



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des polymères

Par :

M^{elle} BELKAID Hiba Imene

Sur le thème

Interactions polymère -surfactant : effet du solvant et de la température

Soutenu publiquement le 10 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DALI YOUCEF Boumediene	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme ZAIR Latifa	Maître de conférences B	Université de Tlemcen	Examinatrice

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Remerciements:

Mes reconnaissances éternelles et mes vifs remerciements vont à « Allah » qui m' a ouvert les portes de savoir, m' a donné la santé et la volonté pour accomplir ce mémoire.

A l'issue de la rédaction de ce mémoire, je suis convaincue qu'un mémoire de fin d'études est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail sans le soutien d'un grand nombre de personnes.

En premier lieu, j' exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mon encadrant Mr A . BOUSSAID pour ses multiples conseils, orientations et pour toutes les heures qu'il m'a consacré pour diriger cette recherche, et de m' avoir offert les meilleures conditions de travail au laboratoire.

J'exprime mes vifs remerciements à monsieur B. DALI YUCEF Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury. Sa présence dans le jury m'honore.

Je remercie également Madame L.ZAIR Maitre de conférences B à l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je présente également mes remerciements à Sidi Ahmed, Ingénieur de Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), pour sa disponibilité et son aide.

Dédicaces :

Je tiens à dédier ce mémoire de fin d'étude du fond du cœur aux plus chères personnes de ma vie :

A mes chers parents, qui m'ont mise au monde, qui ont veillé et sacrifié pour mon bien et ont dirigé mon parcours scolaire. Je leur dédie ce modeste travail pour témoigner de mon amour, mon respect, ma reconnaissance et ma gratitude. Tous les mots ne peuvent pas traduire ce que j'éprouve pour ces deux êtres les plus chères.

A mon cher fiancé, merci pour ta compréhension et ton soutien.

A mes chers frères « Mohamed , Ibrahim et Charaf », puisse Allah les aider pour réaliser leurs rêves.

A mes grands-parents, que j'aime tant et à qui je souhaite une longue vie.

Ainsi qu'à toute ma famille.

A toutes mes amies qui ont partagé mes joies et mes peines.

A toute la promo de physique de polymère

BELKAID Hiba IMENE

Tables des matières :

Introduction générale :	1
Références :	3

Chapitre I: Bibliographie sur les tensioactifs.

I – Généralités sur les surfactants :	4
I-1- Historique :	4
I-2- Définition de surfactant :	4
I-3- Classes des surfactants :	5
I-3-1- Les surfactants naturels :	6
I-3-2- Les surfactants synthétiques :	6
II- Les propriétés physico-chimique des surfactants :	7
II-1- Adsorption aux interfaces :	7
II-2- Auto-agrégation ou micellisation :	7
II-3- Solubilité :	8
II-4- La concentration micellaire critique CMC :	10
II-5- L'échelle hydrophile-lipophile :	11
III – Force à l'origine de micellisation :	12
III -1- Effet hydrophobe :	13
III -2- L'interaction répulsive entre les têtes polaires :	15
IV- Les paramètres influençant la CMC :	16
IV-1 – Effet de la structure de surfactant :	16
IV-1-1- Nature de la tête hydrophile :	16
IV-1-2- La longueur de la chaîne hydrophobe :	16
IV-1-3- La nature de contre-ion :	17
IV-2- Effet de température :	17
IV-3- Effet de l'ajout d'alcools :	17
IV -4- Effet de l'ajout du sel :	18
V – Le marché des surfactants :	18
VI- Les propriétés fonctionnelles des surfactants :	19
VI-1- Le pouvoir moussant :	20
VI-2- le pouvoir mouillant :	21
VI-3- Le pouvoir émulsifiant :	21
VI-4- Le pouvoir solubilisant :	21
VI-5- Le pouvoir détergent :	22
VI-6- Le pouvoir dispersant :	22

VII- Le domaine d'application des surfactants :	23
VII- 1-Produits pharmaceutiques et cosmétiques :	23
VII -2-Détergents et produits de nettoyage :	23
VII -3-Bioremediation :	24
VIII-Dodécyl sulfate de sodium :	24
VIII-1-Définition et structure :	24
VIII-2-La fiche d'identité du SDS :	25
VIII-3-Les propriétés physico-chimiques du SDS:	25
VIII-4-interaction SDS-alcool :	26
VIII-5-effet de température sur le SDS :	26
Références :	27

Chapitre II: Méthodes de caractérisation

I – Introduction générale :	29
II- Conductimétrie :	29
II -1-Introduction :	29
II -2-Principe de fonctionnement d'un conductimètre :	29
II -3- Conductance et résistance :	31
II -4- Conductivité spécifique :	31
II -5- Appareillage :	32
III- Zétamétrie :	32
III-1-Introduction :	32
III-2- Le potentiel Zeta:	33
III-3-Mesure du potentiel Zeta :	34
III-4-le potentiel Zeta et la stabilité :	35
III-5-Mesure de la taille de particule :	36
III-6-Appareillage :	37
Références :	39

Chapitre III : Partie expérimentale

I – Synthèse :	40
I-1- Produits utilisés :	40
I-2- Matériels utilisés :	40
I-3- Préparation des solutions :	41
I-3-1- Préparation des solutions du SDS :	41
I-3-2- Préparation des solutions du SDS avec le Méthanol :	42
I-3-3- Préparation des solutions du SDS avec l'Ethanol :	42

II- Caractérisation :	42
II-1-Etude conductimétrique :	42
II-1-1-Etude conductimétrique de la solution du SDS à différentes températures :	42
II-1-2-Etude conductimétrique de la solution du SDS à différentes concentrations d'alcools :	43
II-2- Etude Zettamétrique :	43
II-2-1- Mesures au Zetasiser :	43
III-Résultats et discussion :	44
III-1-Résultats conductimétrique :	44
III-1-1-Effet de température :	44
III-1-2-Effet du solvant :	48
III.2 Résultats Zettamétrique :	56
III.2.1 La taille des micelles:	56
III-2-2- Le potentiel Zeta :	58
Conclusion générale :	59

La liste des figures :

Figure 1: Représentation d'un surfactant.	5
Figure 2: Les différentes classes de surfactants.	5
Figure 3: Adsorption de surfactant à l'interface.	7
Figure 4: Phénomène de micellisation.	8
Figure 5: Les types des micelles, (A) micelle sphérique, (B) cylindrique, (C) structure en bicouche, (D) micelle sphérique inverse	8
Figure 6: Représentation du point de Krafft.	9
Figure 7: Présentation de point de trouble.	9
Figure 8: Formation des micelles de surfactant.	10
Figure 9: Représentation schématique des trois états dans lesquelles un amphiphile peut se trouver dans l'eau.	14
Figure 10: Représentations schématiques d'une micelle. A) schéma traditionnel) schéma plus réaliste.	15
Figure 11: Positionnement mondial dans la production de surfactants synthétiques au fil du temps.	19
Figure 12: Schéma de la formation d'une mousse.	20
Figure 13: Photographie d'une mousse sèche polyédrique (à gauche) et schémas de l'adsorption des tensioactifs à l'interface entre trois bulles (à droite).	20
Figure 14: Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E.	21
Figure 15: Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle.	22
Figure 16: Structure de dodécylsulfate de sodium (SDS).	24
Figure 17: Schéma d'une cellule électrolytique.	30
Figure 18: Schéma montrant le principe de mesure de conductivité.	30
Figure 19: Conductimètre de type Adwa AD3000.	32
Figure 20: Schéma de la double couche et du potentiel Zeta.	34
Figure 21: Schéma d'une particule avec différentes valeurs du potentiel Zeta.	36
Figure 22: A) Schéma présentatif d'une cellule capillaire repliée jetable, B) Schéma présentatif d'une cuvette de dimensionnement jetable.	37
Figure 23 : Zeta potentiel de la gamme Malvern.	38
Figure 24: Balance de la gamme Pioneer.	41
Figure 25: Plaque chauffante avec agitateur.	43
Figure 26: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à T=25°C. .	45
Figure 27 : Variation de conductivité en fonction des concentrations du SDS à T=35°C.	46
Figure 28: Variation de conductivité en fonction des concentrations du SDS à T=45°C.	46
Figure 29: Variation de conductivité en fonction des concentrations du SDS à T=55°C.	47
Figure 30: Variation de CMC du SDS en fonction de température.	48
Figure 31: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS pour 20% du méthanol.	49
Figure 32: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [Méthanol]= 40%	50
Figure 33: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [Méthanol]= 60%	50
Figure 34: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [Méthanol]= 70%	51
Figure 35: Variation de la CMC du SDS en fonction de la concentration du Méthanol.	52

Figure 36 :Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [éthanol]= 20%.....	53
Figure 37 : Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [éthanol]= 30%.....	54
Figure 38 : Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [éthanol]= 50%.....	54
Figure 39 : Variation de la CMC du SDS en fonction de concentration de l'éthanol.	55
Figure 40 : Taille en fonction de la température ($C_{SDS} = 280\text{mg/ml}$).....	56
Figure 41 : Taille en fonction de la température ($c_{SDS} = 350\text{mg/ml}$).....	57
Figure 42 : Taille en fonction de la température ($c_{SDS} = 500\text{mg/ml}$).....	57
Figure 43 : Variation du potentiel Zeta en fonction du C_{SDS}	58

La liste des tableaux :

Tableau 1: Classification des surfactants en fonction de valeurs de HLB.	12
Tableau 2: fiche d'identité de SDS	25
Tableau 3: Fiche Technique du SDS [25].	25
Tableau 4: Variation de la conductivité en fonction de la concentration du SDS pour différentes températures.	44
Tableau 5: Variation de la CMC du SDS en fonction de température.	47
Tableau 6: Variation de la conductivité en fonction de la concentration du SDS pour différentes concentrations du méthanol.	49
Tableau 7: Variation de la CMC du SDS en fonction de concentration du Méthanol.	51
Tableau 8: Variation de la conductivité en fonction de concentration du SDS pour différentes concentrations du Ethanol.	53
Tableau 9: Variation de la CMC du SDS en fonction de concentration du l'éthanol.	55

La liste des abréviations :

SDS	Dodécyl sulfate de sodium
CMC	Concentration micellaire critique
PH	Potentiel hydrogène
T_K	Température de Krafft
HLB	Balance hydrophile-lipophile
M_h	Masse molaire de la partie hydrophile
M	Masse molaire de surfactant
E	Eau
H	Huile
G	La conductance
K	La constante de cellule
L	La distance entre les électrodes
S	La surface des électrodes
R	Résistance
σ	La conductivité
ρ	Résistivité
λ_i	Conductivité molaire
E	La constante diélectrique
η	La viscosité
Z	Le potentiel Zeta
DLS	Dynamic light scattering

Introduction

Générale

Introduction générale :

Introduction générale :

Les tensioactifs (ou agents de surface) sont des molécules amphiphiles synthétiques ou d'origine naturelle caractérisées par la coexistence de deux parties d'affinités contraires : une tête polaire hydrophile, soluble dans l'eau et insoluble dans l'huile, et une chaîne carbonée apolaire hydrophobe, soluble dans l'huile et insoluble dans l'eau.

Il existe ainsi quatre grandes classes : anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques. Les tensioactifs anioniques dont la tête polaire est chargée négativement, les cationiques ou la tête polaire est chargée positivement, les amphotères possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non-ioniques.

La spécificité structurale de ces molécules se traduit par le placement des surfactants à l'interface de deux phases, en abaissant la tension interfaciale, avant de s'auto-associer en milieu aqueux pour former des agrégats appelés micelles (de formes et de tailles diverses) à une concentration qui dépend de la nature du tensioactif.

