quad (28)$$

Lorsque le nombre d'agrégation N à la CMC a été déterminé par une autre méthode et que la conductivité ionique molaire du contre-ion λ_X est connue, les pentes S_1 et S_2 permettent de déterminer le degré d'ionisation [3]:

$$S_2 = \alpha^2 N^{\frac{2}{3}} (S_1 - \Omega \lambda_X) + \alpha \Omega \lambda_X \quad (29)$$

Ainsi, le nombre d'agrégation et le degré d'ionisation sont généralement déterminés par deux méthodes différentes. Cependant, des méthodes d'analyse des données conductimétriques plus sophistiquées ont vu le jour afin de déterminer simultanément ces deux paramètres. Des méthodes d'analyse des données conductimétriques basées sur le modèle de la pseudophase ont été créées, mais la validité de ce modèle pour les micelles de faible nombre d'agrégation est contestable, aussi des méthodes basées sur la loi d'action de masse sont utilisées (voir par exemple la référence [7]). On peut remarquer en particulier celle de Shanks et Franses [8], qui permet de déterminer la CMC, α et N par la régression non-linéaire des résultats conductimétriques expérimentaux selon une fonction établie reliant la conductivité à la concentration. Ce modèle prend en compte l'effet de la force ionique sur la micellisation, et nécessite un traitement mathématique assez complexe et un paramétrage initial soigné. Les résultats obtenus sont très satisfaisants pour la CMC et le degré d'ionisation, tandis que les estimations des nombres d'agrégation à la CMC sont plus incertaines et assez sensibles au paramétrage initial, ce qui est une limite du modèle [3].

Jalsenjak et Tzak [9] ont proposé une méthode également basée sur le modèle de la loi d'action de masse, mais qui n'intègre pas la force ionique dans les paramètres. La CMC dans le paramétrage initial et qui permet d'estimer simultanément α et N . une régression non-linéaire est menée sur la dérivée des résultats conductimétriques expérimentaux en fonction de la concentration, $(\frac{d\sigma}{dC})$ et selon une fonction établie à partir du modèle de la loi d'action de masse, pour les tensioactifs monomériques à contre-ion monovalent. Le traitement de Jalsenjak et Tezak ne vaut donc que pour des molécules amphiphiles pour lesquelles $\Omega=1$ [3].

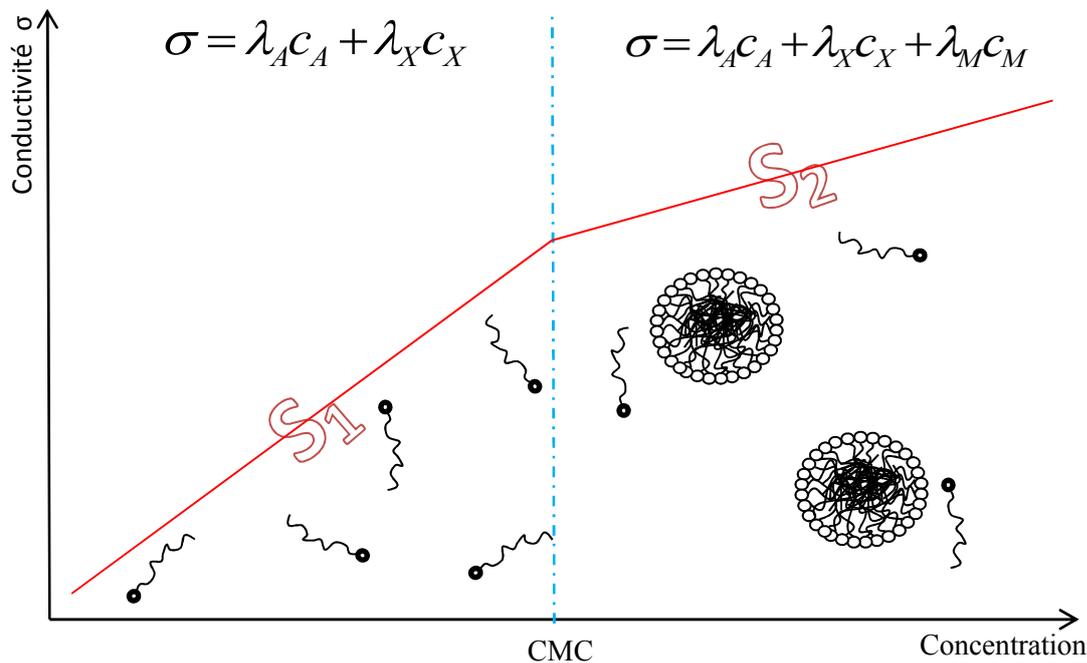


Figure 1. Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie.

III.3. Prémicellisation et formation de paire d'ions

Les travaux de Raoul Zana [10] sur le comportement des tensioactifs en solution à concentration inférieure à la CMC ont permis de préciser les effets induits par la formation de paires d'ions ou d'agrégats prémicellaires sur les mesures conductimétriques décrites ci-dessus [3].

La Figure 2 compare de façon schématique les effets de la formation de paires d'ions (à gauche) et d'agrégats prémicellaires (à droite) par rapport à une solution idéale dans laquelle toutes les espèces ioniques présentes sont dissoutes isolément. Le comportement « idéal », représenté au centre de la figure, entraîne une évolution linéaire de la conductivité

avec la concentration selon les équations décrites au paragraphe précédent. Lors de la formation de paires d'ions, les molécules tensioactives et les contre-ions impliqués dans la liaison ne participent plus à la conductivité totale de la solution, de sorte que celle-ci est inférieure à celle obtenue pour un comportement idéal. On a vu au paragraphe II, que la conductivité molaire Λ diminue lorsque la concentration augmente, ce qui l'effet de la formation de paires d'ions sur la conductivité avant la CMC $\sigma_{C < CMC}$ s'accroît avec la concentration. Selon Zana, la formation de pair d'ions n'est sensible que si les systèmes ont une CMC suffisamment élevée pour que ce phénomène puisse apparaître, c'est-à-dire pour les systèmes à courte chaîne hydrophobe [3].

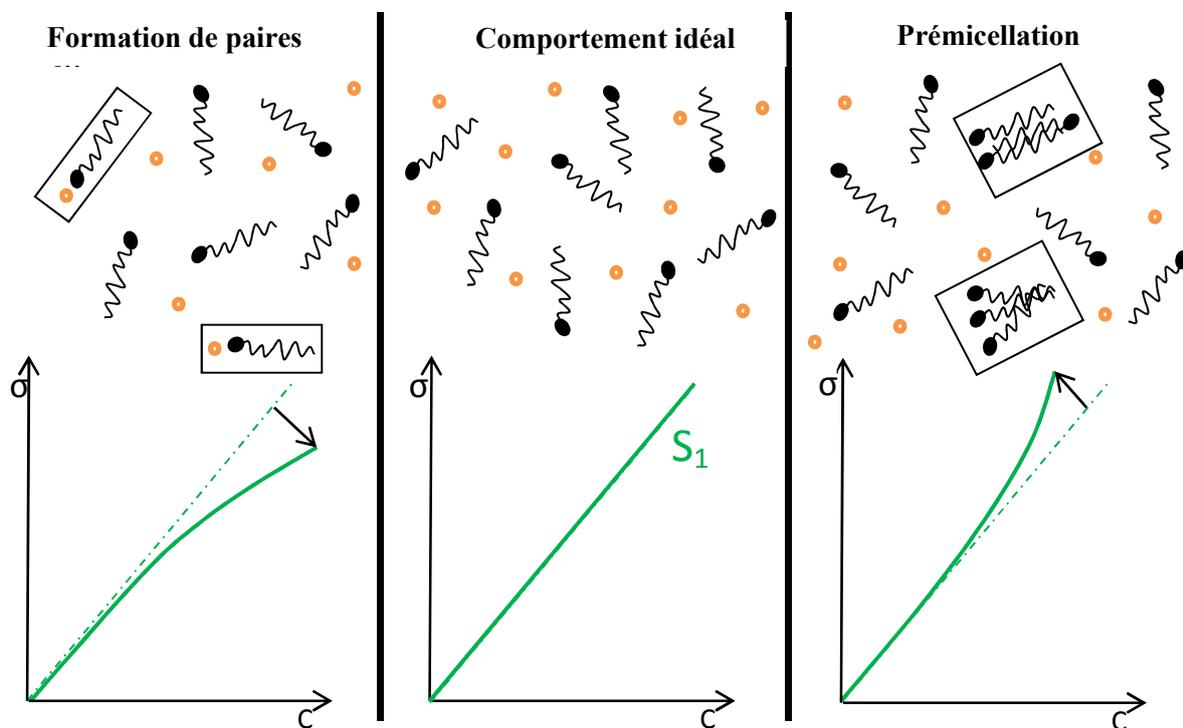


Figure 2. Effet de la formation de paires d'ions et d'agrégats prémicellaires sur la conductivité d'une solution de tensioactif avant la CMC

Les agrégats prémicellaires se distinguent des micelles car ils sont composés de quelques molécules tensioactives ne permettant pas créer une véritable poche hydrocarbonée permettant la dissolution de molécules hydrophobes. En outre, la disposition des têtes polaires au sein de ces agrégats ne permet pas d'établir un champ électrostatique suffisant pour confiner les contre-ions, de sorte qu'ils sont totalement ionisés : le degré d'ionisation α de ces assemblages est donc de 1, et tous les contre-ions participent donc à la conductivité totale de

la solution. Si on utilise la formule d'Evans (équation 27) pour estimer la conductivité d'un agrégat prémicellaire pour lequel $\alpha=1$, on constate qu'elle est supérieure à la somme des conductivités des tensioactifs qui le composent. Ainsi, la conductivité totale d'une solution contenant de tels agrégats est supérieure à la conductivité d'une solution idéale de même concentration, et la courbe conductimétrique est déviée vers l'axe des ordonnées.

IV. Appareillage utilisé

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, Meter Lab, CDM 210. Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (r) soit celle de la conductivité (s) de la solution (**Figure 3**) [11].



Figure 3. Conductimètre utilisé avec sa cellule électrolytique

REFERENCES

- [1] Bouchikhi Nouria, Mémoire de Magistère, Tlemcen, Algérie ;(2010).
- [2] Sabbadin. J et François .J. Euro Poly J, 22: 619 ; (1986).
- [3] Sabine Manet, Thèse de doctorat, L'universite de Bordeaux 1, France ; (2007).
- [4] G. Sugihara, Nakamaru A. A. , Nakashima T.-H., Araki Y.-I., Okano T. & Fujiwara M. coll. Polym. Sci.,257,P.790 ; (1997).
- [5] Evans H.C., J.Chem. Soc.,p.579 ; (1956).
- [6] Zana R. Gemini Surfactants, Raoul Zana and Jiang Xia (Ed.), Surfactant Science Series ; (2004).
- [7] Morgan J.D., Napper, D.H., Warr, G.G. & Nicol, S.K. Langmuir, 8, P.2124; (1992).
- [8] Shalkar, P.C. & Franses, E.I. J.Phys. Chem, 96, p. 1794; (1992).
- [9] Jalsenjak N. & Tezak D. Chem. Eur. J., 10, p. 5000; (2004).
- [10] Zana, R. J.Colloid Interface Sci., 246,p.182; (2002).
- [11] BRAHIM BOURAS, Thèse de doctorat, Tlemcen, Algérie ; (2013°).

Chapitre III

Partie Expérimentale

I. Introduction

Généralement, lorsque les scientifiques étudier les tensioactif, ils réalisent leurs études dans une température fixe souvent à 25°C, et on a vu dans le paragraphe VIII. dans le chapitre I. l'influence de la température sur la CMC d'un tensioactif. Donc pour mieux comprendre les systèmes tensioactifs en fonction de la température, on à étudier thermodynamiquement deux systèmes de tensioactif (un anionique le dodécyl sulfate de sodium et l'autre cationique chlorure de dodécylpyridinium), et pour ce but, on a calculé les paramètres thermodynamique (ΔG , ΔH et ΔS) de ces systèmes dans un intervalle de température entre 10°C et 50°C avec 5°C de variation.

On a aussi examiné le comportement d'un système mixe d'un polyelectrolyte anionique (Le copolymère AD37, à base d'acrylamide hydrolysé) et un tensioactif cationique (le chlorure de dodécylpyridinium) en fonction de la température dans le même intervalle de température.

II. Partie Expérimentale

II.1. Préparation des solutions

II.1.1. Préparation de solution de chlorure de dodécylpyridinium

On a voulu de préparer une solution mère de DPC avec une concentration de 0,1 mol.L⁻¹. Pour cela on a dissous 0,7097 g de DPC dans 25 ml d'eau distillée, l'agitation magnétique a été réalisée pendant 24 heures avant l'utilisation.

II.1.2. Préparation de solution de dodécyl sulfate de sodium

On a préparé une solution mère de dodécyl sulfate de sodium avec une concentration de 0.04801 mol.L⁻¹, Pour cela on a dissous 0,3461 g de DPC dans 25 ml d'eau distillée, l'agitation magnétique a été réalisée pendant 24 heures avant l'utilisation.

II.1.3. Préparation de solution d'AD37

On a préparé une solution mère d'AD37 avec une concentration de 2.10⁻⁵ g.ml⁻¹. Pour cela on a dissous 0,004 g de l'AD37 dans 200 ml d'eau distillée, l'agitation magnétique a été réalisée pendant 48 heures avant l'utilisation.

II.2. Protocole de l'étude conductimétrique des solutions

II.2.1. L'étude conductimétrique pour les solutions de surfactant

Pour étudier la conductimétrie de déférente concentration du DPC et du SDS en fonction de la température, On a varié la concentration du système par l'ajout d'une solution concentrée dans le système après chaque mesure (on commence par l'eau distillée).

Pour chaque concentration, on a réalisé des mesures conductimétriques pour les températures suivantes : 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50°C.

II.2.2. L'étude conductimétrique pour le système de AD37-DPC

Dans le but d'étudier le système AD37-DPC, on a préparé 17 solutions :

- La concentration d'AD37 est fixe pour les 17 solutions ($= 10^{-5} \text{ g.ml}^{-1}$).
- La concentration de DPC varie de $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les 17 systèmes ont resté en réconfort pendant 24 heures à la température ambiante.

III. Résultats et discussions

III.1. solution de chlorure de dodécylpyridinium (DPC)

Après l'étude conductimétrique de la solution de DPC à des déférentes températures on a trouvé les résultats suivants (tableau 1) :

Tableau 1. La variation de la conductivité en fonction de la température pour déférentes concentrations de DPC.

[DPC] (mol.L ⁻¹)	La conductivité σ (mS.cm ⁻¹)								
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
0,00385	0,2475	0,289	0,327	0,368	0,41	0,452	0,495	0,54	0,583
0,00741	0,478	0,551	0,6225	0,7	0,778	0,858	0,939	1,023	1,107
0,00909	0,588	0,676	0,768	0,861	0,955	1,054	1,154	1,254	1,356
0,01071	0,694	0,792	0,901	1,013	1,125	1,2425	1,359	1,48	1,604
0,01228	0,795	0,913	1,035	1,161	1,2935	1,426	1,562	1,697	1,84
0,01379	0,883	1,025	1,158	1,302	1,446	1,595	1,748	1,896	2,054
0,01666	1,052	1,191	1,346	1,5	1,672	1,85	2,042	2,238	2,442
0,01935	1,145	1,287	1,454	1,627	1,816	2,015	2,242	2,472	2,7255
0,02187	1,2045	1,366	1,536	1,732	1,93	2,156	2,394	2,69	2,97
0,02424	1,268	1,44	1,622	1,82	2,04	2,279	2,534	2,816	3,16
0,02647	1,322	1,497	1,68	1,909	2,135	2,388	2,657	3	3,325
0,03055	1,411	1,603	1,821	2,05	2,303	2,574	2,87	3,24	3,6