Les tensioactifs sont utilisés aujourd'hui dans une large gamme d'applications industrielles, commerciales et médicales. En effet, en plus de leur présence bien connue dans les détergents et les produits d'usage personnels, la diversité de leurs applications s'étend des produits agroalimentaires à l'extraction du pétrole, en passant par l'industrie pharmaceutique, la bio/nanotechnologie, l'impression, et la solubilisation dans les émulsions diverses [1].

De ce fait, les tensioactifs sont des molécules indispensables à de nombreux éléments de notre vie quotidienne, ces molécules peuvent être influencées par plusieurs facteurs comme la température, l'ajout des sels et l'ajout des alcools.

Le tensioactif utilisé dans ce mémoire est le dodécyl sulfate de sodium (SDS), c'est un tensioactif anionique sous forme d'une poudre blanche, possédant des propriétés intéressantes grâce à sa structure amphiphile. Il est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits

Introduction générale :

cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices, ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive [2].

Le but du présent travail est d'étudier le comportement physico-chimique du tensioactif (dodécyl sulfate de sodium) en fonction de la température en solution aqueuse (25,35,45,55) (°C) avec un pas de 10°C, été même, d'étudier l'effet du solvant (méthanol et éthanol) avec des concentrations différentes, pour le méthanol (20,40,60,70) (%), et pour l'éthanol (20,30,50) (%).

Pour atteindre nos objectifs, nous avons divisé notre travail en trois grands chapitres afin de traiter les caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs :

- Le chapitre I est une étude bibliographique des tensioactifs, ainsi leurs propriétés physico-chimiques et leurs propriétés fonctionnelles, et pour conclure le chapitre nous citons quelques caractéristiques du SDS (dodécyl sulfate de sodium).
- Le chapitre II est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques, tels que le conductimètre et le Zettamètre.
- Le chapitre III rassemble les résultats de l'étude physico-chimiques de nos solutions aqueuses par les 2 méthodes (conductimétrique et Zettamétrique).

Introduction générale :

Références :

[1] Kendi, B., & Outmoune, F. (2015). Caractérisation physico-chimique de différentes classes de tensioactifs (Doctoral dissertation de Ecole National Polytechnique 10, Avenue Hassen Badi 16200 Alger).

[2] Ghezouali, C. (2010). Interaction des polyelectrolytes complexes tensioactifs (mémoire de Université Abou-Bakr Belkaid, Tlemcen).

Chapitre I :

Bibliographie sur les tensioactifs

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

I – Généralités sur les surfactants :

I-1- Historique :

L'histoire de la recherche sur les surfactants a commencée en 1929 avec la publication du physiologiste suisse Kert Von Neergaard, montrant que l'abaissement de la tension superficielle de l'interface air-liquide stabilise les alvéoles. Von Neergaard a également déclaré que la tension superficielle pourrait être importante pour le premier souffle d'un nouveau-né. Cependant, cette observation est restée sans suite pendant plusieurs années. À la fin des années 1940, la maladie des membranes hyalines était reconnue comme la cause la plus fréquente de décès chez les prématurés. La découverte histologique de membranes hyalines, n'a pas été observée à la naissance, mais s'est formée peu après à la suite d'une atelectasie et d'une lésion pulmonaire. Peter Gruenwald, pathologiste à New York, a poussé les découvertes de Von Neergaard un peu plus loin, lorsqu'il a proposé pour la première fois le lien entre la tension superficielle élevée et la formation de la membrane hyaline en 1947. Quelques années plus tard, la pédiatre Mary Ellen Avery s'est intéressée à la physiologie pulmonaire lorsqu'elle se remettait de la tuberculose, et le travail de John Cléments a attiré son attention. Cléments et al. avait démontré que la compression des films de surface d'extraits de poumons d'animaux abaissait la tension superficielle et il a été le premier à définir le matériau tensioactif du poumon comme un « surfactant » [1].

I-2- Définition de surfactant :

Un surfactant ou un tensioactif, est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces différentes.

Chaque surfactant est composé de deux parties de polarité différentes :

- ✚ **La tête polaire** : c'est la partie hydrophile (qui aime l'eau), cette partie contient des hétéroatomes comme O, P, S ou N.
- ✚ **La queue apolaire** : c'est la partie hydrophobe (plutôt soluble dans l'huile mais pas dans l'eau), ce sont des chaînes hydrocarbures qui contiennent huit jusqu'à dix-huit atomes de carbone ; elles peuvent être linéaires ou ramifiées [2].

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

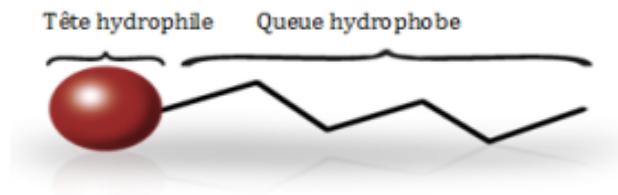


Figure 1: Représentation d'un surfactant.

Les surfactants sont utilisés dans plusieurs domaines comme la détergence à cause de leurs propriétés spécifiques : mouillantes, solubilisantes ; ils sont connus pour leurs capacités à enlever la saleté des surfaces comme la peau humaine, les textiles et autres solides ou cette capacité résulte des forces opposées entre la tête hydrophile et la queue hydrophobe [3].

I -3- Classes des surfactants :

Les surfactants sont généralement classés en deux catégories :

- Les surfactants naturels tels que le SCI (Sodium Cocoyl Isethionate)
- et synthétiques tels que les surfactants pulmonaires, ceux-ci sont classés en anionique, cationique, amphotère et non-ionique selon :
 - La nature de tête polaire (la charge).
 - La longueur de la partie hydrophobe.

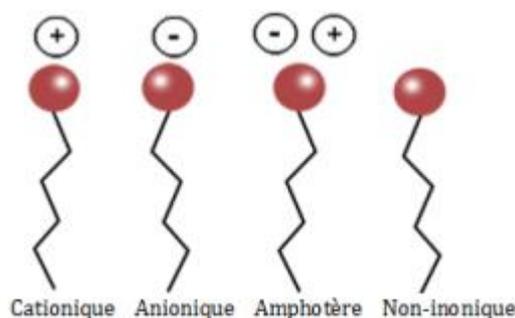


Figure 2: Les différentes classes de surfactants.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

I -3-1- Les surfactants naturels :

Les surfactants naturels sont extraits par des ressources naturelles d'origine animales ou végétales [4].

I -3-2- Les surfactants synthétiques :

I -3-2-1- Les anioniques :

Ce sont les surfactants les plus utilisés parmi tous les types de détergents ;ils libèrent une charge positive en solution aqueuse tout en gardant une charge négative pour être qualifiés d'anionique [5].

Parmi ces surfactants, on peut citer les sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) [4].

I -3-2-2-Les cationiques :

Les surfactants cationiques, ce sont les surfactants qui libèrent une charge positive (cation) dans une solution aqueuse, comme les sels d'ammonium quaternaire ou les alkyls pyridinium [5].

Ces composés sont généralement des agents antistatiques et des adoucissants pour produire le rinçage du linge, de cheveux et de textiles, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides [4].

I -3-2-3-Les amphotères :

Les amphotères possèdent deux groupes fonctionnels opposés, le premier anionique et l'autre cationique, on les détermine selon le pH, c'est-à-dire anionique à pH alcalin, cationique à pH acide et non-ionique à pH isoélectrique.

Il existe d'autres surfactants dit zwitterioniques ; ils présentent une structure bipolaire quelle que soit les valeurs du pH [3].

I -3-2-4- Les non-ionique :

Les surfactants non-ionique sont des molécules amphiphiles qui ne s'ionisent pas dans une solution aqueuse.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

Ils sont constitués par une chaîne hydrocarbonée à laquelle sont fixés plusieurs groupements polaires comme l'éther, l'alcool, carbonyle, amine, ...etc. [3].

II- Les propriétés physico-chimiques des surfactants :

II-1- Adsorption aux interfaces :

Un agent de surface comme son nom l'indique, est un composé qui s'adsorbe positivement à l'interface eau/air pour réduire le contact entre les queues hydrophobe de surfactants et l'eau, car cette partie n'est orienté que vers l'huile ou l'air.

Par conséquent, la surface liquide se modifie en remplaçant quelques molécules d'eau par des molécules de surfactants, et cela provoque l'abaissement de la tension de surface [4,6].

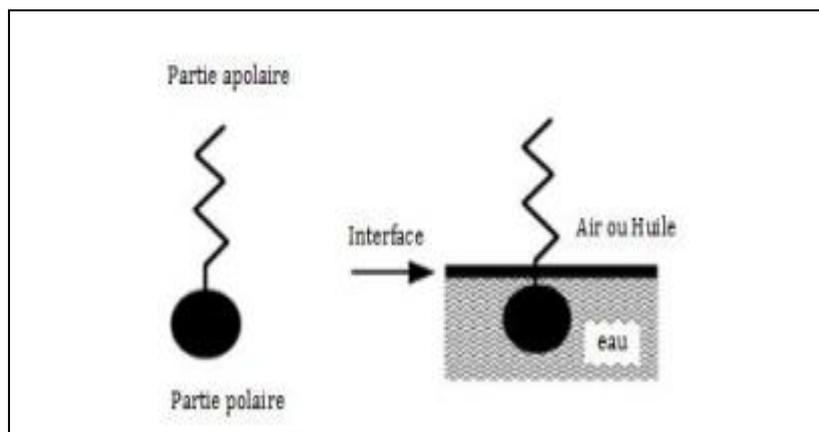


Figure 3: Adsorption de surfactant à l'interface.

II-2- Auto-agrégation ou micellisation :

Parmi les propriétés de surfactant, c'est l'adsorption aux interfaces dont les surfactants se partagent dans l'interface eau/air, à partir d'une certaine concentration (concentration micellaire critique CMC), l'interface se sature ce qui motive les molécules au sein de la solution de former des agrégats (micelles) en s'auto-assemblant [7].

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

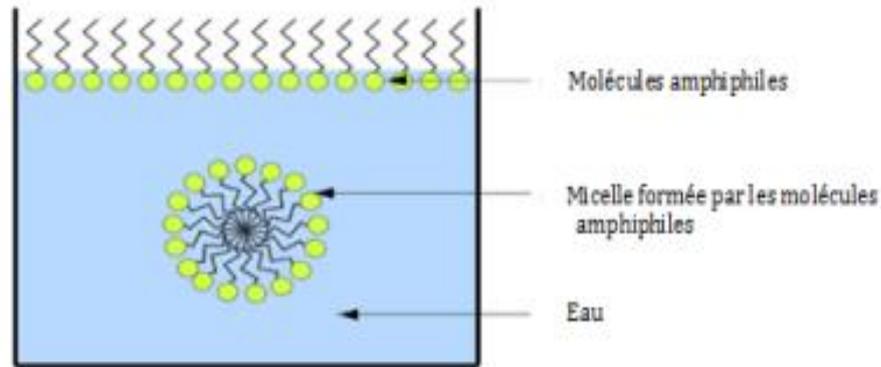


Figure 4: Phénomène de micellisation.

Le centre de micelle est composé des queues hydrophobes, tandis que le pourtour est composé d'un ensemble de têtes hydrophiles qui sont en contact avec l'eau.