On a tracé la conductivité de chaque température en fonction de la concentration on utilise le logiciel OriginPro 6.1 (Figure 1.):

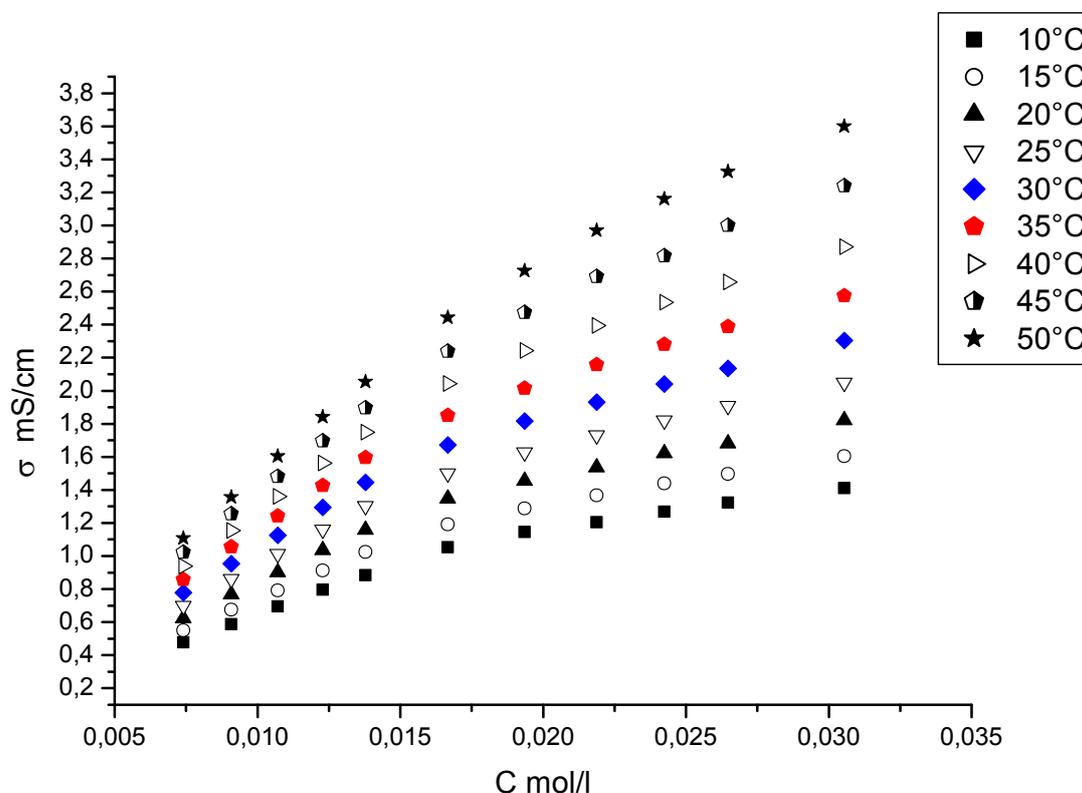


Figure 1. La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations de DPC.

Pour chaque température, on a déterminé la CMC par l'intersection des deux pentes de chaque graphe (On donne l'exemple de 25°C Figure 2.). On résume les valeurs de la CMC et \ln CMC dans le tableau 2 :

Tableau 2. Variations de la CMC et \ln CMC en fonction de la température.

Température (K)	CMC (mol.L ⁻¹)	\ln CMC (mol.L ⁻¹)
283,16	0,0172	-4,06284
288,16	0,01602	-4,13391
293,16	0,01566	-4,15664
298,16	0,01527	-4,18186
303,16	0,0156	-4,16048
308,16	0,01597	-4,13704
313,16	0,01611	-4,12831
318,16	0,01735	-4,05416
323,16	0,01802	-4,01627

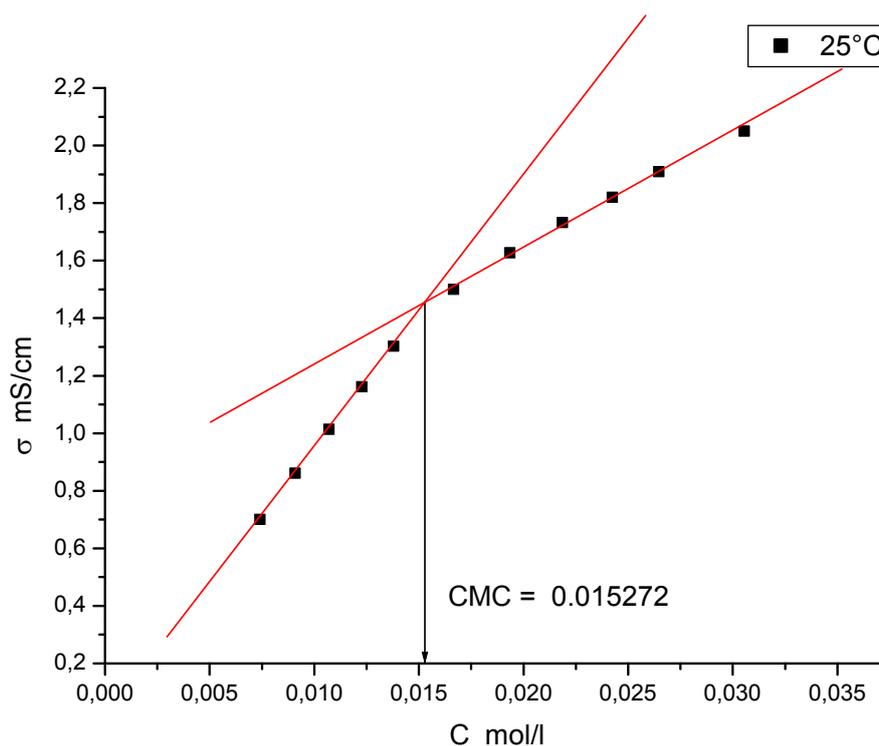


Figure 2. La conductivité de DPC à 25°C en fonction de la concentration.

On a trouvé que la CMC à 25°C est égale à $0,01572 \text{ mol.L}^{-1}$. On remarque que notre CMC est légèrement petite que la littérature ($\text{CMC}=0,0176 \text{ mol.L}^{-1}$) [1]. La raison de cette différence est provient de la présence des électrolytes dans le milieu car on a utilisé que l'eau distillée (ce n'est pas totalement pure).

A partir de tableau 2 on trace la CMC en fonction de la température (figure 3.) :

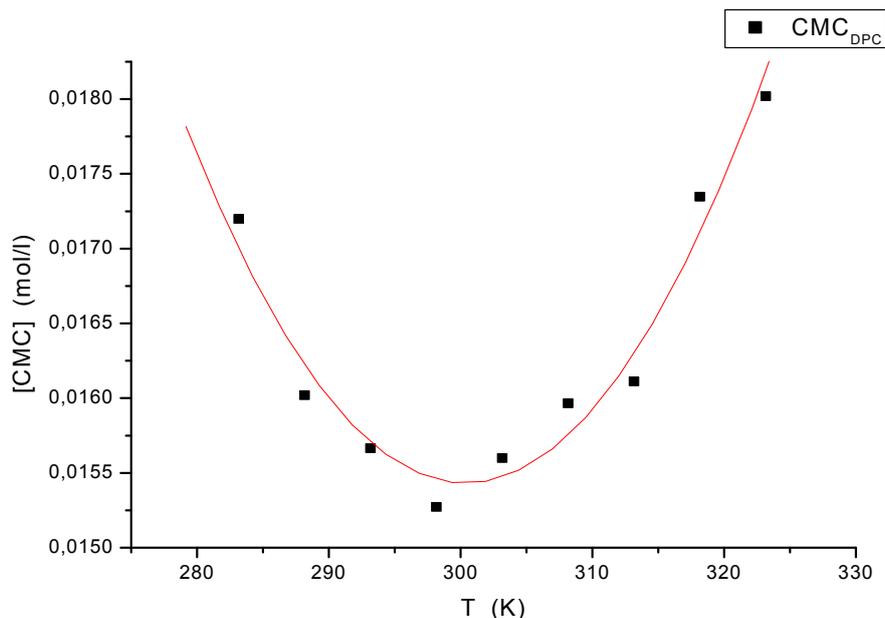


Figure 3. La variation de CMC de DPC en fonction de la température.