Le type d'agrégats ou micelles dépend de :

- La nature de surfactant et sa concentration.
- Le rapport entre la taille de la partie hydrophobe et celle de la partie hydrophile.[2]

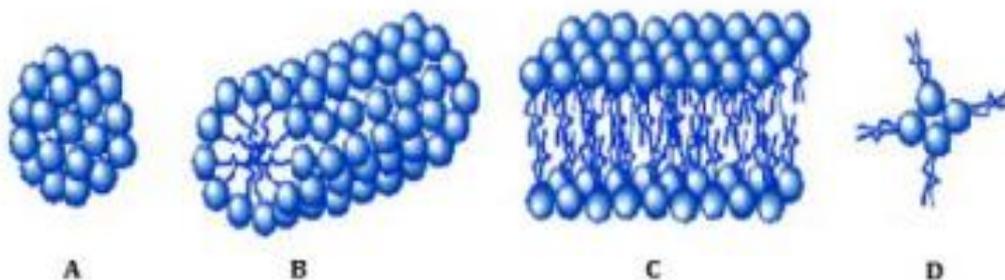


Figure 5: Les types des micelles, (A) micelle sphérique, (B) cylindrique, (C) structure en bicouche, (D) micelle sphérique inverse.

II-3- Solubilité :

Parmi les avantages de la connaissance de la solubilité, c'est qu'elle permet de choisir les produits les plus appropriés des applications caractéristiques et de connaître les conditions de leurs usages.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

La solubilité des surfactants dans l'eau dépend de sa concentration, de la valeur HLB (les parties hydrophobes et hydrophiles) et de la température [8].

Concernant, la variation de la solubilité en fonction de la température, on distingue deux cas :

- **Le point de Krafft** : ce phénomène concerne les surfactants ioniques, et c'est une zone de température de quelques degrés dans laquelle la solubilité augmente brusquement.

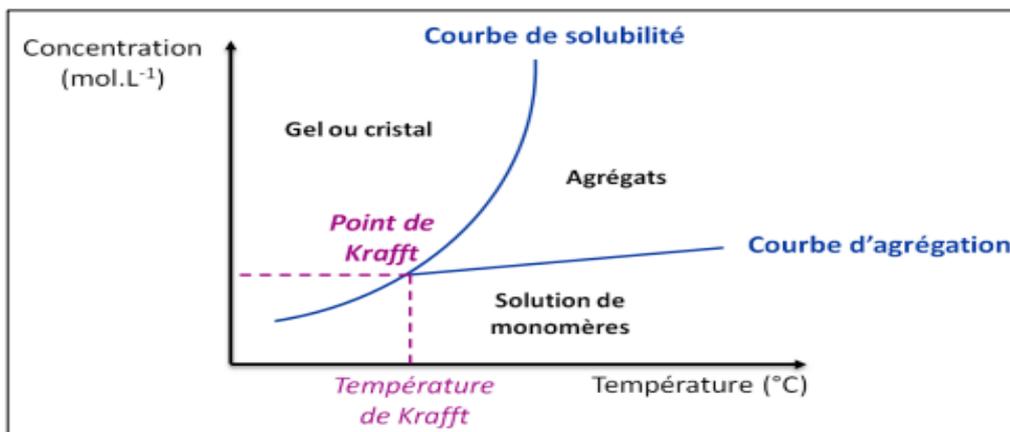


Figure 6: Représentation du point de Krafft.

Il est important de choisir un surfactant ionique dont le point de Krafft est inférieur à la température d'usage [9].

- **Le point de trouble** : ce phénomène concerne les surfactants non-ioniques (polyéthoxyles), cette température passe par une chute (un minimum) lors de l'augmentation de la concentration de surfactant.

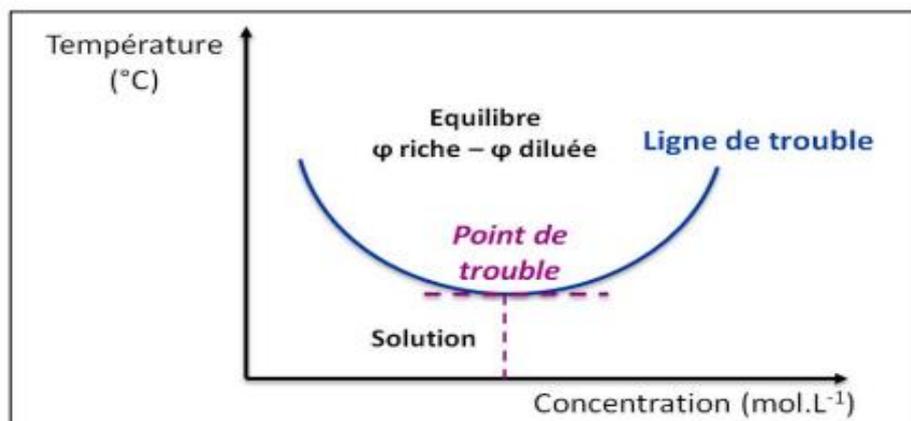


Figure 7: Présentation de point de trouble.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

NB. Il est important de choisir un surfactant non-ionique dont le point de trouble est supérieur à la température d'usage [9].

II-4- La concentration micellaire critique CMC :

La concentration micellaire critique est un intervalle de concentration qui correspond à la zone d'apparition de la première micelle. Cet intervalle peut être relativement large si le surfactant est un mélange d'espèces chimiques différentes entre elles.

La micelle est constituée d'un centre qui est à son tour composé des queues hydrophobes tandis que le pourtour de la micelle est un ensemble de têtes hydrophiles qui sont en contact avec l'eau.

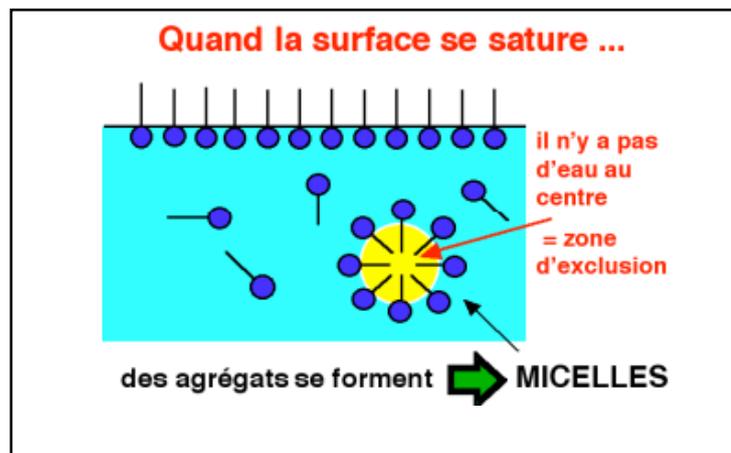


Figure 8: Formation des micelles de surfactant.

Il existe plusieurs méthodes pour détecter la valeur de CMC. Les méthodes les plus employées se basent sur le changement de la tension superficielle et de la conductivité électrolytique des solutions [10-11].

On peut citer quelques propriétés générales de la CMC :

- La CMC permet au surfactant de solubiliser les composés hydrophobes.
- La CMC est une valeur caractéristique de chaque surfactant.
- La tension superficielle diminue avec l'addition de surfactant, jusqu'à atteindre la CMC à laquelle la tension superficielle ne change plus.
- Le pouvoir solubilisant apparaît aux environs de la CMC.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

- La CMC dépend de la longueur de la chaîne hydrophobe : plus elle est longue plus la CMC est faible [12].

La valeur de la CMC dépend de plusieurs facteurs, tels que la longueur de la chaîne, la taille de la tête polaire ainsi que celle du contre-ion ; elle est influencée aussi par des facteurs externes, comme l'effet de température et l'effet d'alcool [13].

II-5- L'échelle hydrophile-lipophile :

L'échelle hydrophile-lipophile, dite HLB est une valeur empirique définie par Griffin [19], elle décrit l'affinité de surfactant avec le milieu aqueux et ses propriétés applicatives, en connaissant la polarité globale des molécules amphiphiles, plus la valeur de HLB augmente plus la partie hydrophile est dominante et vice versa.

L'échelle HLB présente l'expression directe de l'équilibre (hydrophile/lipophile) qui montre l'importance relative de la partie hydrophile par rapport à la partie lipophile (hydrophobe) d'un surfactant.

Griffin a proposé de calculer la valeur de HLB, adaptée aux surfactants non-ioniques seulement, car elle ne tient pas compte des contre-ions dans le cas des surfactants ioniques, ni de l'existence d'insaturation ou groupes fonctionnels sur les chaînes hydrophobes [7,9]

$$HLB = 20 \times \frac{M_h}{M} \quad (1)$$

D'où :

M_h : masse molaire de la partie hydrophile [g/mol].

M : masse molaire du surfactant [g/mol].

Pour tenir compte des surfactants ioniques, Davies et Rideal [20], ont développé une nouvelle méthode dite par contribution de groupe, elle est applicable aux tensioactifs ioniques et même pour les non-ioniques.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

Cette méthode permet de calculer la valeur de HLB par l'addition des incréments de valeur correspondants à chaque groupe ($i_{lipophile}$) ainsi qu'à la nature des sites hydrophiles présents ($i_{hydrophile}$).

On considère que l'équilibre (hydrophile/lipophile) est égal à 7, un surfactant a une tendance hydrophobe pour une HLB inférieure à 7, tandis qu'un surfactant à tendance hydrophile a une HLB supérieure à 7 [9].

$$HLB = 7 + \sum i_{hydrophile} - \sum i_{lipophile} \quad (2)$$

On remarque que la valeur de HLB s'étend sur échelle de 0 à 20, avec les valeurs basses (0 à 7) associées à lipophile (surfactants solubles dans la graisse) et les valeurs hautes (7 à 18) associées aux surfactants hydrophiles (surfactants solubles dans l'eau) [9].

Tableau 1: Classification des surfactants en fonction de valeurs de HLB.

Propriétés de surfactant	Valeur de HLB	Solubilité
Antimousse	1.5 – 3	↑ Lipophile
Emulsifiant eau dans huile	3 - 6	
Mouillant	7 - 9	
Emulsifiant huile dans eau	8 – 18	↓ Hydrophile
Détergent	13 – 15	
Peptisant – solubilisant	15 - 18	

III – Force à l'origine de micellisation :

A des concentrations inférieures à la CMC, les molécules du surfactant sont peu concentrées pour créer des agrégats. Lorsque la concentration augmente jusqu'au seuil d'agrégation, la formation des micelles commence.

Ces molécules amphiphiles sont constituées des chaînes hydrophobes qui sont en contact étroit avec leur têtes hydrophiles tournées vers le solvant (l'eau), formant donc des agrégats dont le cœur qui contient les chaînes hydrophobes est isolé de l'eau par la surface hydrophile [15].

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

Tanford. C a montré qu'il existe deux forces opposées qui sont responsables de la micellisation : l'interaction des chaînes hydrocarbonées avec l'eau permettent d'exclure la molécule amphiphile de l'eau, et l'interaction entre les têtes hydrophiles qui s'oppose à la micellisation [18].

III -1- Effet hydrophobe :

C'est l'interaction mise en place entre les solutés non polaires et l'eau. La force intérieure qui oriente les molécules hydrophobes à s'associer dans le but d'éviter le contact avec l'eau a tout d'abord été vue comme une attraction réciproque.

Cependant, d'après Tanford, cette attraction joue qu'un rôle mineur dans l'effet hydrophobe qui résulte principalement des forces attractives entre les molécules d'eau arrangées de façon isotrope, ou la structure serait détruite lors de l'injection d'un soluté quelconque dans l'eau.

Lorsque le soluté est polaire (ionique), il peut former de fortes liaisons avec les molécules d'eau qui combleront souvent la destruction du réseau natif du solvant, Ces substances sont facilement solubilisées dans l'eau.

Dans le cas des solutés apolaires (non-ioniques), une telle compensation n'existe pas et même leur dissolution dans l'eau n'est pas favorisée ; dans ce cas, les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau sont si fortes qu'elles doivent être fixées sous une forme dissoute aux alentours des molécules apolaires [15,18].

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

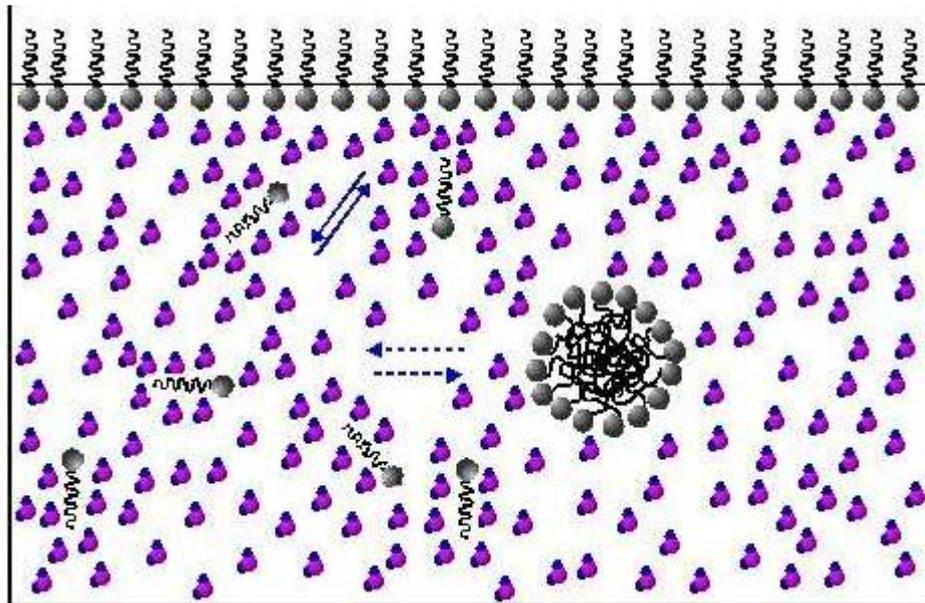


Figure 9: Représentation schématique des trois états dans lesquelles un amphiphile peut se trouver dans l'eau.

La figure ci-dessus, présente les deux processus mis en jeu lors de la dissolution de surfactant dans l'eau en raison de l'effet hydrophobe qu'il subit.

Quand un surfactant est dissous dans l'eau, les chaînes hydrophobes détruisent la structure de l'eau par un décalage dans les arrangements moléculaires de l'eau et qui résulte d'une ordonnance des molécules d'eau autour des chaînes hydrophobes. A faibles concentrations, les surfactants dirigent vers l'interface d'une manière à exclure les chaînes de l'eau, ce qui minimise l'énergie libre du système.

Lors de l'augmentation de surfactant jusqu'à atteindre la CMC, le décalage des arrangements des molécules d'eau peut être aussi diminué à cause de la formation des micelles dont les parties hydrophobes sont isolées du solvant.

Ce processus se traduit par une libération des molécules d'eau qui sont utilisées auparavant pour former la cage de solvation des chaînes hydrophobes, le désordre créé se traduit par une augmentation de l'entropie et d'une diminution de l'énergie libre du système.

Les chaînes hydrocarbonées qui se trouvent au cœur de la micelle sont désordonnées de sorte que la micelle hydrophobe est vue comme une poche de liquide hydrocarbonées. Les micelles

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

traditionnellement sont représentées avec des chaînes hydrophobes pliées et dirigées vers le centre de la micelle, bien que les chaînes hydrocarbonées classiques se diffèrent dans la proximité des têtes polaires et dans ce cas, l'eau contraigne les chaînes à se diriger de façon plus ou moins perpendiculaire à la surface, cependant, les effets de cette contrainte sont faibles [15].

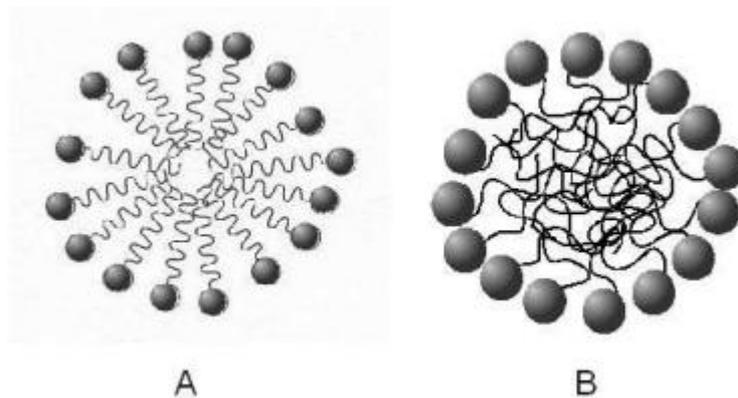


Figure 10: Représentations schématiques d'une micelle. A) schéma traditionnel) schéma plus réaliste.

III -2- L'interaction répulsive entre les têtes polaires :

La formation des micelles est la résultante de deux forces opposées, l'effet hydrophobe qui est la force principale de cette formation et qui est également le responsable de l'adsorption aux interfaces et la force opposée traduit l'effet hydrophile.

Les molécules amphiphiles seront soumises à une répulsion électrostatique due à la proximité des molécules voisines de même charges électriques, ce processus augmente l'énergie libre et défavorise la micellisation, tout en étant influencé par la nature de la tête polaire, sa taille et sa valence.

Dans le cas où la répulsion entre les têtes polaires est faible, la micellisation aura lieu, tandis que si elle est forte par rapport à l'effet hydrophobe, le surfactant restera sous forme de monomères. L'auto-association de surfactant mis en jeu l'habituelle balance entre les interactions hydrophobes et hydrophiles, dans le cas des surfactants ioniques les interactions électrostatiques jouent un rôle primordial [15].

IV- Les paramètres influençant la CMC :

IV-1 – Effet de la structure de surfactant :

IV-1-1- Nature de la tête hydrophile :

La nature de la tête polaire influence la concentration micellaire critique, car elle dépend de la nature des interactions électrostatiques présentes au sein de la solution qui, elles-mêmes dépendent de la nature des têtes polaires (hydrophiles) et des charges qu'elles portent.

Tous d'abord il faut comparer la valeur de la CMC entre les surfactants ioniques et les surfactants non-ioniques, par conséquent, les surfactants ioniques possèdent des valeurs de CMC plus élevées ($10^{-3}M$) par rapport aux surfactants non-ioniques qui possèdent des valeurs plus faibles ($10^{-4}M$). En effet, la solubilité de ces derniers est plus faible que celle du surfactant ionique.

Cette différence est donc attribuée aux interactions répulsives fortes entre les têtes polaires des surfactants ioniques qui sont également un facteur défavorisant la micellisation ainsi que la croissance des micelles. Par contre, dans le cas des surfactants non-ioniques, les interactions répulsives sont plus faibles, ce qui favorise la micellisation et aussi la croissance micellaire. [13-14]

IV-1-2- La longueur de la chaîne hydrophobe :

La variation de la longueur de la chaîne hydrophobe (carbonée) joue un très grand rôle dans les paramètres influençant la CMC, ainsi, plus la longueur de la chaîne augmente plus la valeur de la CMC diminue.

On peut obtenir un minimum de CMC quand la chaîne carbonée contient plus de 18 carbones dans lesquelles la variation de la CMC devient presque nulle en raison d'un phénomène d'enroulement des longues chaînes.

L'allongement de la chaîne hydrophobe n'influe pas seulement la CMC, mais aussi il provoque la diminution de la solubilité des surfactants où cette réduction induit une auto-agrégation plus rapide [4,14].

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

IV-1-3- La nature de contre-ion :

Dans le cas des surfactants ioniques, le contre-ion peut être considéré comme une partie intégrante de la tête polaire à cause de son influence sur les propriétés, en fait la nature du contre-ion a un impact important sur la solubilité des molécules amphiphiles.

En outre, la CMC d'un surfactant reflète le degré de liaison des contre-ions à la micelle, laquelle est influencée par la nature du contre-ion.[15]

IV-2- Effet de la température :

La température est un facteur clé de la micellisation et de la solubilité.

Pour un surfactant ionique l'analyse de micellisation montre qu'au dessous d'une certaine température caractéristique du surfactant considéré, on n'obtient aucune micelle. Cette température est dite la température de Krafft (TK) , à laquelle les micelles commencent à se former.

Par contre pour les températures les plus élevées $T > TK$, on observe deux effets contraires.

Le premier effet où il peut y'avoir une légère augmentation de la CMC à cause de l'augmentation de l'agitation thermique.

Le deuxième effet au contraire, induit une diminution de la CMC qui résulte de la déshydratation du groupe hydrophile.

Pour un surfactant non-ionique, l'augmentation de la température diminue la CMC, ceci est dû à l'augmentation de l'hydrophobicité causée par la destruction des liaisons hydrogène entre l'eau et les têtes hydrophiles des surfactants non-ioniques [4,8,16].

IV-3- Effet de l'ajout d'alcools :

La présence de l'alcool dans la solution aqueuse de surfactant facilite la formation des micelles et cela revient au rôle que joue l'alcool comme étant un Co-surfactant qui est capable d'améliorer l'action de surfactant en s'adsorbant à l'interface ou au cœur des micelles. Donc les alcools font partie de la micelle, il faut alors une petite quantité de surfactant pour former les micelles. Autrement dit, la formation des micelles à une CMC plus faible.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

Ainsi, plus la concentration de l'alcool augmente plus la CMC diminue [17].

IV -4- Effet de l'ajout du sel :

L'ajout de sel dans la solution de surfactant est une autre façon de réduire la CMC de surfactant. En général, les forces répulsives entre les groupes de tête de surfactants ioniques luttent contre l'agrégation. En présence de sel, les forces répulsives du groupe de tête de surfactant diminuent à cause de l'effet de l'écrantage électrostatique, et de cela il en résulte une diminution de la CMC ce qui est en faveur aussi de la croissance de la taille micellaire. Ce changement de CMC du tensioactif en présence de sel peut être attribué aux effets « salting out » ou « salting in » sur les différents groupements hydrophobes du tensioactif. Si la concentration en sel augmente, le coefficient d'activité augmente et l'effet provoqué est le « salting out », dans le cas inverse, le sel solubilisé provoque un effet de « salting in » [16,21].

L'effet de la concentration d'un électrolyte sur la CMC est traduit par l'équation suivante :

$$\log CMC = -a \log C_i + b \quad (3)$$

Avec :

a et b des constantes liées à la tête ionique, à une température donnée.

C_i : la concentration totale en contre ions dans la solution.

V – Le marché des surfactants :

L'intérêt croissant des consommateurs pour les produits écologiques influe de plus en plus le marché des produits de nettoyage. Cette matière première biodégradable contient moins de conservateurs et de produits pétrochimiques. Les surfactants sont des échantillons de matériaux qui ont gagné en importance dans les tentatives de créer ou de transformer des produits, les rendant plus écologiquement durables.

Des études récentes ont montré que le marché mondial croît continuellement et de nouvelles initiatives sont à la recherche de substituts biologiques pour les tensioactifs synthétiques. Les ventes de produits de surfactants devraient atteindre 2,6 milliards en 2023.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

Cependant, l'un des plus grands obstacles à l'utilisation généralisée des surfactants dans les industries est leur coût élevé. Le prix de surfactant est dû à des facteurs de production, tels que des rendements plus faibles, des délais plus longs, des coûts de traitement plus élevés en aval et des besoins en énergie pour la stérilisation.