Ce comportement de la CMC est justifié par les forces responsables de la micellisation des molécules de tensioactif :

- *Les interactions hydrophobes entre les queues* : ces forces-là, favorisent la micellisation. Mais la température influe largement sur ces forces, car à basse température les chaînes alkyle de tensioactif prennent des conformations de telle sorte qu'elles minimisent le volume occupé par ces molécules, ce qui minimise les interactions hydrophobes entre les queues (ce qui explique les grandes valeurs de CMC à basse température).
- *Les répulsions électrostatiques entre les têtes ioniques* : ces forces-là, défavorisent la micellisation. Pour un électrolyte pur, lorsque la température augmente la conductivité augmente aussi car la distance entre l'ion et le contre-ion augmente et par conséquent le champ électrostatique des ions augmente aussi et dans le cas des tensioactifs les répulsions entre les têtes augmentent, ce qui explique les grandes valeurs de CMC à haute température.

Les valeurs CMC déterminées à différentes températures ont été utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques de la micellisation selon le modèle de séparation de phase. L'énergie libre de Gibbs standard de formation de micelles, ΔG_m^0 , est donnée par la relation suivante [2] :

$$\Delta G_m^0 = RT \ln CMC \quad \dots\dots\dots (1)$$

où R est la constante des gaz parfait, et T est la température dans l'échelle de Kelvin.

L'enthalpie de micellisation peut être obtenue en appliquant l'équation de Gibbs-Helmholtz [2]:

$$\Delta H_m = -RT^2 \left[\delta \ln CMC / \delta T \right]_p \quad \dots\dots\dots (2)$$

Pour évaluer l'enthalpie de formation de micelles, le CMC sont corrélées par une première équation polynomiale [2]:

$$\ln CMC = a + bT + cT^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

Où les constantes a, b et c sont déterminées par l'analyse de régression des moindres carrés. L'enthalpie de formation de micelles est ensuite calculée numériquement en substituant l'équation (3) dans l'équation (2) [2]:

$$\Delta H_m = -RT^2 [b + 2cT] \quad \dots\dots\dots (4)$$

L'entropie dans le processus de formation de micelles peut être calculée par la relation [2] :

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m^0}{T} \quad \dots\dots\dots (5)$$

On résume les valeurs de ΔG_m^0 , ΔH et ΔS dans le tableau 3 :

Tableau 3. Variation de paramètres thermodynamique en fonction de la température.

Température (k)	ΔG_m^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-T ΔS (kJ.mol ⁻¹)
283,16	-9565,238	7345,242	59,72058	-16904,51
288,16	-9904,416	5401,559	53,11624	-15305,97
293,16	-10131,67	3308,062	45,84435	-13439,73
298,16	-10366,99	1060,767	38,32759	-11427,75
303,16	-10486,96	-1344,308	30,15784	-9142,651
308,16	-10599,86	-3911,149	21,70531	-6688,708
313,16	-10749,11	-6643,739	13,10949	-4105,368
318,16	-10724,59	-9546,062	3,7042	-1178,528
323,16	-10791,32	-12622,1	-5,66524	1830,78

On a tracé les paramètres thermodynamique (ΔG_m^0 , ΔH et $-T\Delta S$) en fonction de la température dans la figure 4 :

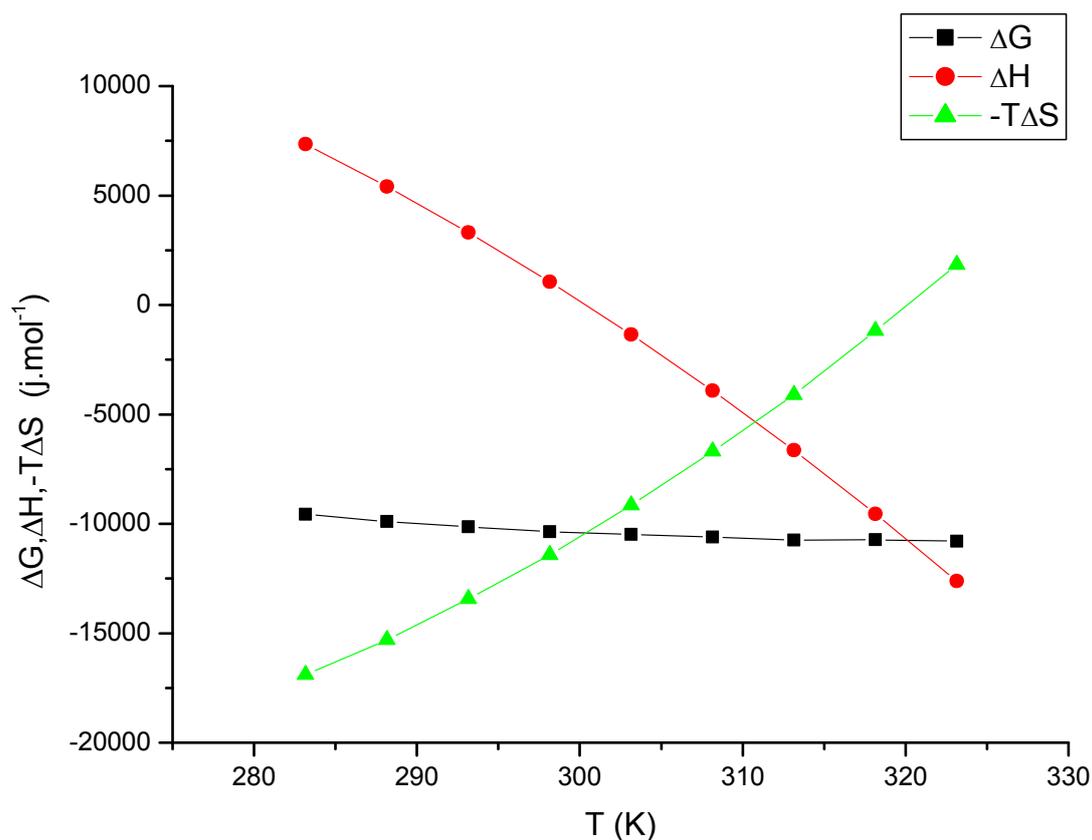


Figure 4. La variation des paramètres thermodynamiques de DPC en fonction de la température.

On remarque que le ΔG_m^0 diminue légèrement puis elle se stabilise en fonction de la température, et le ΔH diminue largement en fonction de la température inversement que le $-T\Delta S$ qui augmente en fonction de la température.

III.2. solution de dodécyl sulfate de sodium (SDS)

Après l'étude conductimétrique de la solution de SDS à des différentes températures on a trouvé les résultats suivants (tableau 4) :

Tableau 4. La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations de SDS.

[SDS] (mol.L ⁻¹)	La conductivité σ ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)								
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
6,32E-4	40,1	46,2	52,3	59	65,7	72,8	80,1	87,1	94,8
0,00125	85,3	98,2	111,4	125,9	140,6	155,7	171,4	191,6	207,9
0,00186	123,1	141,9	161,2	181,9	203,5	225,2	259	282,9	313
0,00245	169,5	195,4	222,1	250,2	279,9	316	347	379	412
0,00361	231,4	267,4	311	350	391	433	476	520,5	569
0,00457	307,5	355	403	454,5	507	561	617	674	735
0,0058	369	426	486	546	609	675	742	810	883
0,00684	434,5	501	570	641	716	792	872,5	953,5	1035
0,00784	487	559	635	713	798	885	975	1067	1162
0,0088	527	604	686	769	861	958	1063	1171,5	1280
0,00973	563	644	730	823	922	1028	1142,5	1262	1387
0,0106	591	679	769	865	968,5	1078	1200	1326	1462
0,01235	648	742	842	948	1060	1183	1312	1453	1601
0,01396	697	799	907	1024	1146	1276	1421	1570	1731
0,01619	761	875	993	1123	1258	1404	1563	1727	1906

On a tracé la conductivité de chaque température en fonction de la concentration on utilise le logiciel OriginPro 6.1 (Figure 5):

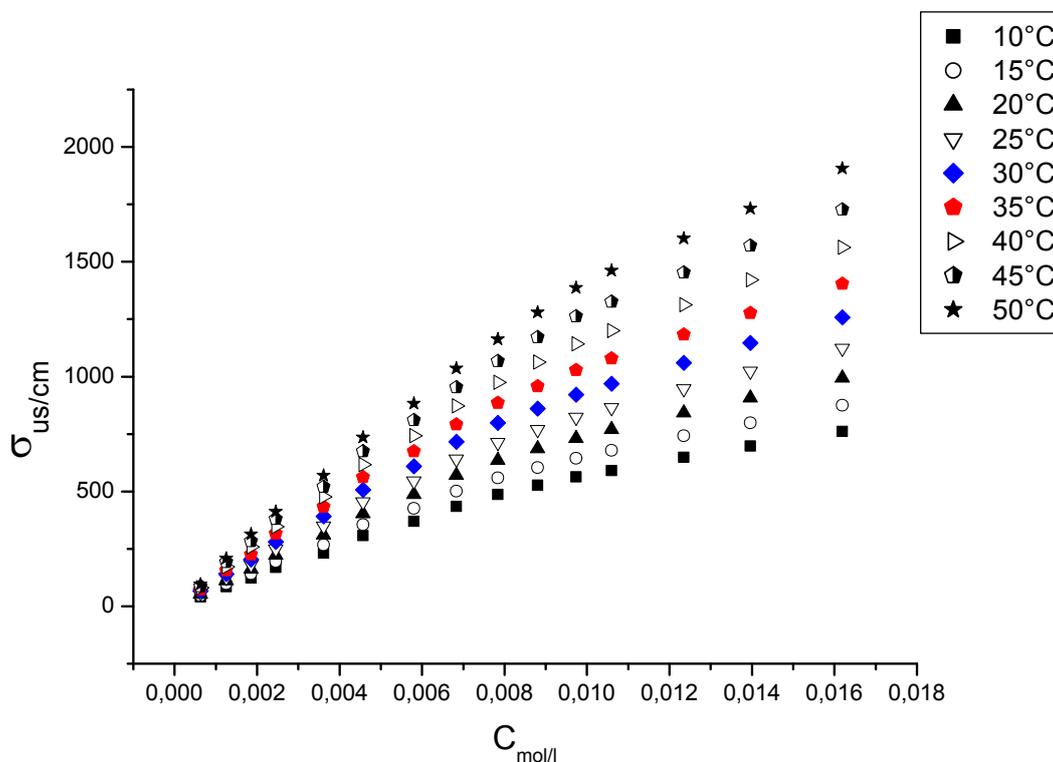


Figure 5. La variation de la conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations de SDS.

Pour chaque température, on a déterminé la CMC par l'intersection des deux pentes de chaque graphe (On donne l'exemple de 25°C Figure 6.). On résume les valeurs de la CMC et \ln CMC pour le SDS dans le tableau 6 :

Tableau 6. Variations de la CMC et \ln CMC de SDS en fonction de la température.

Température (K)	CMC (mol.L ⁻¹)	\ln CMC (mol.L ⁻¹)
283,16	0,00824	-4,06284
288,16	0,00806	-4,13391
293,16	0,00794	-4,15664
298,16	0,00776	-4,18186
303,16	0,00776	-4,16048
308,16	0,00784	-4,13704
313,16	0,00816	-4,12831
318,16	0,00833	-4,78789
323,16	0,00853	-4,76416

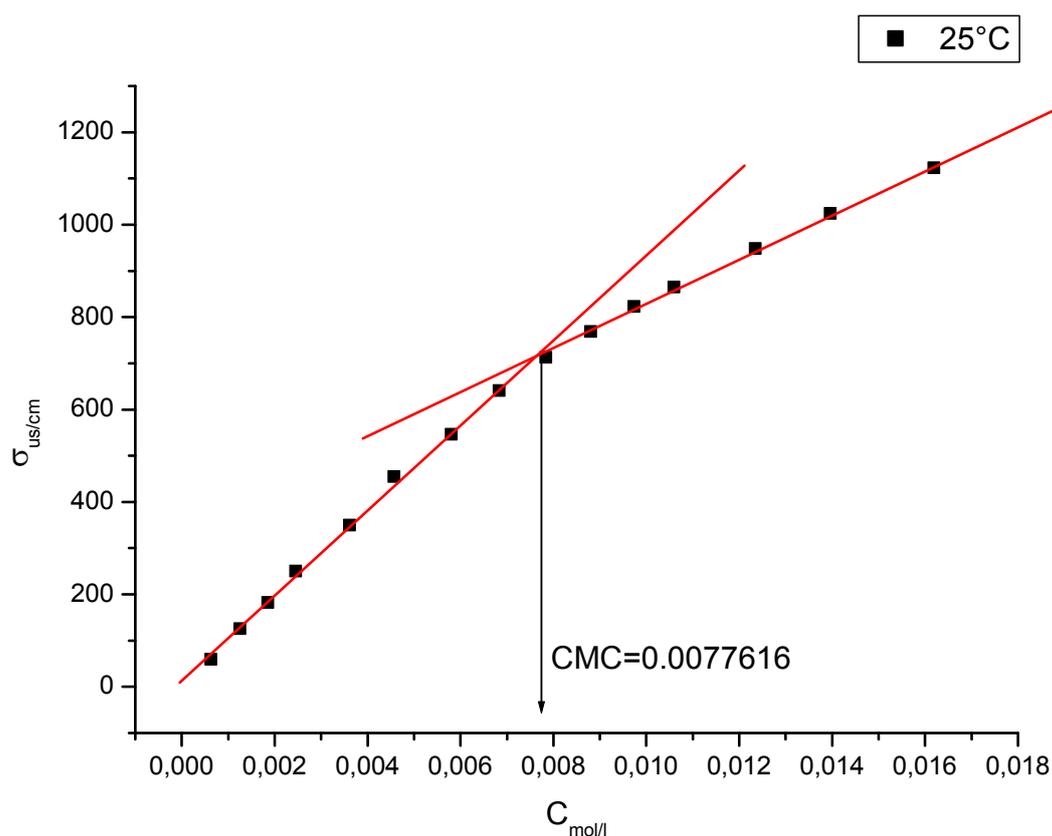


Figure 6. La conductivité de SDS à 25°C en fonction de la concentration.

On a trouvé que la CMC à 25°C est égale à 0,0077616 mol.L⁻¹. On remarque que notre CMC est légèrement petite que la littérature (CMC= 0,0082 mol.L⁻¹) [3]. La raison de cette différence est provient de la présence des électrolytes dans le milieu car on a utilisé que l'eau distillée (ce n'est pas totalement pure).