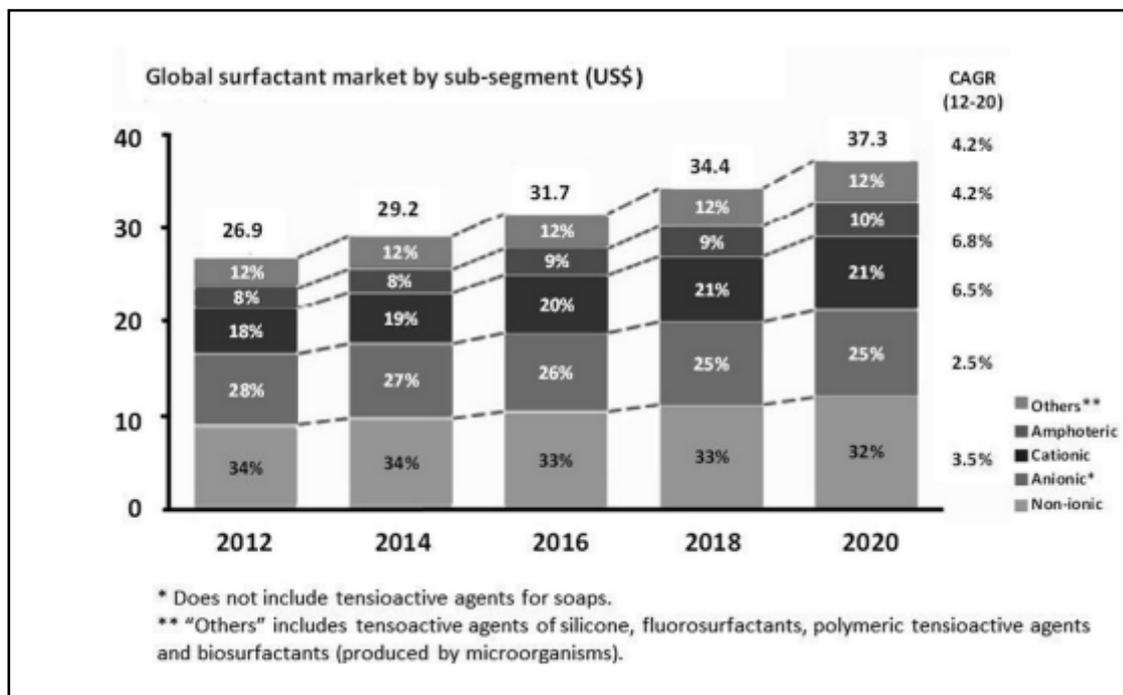


Figure 11: Positionnement mondial dans la production de surfactants synthétiques au fil du temps.

VI- Les propriétés fonctionnelles des surfactants :

Les solutions aqueuses de surfactant possèdent des propriétés fonctionnelles, auxquelles sur la base de ces propriétés les surfactants sont achetés, on peut appeler les propriétés fonctionnelles par les pouvoirs.

VI-1- Le pouvoir moussant :

C'est le principale pouvoir de l'interface liquide/air, où la mousse représente l'ensemble de bulles de gaz séparées par des lamelles de liquides qui sont des particules à faces plus ou moins planes et parallèles. Dans ce cas, les surfactants vont s'adsorber aux interfaces gaz/liquide et se stabilisent par l'abaissement de la tension superficielle élevée qui tend à faire grossir les bulles de gaz pour minimiser la surface interfaciale entre elles [9,23].

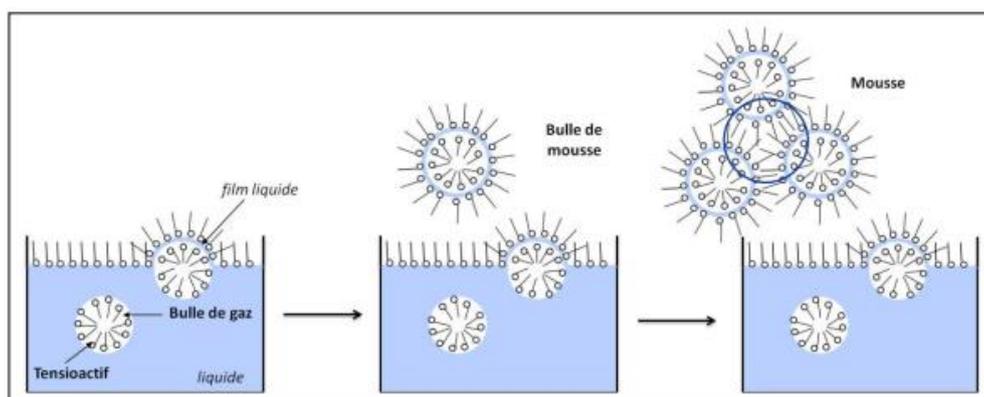


Figure 12: Schéma de la formation d'une mousse.

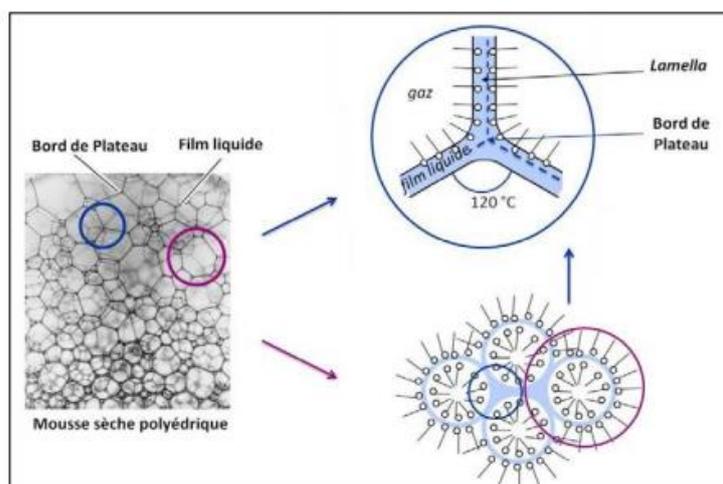


Figure 13: Photographie d'une mousse sèche polyédrique (à gauche) et schémas de l'adsorption des tensioactifs à l'interface entre trois bulles (à droite).

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

VI-2- Le pouvoir mouillant :

Le pouvoir mouillant est le degré d'aptitude d'une solution à s'étaler sur une surface cette propriété est mise à profit directement quand la surface est lisse (traitement phytosanitaire des feuilles), mais quand il s'agit d'une surface poreuse (textile, bois, cuir), le pouvoir mouillant est lié à plusieurs facteurs, comme la vitesse d'adsorption des molécules, la viscosité des interfaces, etc...

VI-3- Le pouvoir émulsifiant :

Une émulsion est une dispersion de particules liquides dans une autre phase liquide non-miscible, ce phénomène est appelé émulsification.

Le pouvoir émulsifiant est le degré d'aptitude d'un surfactant à faciliter la formation d'une émulsion, selon les propriétés physico-chimiques et le protocole d'émulsification, on obtient soit une émulsion eau dans l'huile (E/H), ou l'huile dans l'eau (H/E).

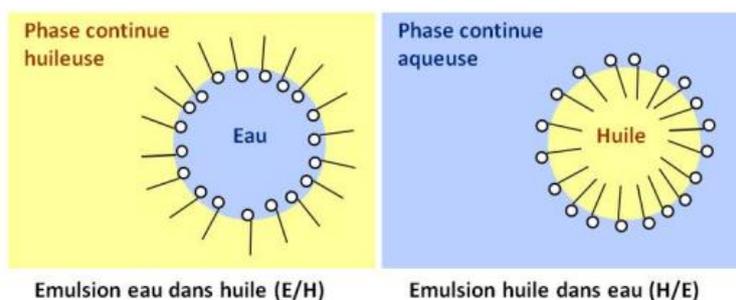


Figure 14: Structure microscopique d'émulsions E/H et H/E.

VI-4- Le pouvoir solubilisant :

Quand on émerge des substances organiques peu ou pas soluble dans l'eau, elles peuvent s'incorporer au sein d'un cœur lipophile des micelles de surfactant, et là on remarque alors une solubilisation, cette propriété est très importante dans le domaine de la détergence.[23]

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

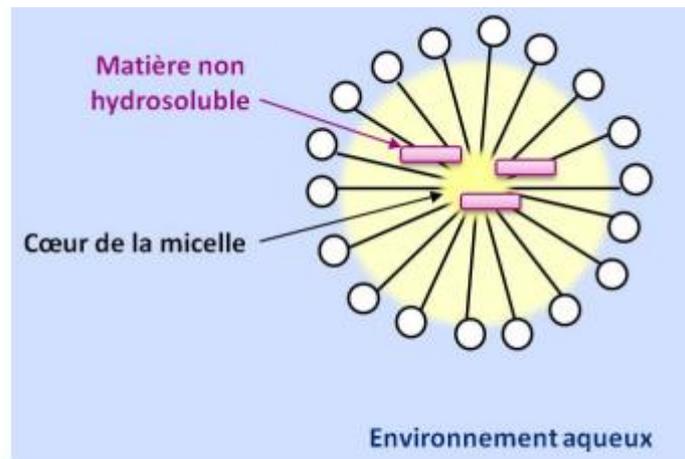


Figure 15: Solubilisation d'un substrat lipophile dans une micelle.

VI-5- Le pouvoir détergent :

La détergence est un enchainement de faits qui sont basés sur des phénomènes de mouillage, d'adsorption aux interfaces liquide/solide, de solubilisation et d'émulsification.

Le pouvoir détergent représente la capacité d'un surfactant à détacher les salissures qui adhèrent à un support, grâce à leur structure amphiphile.

Ils permettent d'abandonner les salissures dans l'eau en abaissant leurs tensions superficielles. Pour cela, ils sont très utilisés dans le nettoyage de la vaisselle, du linge et même pour les sols.

Le pouvoir détergent dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature du support solide et celle de la salissure, les conditions du lavage (durée, température, agitation et le pH) et l'existence d'additifs comme les alcools, les sels et les particules organiques [8].

VI-6- Le pouvoir dispersant :

La dispersion, c'est la suspension des particules solides (organiques ou minérales) séparées entre elles dans un liquide (organique ou aqueux).

Nous utilisons dans la plupart du temps, les surfactants qui possèdent les propriétés particulières (le pouvoir dispersant) qui permet d'éviter la déposition des particules par gravités et de la maintenir en suspension dans un liquide.

Les particules dispersantes permettent de fixer les particules hydrophobes maintenues dans une solution hydrophile comme l'eau, ce qui permet de former la dispersion.

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

On utilise la dispersion dans les industries de boues de forage, colorants pour teinture et ciments [8].

VII- Le domaine d'application des surfactants :

L'utilité des surfactants sur le marché mondial a connu une croissance constante ces dernières années. Le marché mondial des tensioactifs est en phase de transition : diversification ou consolidation. Les applications de différents types de surfactants dans divers champs ont été rapportées comme suit :

VII- 1-Produits pharmaceutiques et cosmétiques :

Au cours des dernières décennies, un accent particulier a été mis sur l'utilisation de surfactants dans l'application pharmaceutique. Les surfactants ont été utilisés comme adjuvant pharmaceutique pendant de nombreuses années en raison de leurs propres liens fonctionnels uniques. Par ailleurs, ils ont été couramment utilisés dans les produits pharmaceutiques comme émulsifiants et agents mouillants.

Par exemple, les surfactants d'ammonium quaternaire ont reçu beaucoup plus d'attention dans le domaine biomédical, en raison de leur activité antibactérienne, antivirale et antifongique.[24]

VII -2-Détergents et produits de nettoyage :

Chaque année, plus de 50 millions de tonnes de détergent sont utilisés dans le monde sous toutes leurs formes (poudre, liquide, barre, pâte, forme, pièce moulée, etc.)

Le surfactant est l'un des ingrédients les plus fondamentaux pour la formulation de détergent et d'autres agents de nettoyage. La fonction principale de tous les agents de nettoyage est l'élimination des matières grasses de la surface qui est typiquement réalisée à l'aide de surfactants, car ils peuvent solubiliser de manière effective ces molécules en formant des micelles. Les queues hydrophobes du surfactant emprisonnent fermement le sol huileux et s'y adsorbent tandis que leur tête hydrophile se dirige vers l'eau. L'huile ou la graisse est ainsi dispersée dans l'eau en formant une émulsion huile-eau. Sous cette forme, il peut être rincé.

Par exemple, le surfactant anionique est le composant le plus important des détergents à lessive, tandis que les surfactants cationiques sont couramment utilisés dans les produits de soins capillaires car, ils rendent les cheveux plus doux, soyeux et brillants [24].

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

VII -3-Bioremédiation :

La bioremédiation est un processus de transformation biologique des composés organiques grâce à un micro-organisme vivant, c'est une nouvelle technique de gestion des déchets largement utilisée pour éliminer ou neutraliser les polluants environnementaux d'un site contaminé. Le procédé de bioremédiation assistée par surfactant peut être utilisé comme méthode effective et conventionnelle par rapport aux processus chimiques établis précédemment pour l'élimination des espèces toxiques de métaux lourds. L'application de surfactant ou d'agrégats micellaires pour isoler les ions de métaux lourds de l'eau gagne maintenant en popularité selon le procédé d'ultra pénétration améliorée par micellaire ,où le surfactant est choisi comme charge opposée aux ions toxiques cibles.

Par exemple, le SDS a été utilisé pour accélérer le taux de bioremédiation du chrome hexavalent par l'extrait aqueux de bagasse de canne à sucre [24].

VIII- Dodécyl sulfate de sodium :

VIII-1- Définition et structure :

Le Laury sulfate de sodium ou dodécylsulfate de sodium (en anglais, Sodium Dodécyl Sulfate ou SDS ou/ NaDS), est un composé chimique largement utilisé en plusieurs domaines, tels que le domaine de détergence, cosmétique et pharmaceutique. C'est un tensioactif anionique sulfaté au pouvoir détergent et moussant très puissant, il se compose d'une chaîne carbonée de 12 carbones et d'une tête sulfaté chargée négativement sur laquelle est fixé un contre ion le sodium, Na^+ , de formule $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S})$ [25 ,26].

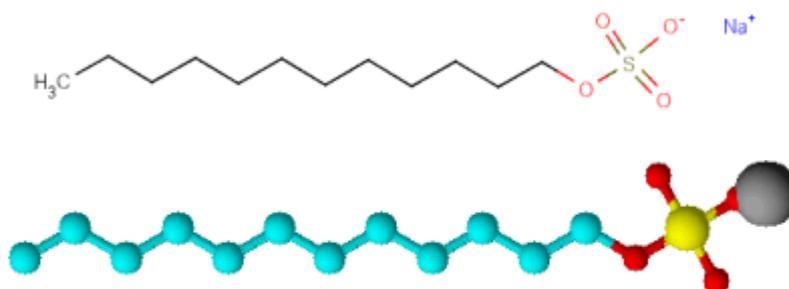


Figure 16: Structure de dodécylsulfate de sodium (SDS).

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

VIII-2-La fiche d'identité du SDS :

Le tableau suivant affiche les renseignements correspondant au SDS :

Tableau 2:fiche d'identité de SDS

Formule brute	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S
Abréviation	SDS
Fonction	Tensioactif, agent moussant et détergent
N°cas	151-21-3
N°ENC	205-788-1
Catégorie	Composé chimique
Pourcentage des atomes	C 49,98 %, H 8,74 %, Na 7,97 %, O 22,19 %, S 11,12 %

VIII-3- Les propriétés physico-chimiques du SDS :

Le tableau suivant présente les propriétés et les paramètres physico-chimiques du sodium lauryl sulfate. Ces renseignements sont très utiles dans les formulations des produits utilisant le SDS.

Tableau 3:Fiche Technique du SDS [25].

Etat physique	Solide
Aspect	Poudre blanche
Odeur	Odeur caractéristique d'acide gras
Masse moléculaire	288.4 g/mol
HLB	40
Densité	1.05 g/cm ³ à 20°C
Point de fusion	205.5°C
Point éclair	> 95 ° C
Solubilité	100,00 g/l à 20 °C (eau) soluble dans le solvant polaire
pH	7,3 solutions aqueuses 2%

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

Stabilité	Stable dans conditions ordinaires, instable lorsque est chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des fumées toxiques d'oxydes de soufre et d'oxyde de sodium.
Incompatibilité	Avec acides à $\text{pH} \leq 2.5$, agent oxydant fort

VIII-4-Interaction SDS-alcool :

Les alcools sont des liquides auto-associés par liaison H, les alcools possèdent le groupe hydrophile-OH ainsi que le groupe hydrophobe.

Le mode d'interaction de ces deux groupes vers le SDS est complètement différent, le groupe hydrophile-OH d'un alcool forme une liaison H avec le SDS aqueux par des interactions hydrophiles et perturbe la structure aqueuse du SDS, tandis que le groupe alkyl favorise la structure des molécules aqueuses de SDS entourant ce groupe, par l'hydratation hydrophobe [27].

VIII-5-Effet de température sur le SDS :

Le changement de la température a un effet important sur la formation de la mousse du SDS.

Avec l'augmentation de la température, la capacité d'adsorption diminue, la zone exclusive de molécules augmente et l'élasticité de surface diminue, ce qui entraîne une réduction de la stabilité de la mousse. L'augmentation de la température influe aussi l'augmentation de la vitesse de dissociation du SDS dans la solution aqueuse augmente ou la force entre le groupe hydrophile avec la charge et le milieu d'eau est améliorée [28].

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

Références :

- [1] Blennow, M., & Bohlin, K. (2015). Surfactant and non invasive ventilation . neonatology, 107(4), 330-336.
- [2] Benouis, C.(2021). Etude physico-chimique de complexe (polymère modifié à base d'un biopolymère-surfactant). Thèse de doctorat de l'Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen.
- [3] Prasad Niraula, T., Chatterjee, S. K., & Bhattarai, A. (2018). Studies on the behavior of anionic surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS). Nepal: LAP LAMBERT Academic Publishing.
- [4] Douffi, S., & Chidai, C. (2021). L'effet de la température sur la concentration micellaire critique du tensioactif CTAB (Doctoral dissertation, Université mohamed boudiaf-M'sila).
- [5] Anthony, Hutin. (2019). Les tensioactifs. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [6] Noiret, N., Benvegna, T., & Plusquellec, D. (2002). Tensioactifs à base de substances renouvelables. Actualité Chimique, (11/12), 70-75.
- [7] Dussaussoy, B. (2021). Application des tensioactifs biosourcés à la remédiation des sols pollués aux hydrocarbures (Doctoral dissertation, Université de Technologie de Compiègne).
- [8] Kendi, B., & Outmoune, F. (2015). Caractérisation physico-chimique de différentes classes de tensioactifs (Doctoral dissertation de Ecole National Polytechnique 10, Avenue Hassen Badi 16200 Alger).
- [9] Ludot, C. (2013). Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique (Doctoral dissertation, Reims).
- [10] Salager, JL. (1993).surfactifs en solution aqueuse (université de los Andes).
- [11] Hadj Mohamed, A. (2013). Etude des propriétés thermodynamiques d'un surfactant(Doctoral dissertation Université Abou-bakr Belkaid Tlemcen)
- [12] Castellazzi, P. (2011). Répartition et comportement d'un surfactant amphotérique utilisé dans un procédé de décontamination de sols pollués par du plomb et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- [13] Nouas, M. (2010). Effet de la longueur de la chaine sur les propriétés physico-chimiques un système de tensioactif mixte cationique non-ionique (université d'Oran)
- [14] Lounis, H., & Lahouazi, K. (2017). Etudes des propriétés physico-chimiques d'une série des tensioactifs anionique/non ionique. Application dans les systèmes mixte: ionique/non ionique (Doctoral dissertation,Université akli mohand oulhadj-bouira).
- [15] Manet,S.(2007). Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).

Chapitre I : Bibliographie sur les tensioactifs

- [16] Messaad, H., & Ahlam, W. (2017). L'effet de la température sur les propriétés (CMC) de tripolyphosphate de sodium (STPP) (Doctoral dissertation, Université de M'sila).
- [17] Abram, T., & Chfaira, R. (2015). Etude de la solubilisation micellaire ionique d'un polluant organique, cas du phénol (Study of micelle solubilization ionic of an organic pollutant case of phenol). *J. Mater. Environ. SCI*, 6, 491-498.
- [18] Tanford, C. (1980). *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes* 2d ed. J. Wiley...
- [19] Griffin, W. C. *J. Soc. Cosmet. Chem.* (1949), Classification of Surface-Active Agents by "HLB". *The Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1, 311-326.
- [20] Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena* 2nd ed., Academic Press: New York, 1963, p 371-374.
- [21] Demissie, H., & Duraisamy, R. (2016). Effects of electrolytes on the surface and micellar characteristics of Sodium dodecyl sulphate surfactant solution. *J. Sci. Innov. Res.*, 5(6), 208-214.
- [22] Farias, C. B. B., Almeida, F. C., Silva, I. A., Souza, T. C., Meira, H. M., Rita de Cássia, F., ... & Sarubbo, L. A. (2021). Production of green surfactants: Market prospects. *Electronic Journal of Biotechnology*, 51, 28-39.
- [23] Bouyahiaoui, S. (2000). *Synthèse de tensioactifs anioniques à partir d'huiles naturelles et leur application industrielle* (Doctoral dissertation).
- [24] Sar, P., Ghosh, A., Scarso, A., & Saha, B. (2019). Surfactant for better tomorrow: applied aspect of surfactant aggregates from laboratory to industry. *Research on Chemical Intermediates*, 45, 6021-6041.
- [25] Larrouy, M. (2015). *LE SODIUM LAURYL SULFATE* (Doctoral dissertation, Université de Québec).
- [26] Lachapelle, J. (2004). Microscopie, méthodes d'examen, colorations. *Revue du Cercle de Mycologie de Bruxelles*, 4, 35-71.
- [27] Motin, M. A., Mia, M. H., & Islam, A. N. (2015). Thermodynamic properties of Sodium Dodecyl Sulfate aqueous solutions with Methanol, Ethanol, n-Propanol and iso-Propanol at different temperatures. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(2), 172-180.
- [28] Gao, M., Chen, G., Bai, Y., Zhang, R., Zhang, J., Zhu, S., ... & Dong, S. (2020). Modification of sodium dodecyl sulfate and evaluation of foaming activity. *Comptes Rendus. Chimie*, 23(9-10), 551-561.

Chapitre 2 :

Méthodes de caractérisation

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

I – Introduction générale :

Deux techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques de nos solutions à savoir :

- La conductimétrie, pour déterminer graphiquement les valeurs de CMC de chaque solution à partir de leurs grandeurs de conductivité.
- La Zeta métrie pour déterminer le potentiel Zeta, le volume des micelles ainsi que leurs nombres. Ces valeurs expérimentales nous permettent de suivre la micellisation ainsi que la morphologie des micelles.

II- Conductimétrie :

II -1- Introduction :

La conductimétrie est une technique d'analyse importante, énormément utilisée aujourd'hui dans les applications de contrôle de qualité surtout pour les différents types d'eau. Cette technique consiste à mesurer la conductance des solutions qui traduit la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique ; elle dépend de la concentration de solution et du nombre d'ions porteurs de charges et qui permettent de conduire le courant électrique. Ce courant ionique est la résultante d'un déplacement dans les deux sens inverses. Les ions se déplaçant vers la cathode de la cellule de mesure s'appelle cations les autres ions se déplaçant vers l'anode sont appelés anions [1,2].

II -2- Principe de fonctionnement d'un conductimètre :

Le conductimètre n'est autre qu'un ohmmètre alimenté en courant alternatif avec une fréquence déterminée entre les bornes d'une cellule de mesure plongée dans la solution, cette dernière est constituée d'un corps en verre portant deux plaques de platine parallèles et de mêmes surfaces, séparées d'une distance de longueur L [3].