A partir de tableau 6. on trace la CMC en fonction de la température (figure 7.) :

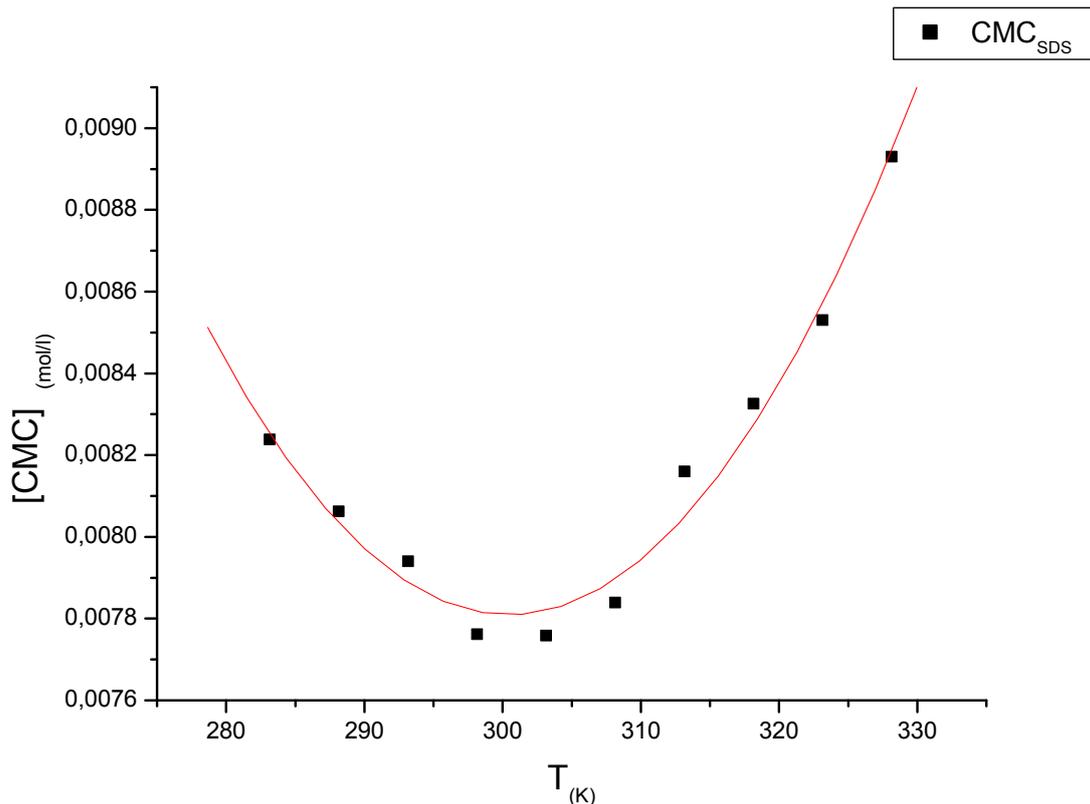


Figure 7. La variation de CMC de SDS en fonction de la température.

Le comportement de la CMC pour le SDS est le même que pour le DPC, et on le justifier de la même façon :

- *Les interactions hydrophobes entre les queues* : ces forces-là, favorisent la micellisation. Mais la température influe largement sur ces forces, car à basse température les chaînes alkyle de tensioactif prend des conformations de telle sorte elles minimiser le volume occupée par ces molécules, ce qui minimise les interactions

hydrophobe entre les queues (ce qui explique les grandes valeurs de CMC à basse température).

- *Les répulsions électrostatiques entre les têtes ioniques* : ces forces-là, défavorisent la micellisation. Pour un électrolyte pure, Lorsque la température augmente la conductivité augmente aussi car la distance entre l'ion et le contre-ion augmente et par conséquent le champ électrostatique des ions augmente et dans le cas des tensioactifs les répulsions entre les têtes augment ce qui explique les grandes valeurs de CMC à haut température.

Et même les paramètres thermodynamique (ΔG_m^0 , ΔH et ΔS) sont calculés de la même manière et les mêmes équations. On résume les résultats dans le tableau 7. :

Tableau 7. Variation de paramètres thermodynamique en fonction de la température.

Température (k)	ΔG_m^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-T ΔS (kJ.mol ⁻¹)
283,16	-11297,59	4142,589	54,528	-15440,15
288,16	-11550	3053,598	50,679	-14603,66
293,16	-11786,97	1880,62	46,619	-13899,92
298,16	-12044,85	621,421	42,481	-12666,13
303,16	-12246,84	-726,233	38,002	-11520,68
308,16	-12422,53	-2164,576	33,288	-10258,03
313,16	-12519,95	-3695,841	28,177	-8823,909
318,16	-12665,3	-5322,263	23,079	-7342,814
323,16	-12800,57	-7046,075	17,807	-5754,51

On a tracé les paramètres thermodynamique (ΔG_m^0 , ΔH et $-T\Delta S$) en fonction de la température dans la figure 8. :

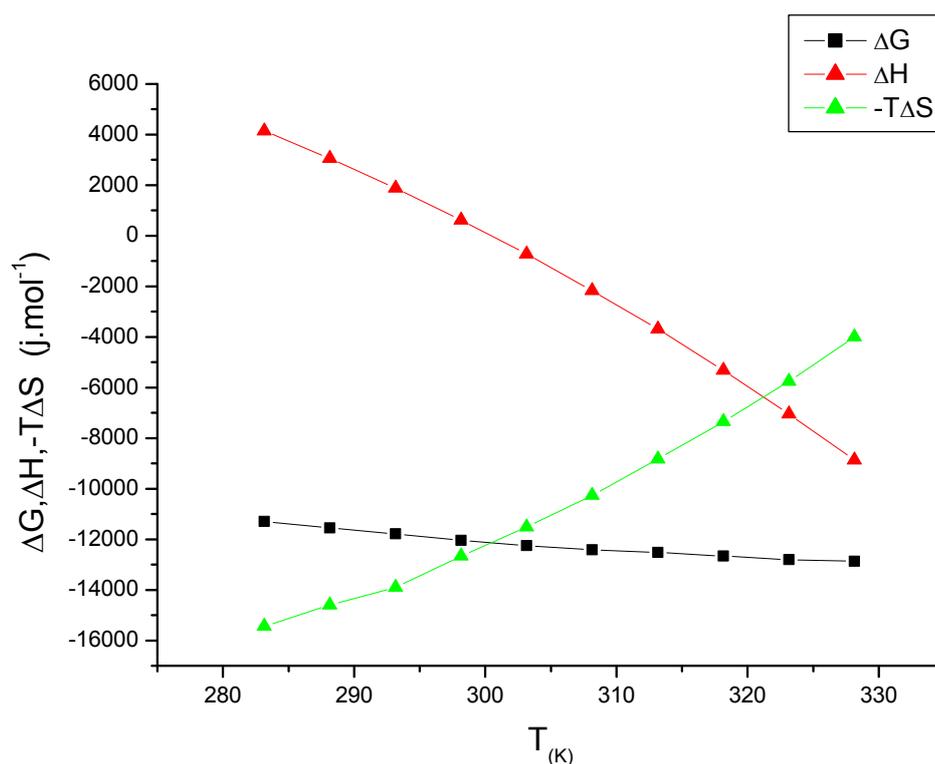


Figure 8. La variation des paramètres thermodynamiques de SDS en fonction de la température.

Les paramètres thermodynamique pour le SDS suivent le même comportement que le DPC mais avec des différentes valeurs, car tous les deux sont des tensioactifs polaire, même si ils ont des charges opposées ils suivent le même comportement.

III.3. Système AD37-DPC

Après l'étude conductimétrique de plusieurs solutions AD37-DPC à des différentes températures, on a trouvé les résultats suivants (tableau 8) :

Tableau 8. La variation de la conductivité des systèmes de différentes concentrations de DPC et avec la concentration AD37 fixe (10^{-5} g.ml $^{-1}$).

[DPC] (mol.L $^{-1}$)	La conductivité σ (μ S.cm $^{-1}$)								
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C
5E-5	5,73	6,57	7,44	8,3	9,27	10,18	11,07	12,02	12,99
2,5E-4	19,13	22,09	25,05	28,09	31,6	35	38,2	41	44,8
5E-4	34,7	40	45,3	50,8	56,5	62,2	68,35	74,7	81,45
7,5E-4	49,7	57,7	65,4	73,6	81,9	90,5	99,9	109,4	119,1
1E-3	69,1	79,4	90,1	101	112,2	124	136,3	149	162
0,00125	80,1	92,3	104,8	117,8	131,2	145,1	159,6	174,4	190,3
0,0015	95,7	110,4	125,1	140,2	156,3	172,8	190,5	208,4	227
0,0025	150,2	150,2	173	220,2	245	270,9	304	332	362,5
0,005	295	341,5	378,5	435	484	535	587,5	640,5	697
0,0075	441,5	509	576	645	719	793	871	951	1039
0,01	582	669	760	853	948	1048	1148	1255	1369
0,0125	723	831	937	1052	1170	1292	1418	1553	1692
0,0175	987	1132	1278	1425	1586	1752	1932	2115	2296
0,02	1089	1233	1383	1540	1716	1905	2114	2345	2577
0,0225	1151	1303	1464	1634	1825	2031	2257	2502	2769
0,025	1224	1399	1576	1765	1972	2197	2438	2708	3050