La conductivité de la solution est donnée par :

$$\sigma = G \times K \quad (\text{II-1})$$

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

Avec :
$$K = \frac{L}{S} \quad (\text{II-2})$$

Où :

σ : la conductivité (S/cm).

G : la conductance (S)

K : la constante de cellule (cm^{-1})

L : la distance entre les électrodes (cm)

S : la surface des électrodes (cm^2) [4].

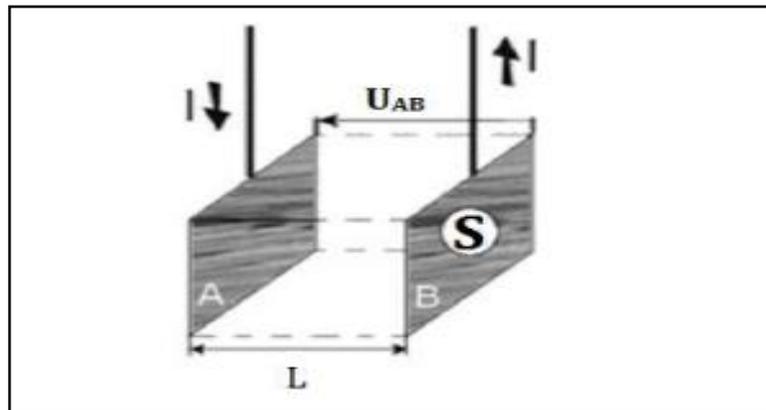


Figure 17: Schéma d'une cellule électrolytique.

Lors de l'application du potentiel aux électrodes, un courant électrique traverse la solution, dont les cations migrent vers l'électrode négative et les anions se dirigent vers la direction de l'électrode positive [4].

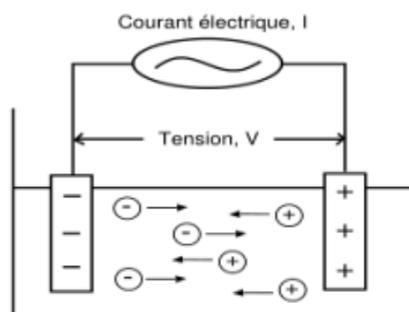


Figure 18: Schéma montrant le principe de mesure de conductivité.

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

II -3- Conductance et résistance :

La résistance d'une solution trompée dans la cellule de mesure du conductimètre est donnée par l'équation suivante :

$$R = \rho \times \frac{L}{S} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

ρ : résistivité ($\Omega \cdot \text{m}$).

$\frac{L}{S}$: la constante de cellule K (m^{-1} ou cm^{-1}).

La conductivité σ (S/cm) est l'inverse de la résistivité, alors que la conductance G est l'inverse de la résistance.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\text{II.3})$$

Où :

R : Résistance (Ω).

II-4- Conductivité spécifique :

C'est la conductivité qui précède la CMC et qui présente la totalité des conductivités partielles du surfactants ionique et contre-ion [5].

$$\text{D'où:} \quad \sigma = \sum \sigma_i \quad (\text{II.4})$$

$$1000 \sigma = \sum_i C_i \lambda_i \quad (\text{II.5})$$

Avec :

λ_i : conductivité molaire ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

$$1000 \sigma = C_c \cdot \lambda_c + C_i \cdot \lambda_i \quad (\text{II.6})$$

λ_i, λ_c : conductivité molaire d'ion et du contre-ion respectivement .

C_i, C_c : concentration d'ion et du contre-ion respectivement.

II -5- Appareillage :

Toutes les mesures conductimétriques de nos solutions avec ou sans alcools, et avec différentes températures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre, de marque « Adwa AD 3000 ». Les solutions étudiées sont piégées dans une cellule de verre portant 2 plaques de platine de type CDC 641T, avec une constante $K = 0.805 \text{ cm}^{-1}$.

Cet appareil affiche directement la valeur de conductivité et de température détecté avec un capteur de température intégré.



Figure 19: Conductimètre de type Adwa AD3000.

III- Zétamétrie :

III-1- Introduction :

La zétamétrie est une technique d'analyse très utilisée dans plusieurs domaines de la physico-chimie. Elle permet d'étudier la taille, le potentiel électrique (potentiel Zeta) et la stabilité des particules en suspension ou en solution sous l'effet d'un champ électrique.

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

Ces propriétés peuvent être déterminées en fonction de plusieurs facteurs, tels que les additifs, la dilution au moyen d'un autotitrateur et le pH.

Concernant la taille des particules, elle est mesurée dans un intervalle allant de 0.6nm jusqu'à 6µm par diffusion dynamique de la lumière en se basant sur le mouvement Brownien des particules. Cette propriété peut être mesurée en utilisant une cuve spéciale pour la mesure de la taille dite « Disposable sizing cuvette » à une température donnée.

Le potentiel Zeta mesuré par cet appareil et qui correspond à la charge des particules présentes dans la solution est déterminé par la combinaison des techniques de vélocité Doppler et d'électrophorèse.

III-2- Le potentiel Zeta:

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, le potentiel développé par ces particules dépend de leur charge et de leur cortège ionique [6].

Ce nuage d'ions est constitué d'une double couche électrique bien que la première partie d'ions présente une région d'intérieure dite couche arrière ou couche dense, dont les ions sont fortement liés à la particule, et une région extérieure (diffuse) où les ions ne sont pas ou peu liés avec la particule.

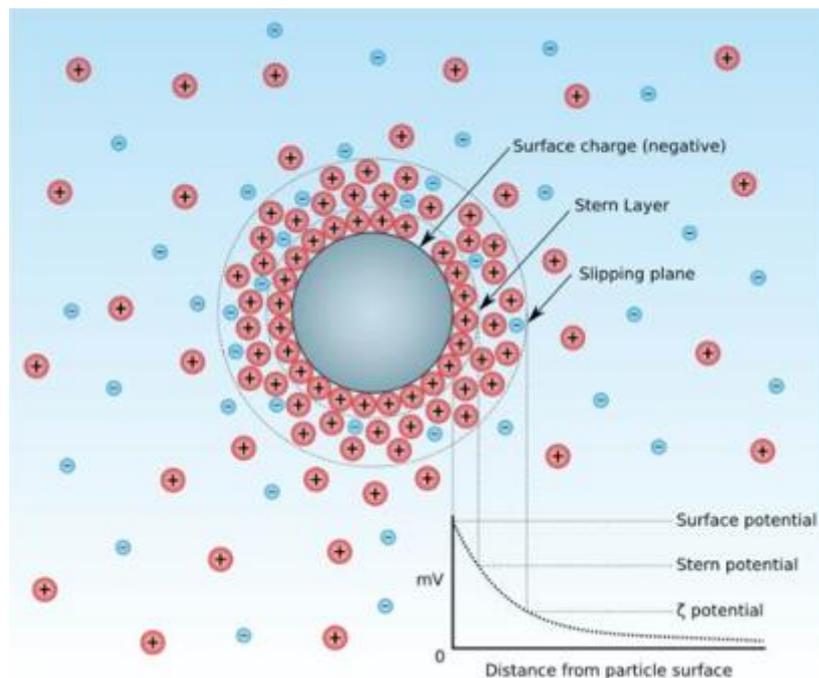


Figure 20: Schéma de la double couche et du potentiel Zeta.

Ces deux régions sont séparées par un plan de cisaillement, la position de ce plan correspond à la frontière entre la couche dense et la couche diffuse, autrement dit cette position correspond au potentiel Zeta. Ce dernier définit la différence de potentiels entre le milieu de dispersion et le potentiel de surface, et qui présente aussi la mesure de l'intensité de répulsion électrostatique entre les particules. Cette mesure apporte une compréhension des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation, et formation des émulsions ou de suspension.

La mesure de potentiel Zeta permet d'étudier une large gamme d'applications, tels que l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, électronique et l'industrie chimique [7].

III-3- Mesure du potentiel Zeta :

Le zettamètre est constitué avec une cellule de mesure de forme rectangulaire dans laquelle on introduit la suspension. Les particules sont mises en mouvement par un champ électrique associé à un logiciel qui permet de les suivre.

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

Sous l'action d'un champ électrique E , les particules d'une suspension se déplacent à une vitesse v par rapport au liquide qui les contient, la mobilité électrophorétique U_E s'exprime de la manière suivante :

$$U_E = \frac{v}{E} \quad (\text{III.1})$$

Par suite, le potentiel zêta ζ est déduit par la loi de Henry :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta f(\kappa\alpha)}{6\pi\eta} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Si } \kappa\alpha > 1 \text{ on a : } U_E = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Si } \kappa\alpha < 1 \text{ on a : } U_E = \frac{\varepsilon \zeta}{1.5\eta} \quad (\text{III.4})$$

Où :

ε : la constante diélectrique du milieu

κ : la longueur de Debye

$\kappa\alpha$: un facteur qui correspond au rapport entre l'épaisseur de la double couche ionique et le diamètre de la particule.[6,8].

η : la viscosité du milieu.

III-4- Le potentiel Zeta et la stabilité :

La stabilisation d'une solution quelconque est la clé pour contrôler toutes les performances d'une formule à long terme.

Pour avoir une suspension stable, on doit obtenir la valeur la plus élevée du potentiel Zeta (supérieure à 30mV), lorsque le potentiel tend vers zéro (pour des valeurs inférieures à 10mV). Les forces inter-particulaires deviennent plus faibles, ce qui permet aux forces attractives d'être dominantes, par conséquent les particules s'agrègent et le système se déstabilise [7].

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

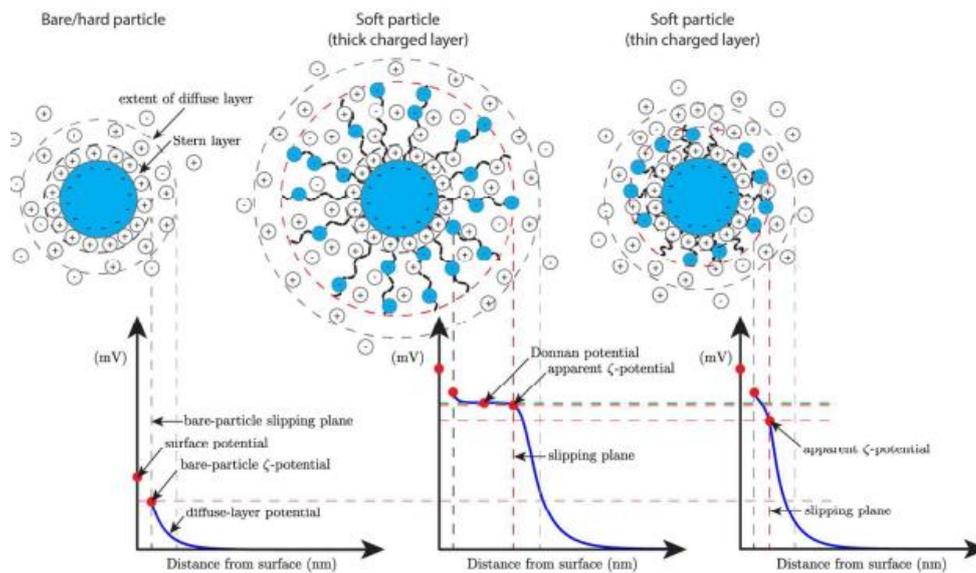


Figure 21: Schéma d'une particule avec différentes valeurs du potentiel Zeta.

III-5- Mesure de la taille de particule :

La taille est une caractéristique essentielle de la morphologie des objets, et pour préciser cette notion, il existe plusieurs méthodes de mesure, parmi ces méthodes, on a la méthode de diffusion dynamique de la lumière DLS (Dynamic light scattering) par le Zeta sizer.