On a tracé la conductivité de chaque température en fonction de la concentration on utilise le logiciel OriginPro 6.1 (Figure 9.):

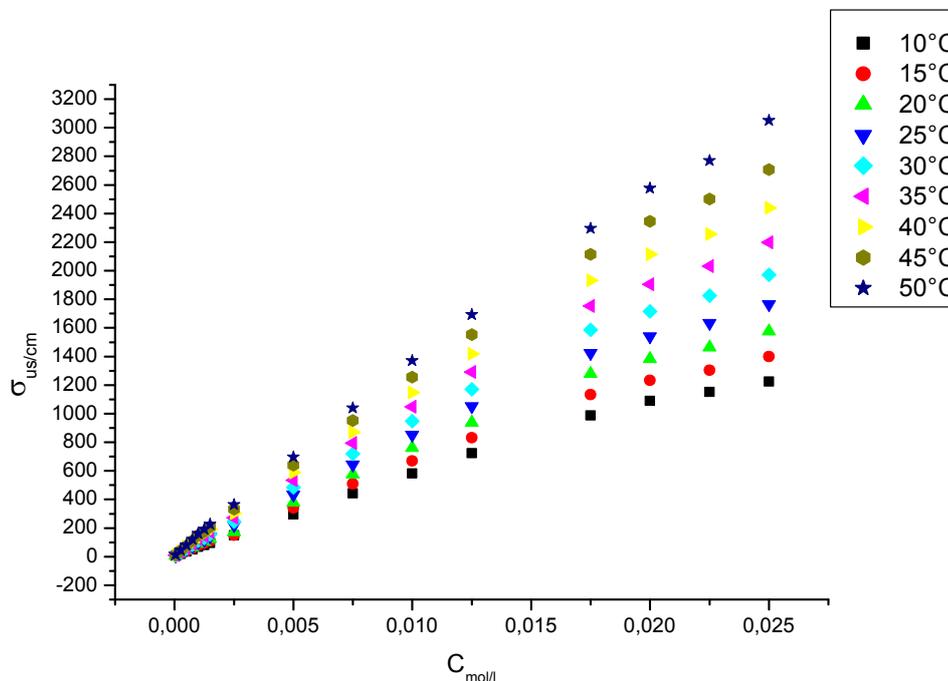


Figure 9. la variation de la conductivité des systèmes de différentes concentrations de DPC et avec la concentration AD37 fixe (10^{-5} g.ml $^{-1}$).

Pour chaque température, on a déterminé la CAC et X_2 par l'intersection des pentes de chaque graphe (On donne l'exemple de 25°C Figure 10.). On résume les valeurs de la CAC et X_2 pour le système dans le tableau 9 :

Tableau 9. Variations de la CAC et $\ln X_2$ de système en fonction de la température.

Température (K)	CAC (mol.L ⁻¹)	X_2 (mol.L ⁻¹)
283,16	0,00168	0,01681
288,16	0,00198	0,01641
293,16	0,00218	0,01632
298,16	0,00235	0,01617
303,16	0,00237	0,01613
308,16	0,00253	0,01611
313,16	0,00253	0,01611
318,16	0,00261	0,01605
323,16	0,00275	0,01607

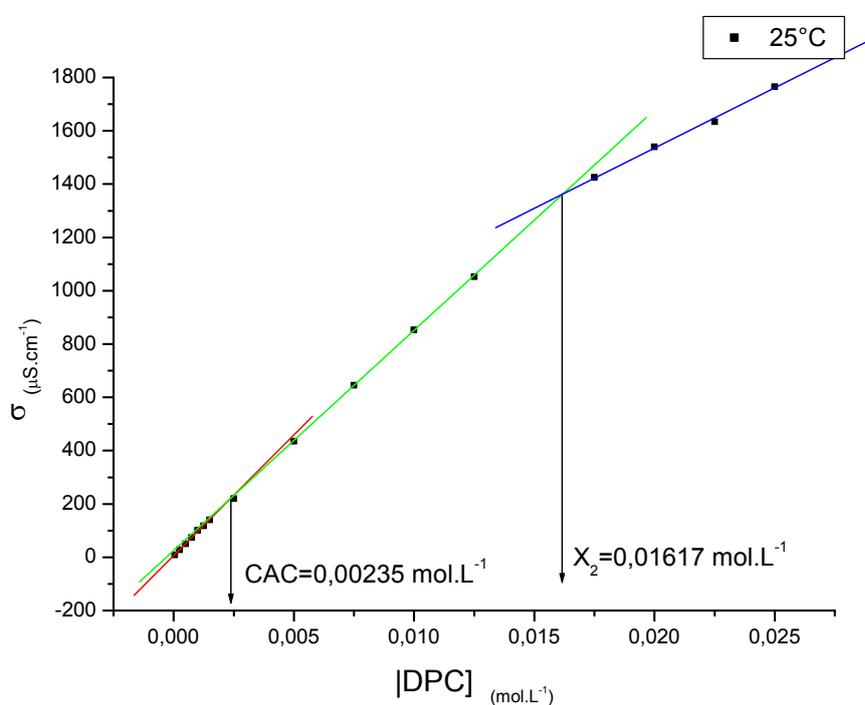


Figure 10. la variation de la conductivité des systèmes de différentes concentrations de DPC et avec la concentration AD37 fixe (10^{-5} g.ml⁻¹) à 25°C.

On trace la CAC (figure 11.) et la X_2 (figure 12.) en fonction de la température :

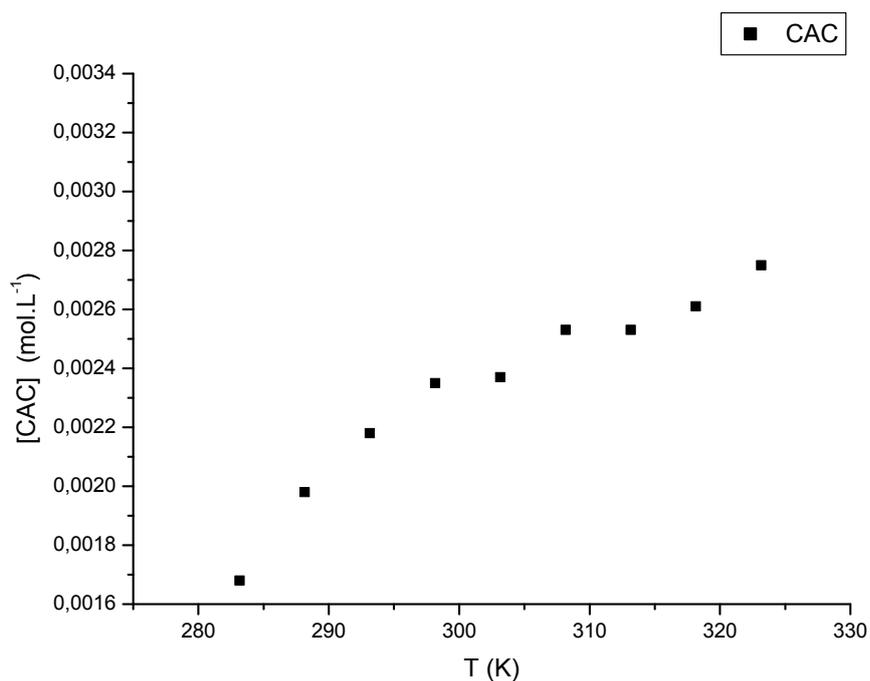


Figure 11. La variation de la CAC en fonction de la température.

On remarque que la CAC augmente en fonction de la température, et la raison pour ça revient aux interactions hydrophobes entre les queues. Ces forces-là, favorisent l'agrégation de système, mais la température influe largement sur ces forces, car à basse température les chaînes alkyle de tensioactif prend des conformations de telle sorte elles minimiser le volume occupée par ces molécules, ce qui minimise les interactions hydrophobe entre les queues (ce qui explique les petites valeurs de CAC à basse température).

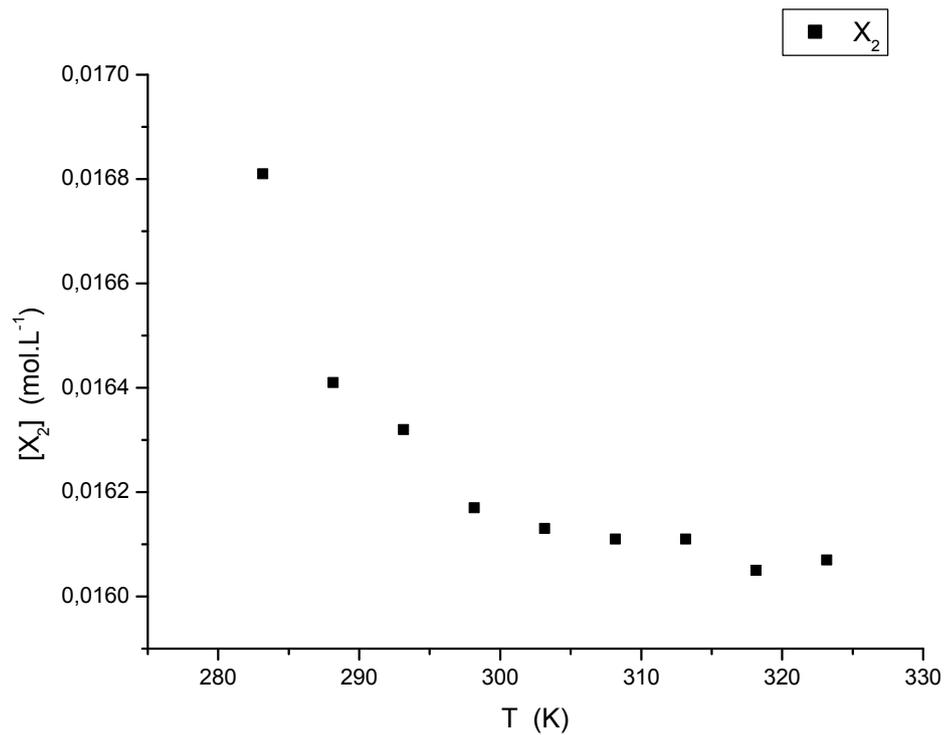


Figure 12. La variation de la X_2 en fonction de la température.

On remarque que la X_2 diminue en fonction de la température car lorsque la température augmente, le champ électrostatique des ions (têtes) augmente aussi et les répulsions électrostatiques entre les têtes augmentent ce qui diminue la concentration de saturation du polymère à haute température.

REFERENCES

- [1] A. Mansri, B. Bouras, L. Tennouga, G. Clisson, B. Grassl, Res Chem Intermed. DOI 10.1007/s11164-012-0961-7; (2012).
- [2] John H. Clint, BSc, PhD. livre. Surfactant Aggregation ; ISBN : 978-94-010-5008-1; (1992).
- [3] P. Mukerjee and K. J. Mysels, NSRDS-NBS 36, US. Government Printing Office, Washington, D.C., (1971).

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est d'étudier les comportements thermodynamiques des tensioactifs (le chlorure de dodécylpyridinium et le dodécyl sulfate de sodium) en fonction de la température dans un intervalle entre 10°C 50°C avec 5°C de variation, et même, d'étudier la variation de CAC et X_2 d'un système de l'AD37-DPC pour une concentration fixe de l'AD37 (10⁻⁵ g.ml⁻¹) fonction de la température (dans le même intervalle) par la méthode conductimétrique.

On a remarqué que la CMC pour les deux tensioactifs passe par un minimum en fonction de la température, Ce comportement de la CMC est justifié par les forces responsables de la micellisation des molécules de tensioactif.

Ensuite, Les valeurs CMC déterminée à différentes températures ont été utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques de la micellisation selon le modèle de séparation de phase. L'énergie libre de Gibbs standard de formation de micelles, ΔG_m^0 , et L'enthalpie de micellisation ΔH est obtenue en appliquant l'équation de Gibbs-Helmholtz, puis l'enthalpie de formation de micelles ΔS est obtenue en appliquant l'équation (5) de chapitre III.

On a remarqué que le ΔG_m^0 diminue légèrement puis elle se stabilise en fonction de la température, et le ΔH diminue largement en fonction de la température inversement que le $-T\Delta S$ qui augmente en fonction de la température.

Pour le système AD37-DPC, on a remarqué que la CAC augmente en fonction de la température, et On remarque que la X_2 diminue en fonction de la température.

ملخص

منذ بداية هذا العمل، كان اهتمامنا منصبا على دراسة السلوك الحراري للجزيئات المرجو دراستها (دوديسيل البريديين كلوريد و كيريتات الصوديوم دوديسيل) حسب تغير درجة الحرارة من 10° إلى 50° بمعدل تغير 5°.

إن نتائج الناقلية المتحصل عليها، سمحت لنا بدراسة سلوك التركيز الميسيلي الحرج بالنسبة للحرارة، حيث لاحظنا أنها تنخفض نحو قيمة صغرى ثم ترتفع من جديد مع تغير الحرارة. و قمنا باستعمال قيم التركيزات الميسيلية الحرجة لحساب القيم الحرارية لكلا المركبين.

في الأخير، لقد استعملنا نتائج الناقلية لدراسة سلوك منظومة متكونة من AD37-DPC، و لاحظنا أن قيم التركيز التكتلي الحرج ترتفع مع ارتفاع الحرارة، و أما بالنسبة لتركيز التشبع فإنها تنخفض مع ارتفاع الحرارة.

الكلمات المفتاحية: السلوك الحراري، (دوديسيل البريديين كلوريد، كيريتات الصوديوم دوديسيل، الناقلية، التركيز الميسيلي الحرج، التركيز التكتلي الحرج، تركيز التشبع....

RESUME

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des comportements thermodynamiques des tensioactifs (le chlorure de dodécylpyridinium et le dodécyl sulfate de sodium) en fonction de la température dans un intervalle entre 10°C et 50°C avec 5°C de variation.

On a utilisé des mesures conductimétriques pour déterminé les valeurs de CMC pour le DPC et le SDS, et on a montré qu'elles passeront par un minimum en fonction de la température. Les valeurs de CMC sont utilisée après pour calculer les paramètres thermodynamiques (ΔG_m^0 , ΔH et ΔS) pour les deux surfactants.

Enfin, des mesures conductimétriques sont été réalisées pour le système (AD37-DPC), et on a trouvé que les valeurs de CAC augmentent en fonction de la température, et les valeurs de X_2 diminuent en fonction de la température.

Mots clés : paramètres thermodynamiques (ΔG_m^0 , ΔH et ΔS), le chlorure de dodécylpyridinium (DPC), dodécyl sulfate de sodium (SDS), mesure conductimétrique, concentration micellaire critique (CMC), concentration d'agrégation critique (CAC), concentration de saturation (X_2), système (AD37-DPC), la température....

ABSTRACT

In this work, we are interested in the study of the thermodynamic behavior of surfactants (dodecylpyridinium chloride and sodium dodecyl sulfate) depending on the temperature in a range between 10°C and 50°C with 5°C of change.

The conductivity measurements allow us to determine the values of CMC for DPC and SDS, and have been shown that they pass through a minimum as a function of temperature. The CMC values are used later to calculate the thermodynamic parameters (ΔG_m^0 , ΔH and ΔS) for both surfactants.

Finally, a conductivity measurement are performed for (AD37-DPC) system, and it showed that the CAC values increase with temperature, and the X_2 values decrease with temperature.

Key words: thermodynamic parameters (ΔG_m^0 , ΔH and ΔS), dodecylpyridinium chloride (DPC), sodium dodecyl sulphate (SDS), conductivity measurement, critical micellar concentration (CMC), critical aggregation concentration (CAC), concentration of saturation X_2 , AD37-DPC system, temperature....