Cette technique est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules qui sont en suspension. Ce mouvement est lié d'une part au diamètre hydrodynamique des particules qui correspond à la taille d'une sphère qui diffuserait la lumière de la même manière, et d'autre part au coefficient de diffusion transversal qui est mesuré par diffusion dynamique de la lumière. La viscosité et la température jouent un grand rôle dans l'influence de la diffusion dynamique de la lumière.

la source lumineuse laser illumine l'échantillon, puis le signal lumineux diffusé est rassemblé par un détecteur à un angle de 158° . Le signal optique obtenu présente des variations aléatoires qui résultent du mouvement des particules.

Ce signal est « soigné » en temps réel par un dispositif dit auto-corrélateur, et permet d'avoir une fonction d'autocorrélation qui simule la perte de corrélation du signal en fonction du temps. De cette fonction peut être déduite, la taille des particules, si la particule est grande, le signal

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

change lentement et la corrélation persiste longtemps. Dans le cas contraire, les petites particules bougent rapidement et la corrélation est perdue plus rapidement [10].

III-6- Appareillage :

Toutes nos solutions sont analysées à l'aide d'un analyseur (Zeta sizer) de la gamme Malvern panalytical qui permet d'offrir les mesures du potentiel Zeta et la taille des particules par la diffusion dynamique de la lumière.

Cet appareil exige le remplissage de la cuvette de polystyrène avec la solution jusqu'à atteindre le quart de sa contenance.

Pour la mesure du potentiel, on utilise une cuvette dite cellule à capillaire repliée jetable de type (DTS1070), pour éliminer la contamination par les échantillons précédents. La cellule capillaire repliée offre certains avantages concernant la précision des mesures.

Pour les mesures de la taille des accessoires spécifiques, la cuvette de dimensionnement jetable de type quartz rectangulaire est utilisée.

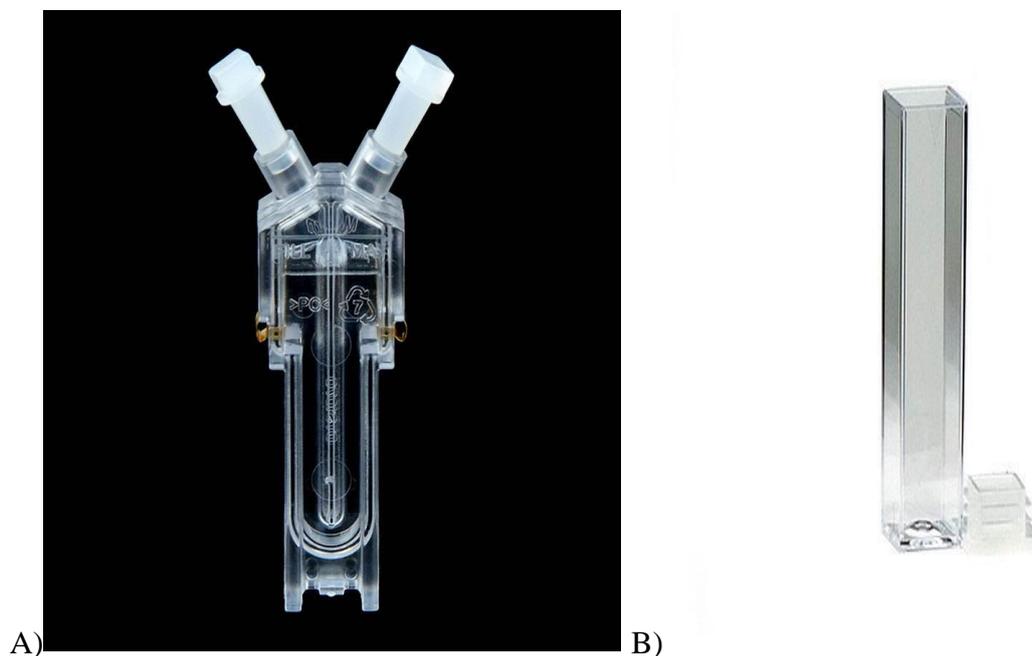


Figure 22:A) Schéma présentatif d'une cellule capillaire repliée jetable, B) Schéma présentatif d'une cuvette de dimensionnement jetable.

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

Cet appareil affiche après quelques instants les courbes qui concerne les mesures de solutions.



Figure 23 : Zeta potentiel de la gamme Malvern.

Chapitre II : Méthodes de caractérisation :

Références :

- [1] Audigie, C., Dupont, G., & Zonszain, F. (1985). Principes des méthodes d'analyse biochimique (No. 574.192 AUDp).
- [2] Benouis, C.(2021). Etude physico-chimique de complexe (polymère modifié à base d'un biopolymère-surfactant). Thèse de doctorat , Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen.
- [3] Lecoeur-Lorin, M. (2008). Intérêt du détecteur à dichroïsme circulaire en chromatographie liquide et du détecteur conductimétrique à couplage capacitif en électrophorèse capillaire pour l'analyse de molécules chirales. Applications aux composés pharmaceutiques et aux pesticides (Doctoral dissertation, Université d'Orléans)
- [4] BENHAMANA, N. (2018).ETUDE ET REALISATION D'UN CONDUCTIMETRE UTILISE EN HEMODIALYSE. Thèse de doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen.
- [5] Manet, S. (2007). Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [6] Tourbin, M. (2006). Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement: Application aux processus d'agrégation et de rupture (Doctoral dissertation, Université de Toulouse > Institut National Polytechnique de Toulouse - Toulouse INP (FRANCE)).
- [7] <http://www.nano.sd-tech.com/files/fr/pdf/publication/2017/Zeta.pdf>
- [8] Tayssir HAMIEH, « Potentiel Zéta des Dispersions et Emulsions Colloïdales : application au domaine cosmétique », 1997, Société Française de cosmétologie, Paris, France.
- [9] Lowry, G. V., Hill, R. J., Harper, S., Rawle, A. F., Hendren, C. O., Klaessig, F., ... & Rumble, J. (2016). Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. *Environmental Science: Nano*, 3(5), 953-965
- [10] <https://www.pcbis.fr/departements/criblage/mesure-de-taille-de-particules-par-diffusion-dynamique-de-la-lumiere-en-microplaques>.
- [11] Mainard, M., & Jacob, D. (2016). Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière. *Photoniques*, (83), 40-44.

Chapitre III :
Partie expérimentale

Chapitre III : Partie expérimentale :

I – Synthèse :

I-1- Produits utilisés :

- Le Méthanol (l'alcool méthylique) CH_4O fournit par SIGMA-ALDRICH de pureté 99.6% est un alcool simple, il apparaît sous forme d'un liquide transparent, inflammable (point d'éclair 12°C en coupelle fermée), toxique et a une odeur caractéristique.

N°Cas	Masse molaire	Point de fusion	Point d'ébullition	Densité
67-56-1	32.04 g/mol	-97.8°C	64.5°C	0.7915 g/cm^3

- L'Ethanol ou l'alcool éthylique $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ fournit par SIGMA-ALDRICH de pureté 99.8%, est un alcool primaire, liquide incolore, volatil, miscible à l'eau et inflammable (point d'éclair 13°C en coupelle fermé).

N°Cas	Masse molaire	Densité	Point du fusion	Point d'ébullition
64-17-5	46.2007g/mol	0.789 g/cm^3	-114°C	78°C

- SDS (Lauryl sulfate de sodium) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ fournit par SIGMA-ALDRICH (92.5-100.5%), est un tensioactif anionique il apparaît sous forme d'une poudre blanche et a une odeur caractéristique d'acide gras.

N°Cas	HLB	Densité	Point du fusion	Point d'éclair
151-21-3	40	105 g/cm^3	205.5°C	$>95^\circ\text{C}$

Une eau distillée une fois de conductivité égale 5.5 Us/cm est utilisée pour la dilution.

I-2- Matériels utilisés :

- Le conductimètre utilisé dans ce mémoire est de la gamme Adwa de type AD 3000, cet appareil nous a permis de mesurer la conductivité des solutions en fonction de la température et en fonction de la concentration des alcools.

Chapitre III : Partie expérimentale :

- Le Zeta sizer utilisé dans ce mémoire est de la gamme Malvern panalytical. Il permet de mesurer la taille des particules en fonction du volume et du nombre d'atome tout en donnant le potentiel Zeta des solutions.
- Une balance utilisée est de la gamme Pioneer type PX323M-OHAUS de précision 0.0001 mg.

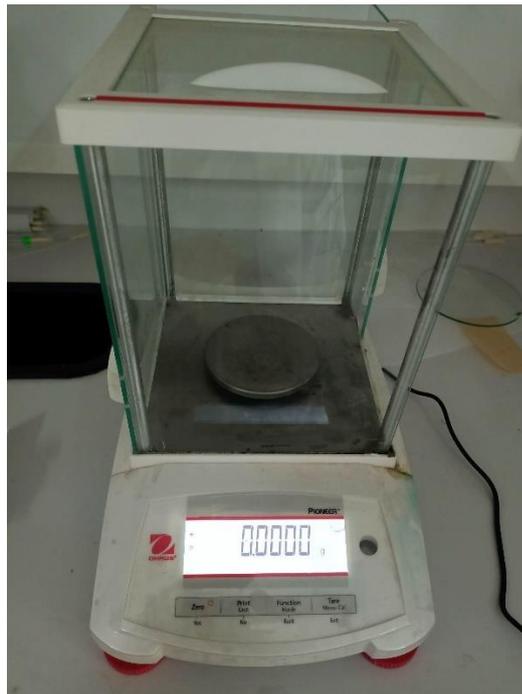


Figure 24: Balance de la gamme Pioneer

I-3- Préparation des solutions :

I-3-1- Préparation des solutions du SDS :

Nous commençons à peser des quantités du SDS (50, 100, 150 ,200 ,280 ,350 , 400 ,500)(mg), avec notre balance pour ensuite les dissoudre dans 100 ml d'eau distillé, on retrouve respectivement les concentrations suivantes : (50,100,150,200,280,350mg/ml ,400,500)(mg/ml). Chaque solution est agitée de 5 à 10 min jusqu'à ce que la solution soit homogène.

Chapitre III : Partie expérimentale :

I-3-2- Préparation des solutions du SDS avec le méthanol :

➤ Pour 20% de méthanol :

Dans une fiole jaugée de contenance 1 litre on prépare un mélange de 200 ml de méthanol avec 800 ml d'eau distillée. Cette solution est agitée jusqu'à homogénéité. On dissout à chaque fois une quantité du SDS (50, 100, 150, 200, 280, 350, 400, 500)(mg) dans 100ml de la solution mère préparée précédemment.

Les solutions de concentration en alcool (40,6070)(%) de méthanol sont préparées de la même façon.

I-3-3- Préparation des solutions du SDS avec l'éthanol :

Le même protocole que celui du méthanol est exécuté pour la préparation de solutions d'éthanol de concentrations 20, 30, et 50%.

II- Caractérisation :

La caractérisation a été effectuée par 2 méthodes, la conductimétrie et le Zettamétrie.

II-1- Etude conductimétrique :

II-1-1- Etude conductimétrique de la solution du SDS à différentes températures :

Dans les conditions de laboratoire (25°C), on mesure les valeurs de la conductivité de chaque solution à l'aide de la cellule conductimétrie en fonction des différentes températures (25, 35, 45, 55°C). De l'eau est chauffée en utilisant une plaque chauffante jusqu'à une température légèrement supérieur à la température voulue pour ensuite être utilisée comme bain Marie. Les mesures ne sont prises que si la température de notre solution est atteinte. Les résultats obtenus sont représenté dans le tableau 4.

Chapitre III : Partie expérimentale :



Figure 25: Plaque chauffante avec agitateur.

II-1-2- Etude conductimétrique de la solution du SDS à différentes concentrations d'alcools :

➤ Pour le méthanol :

Les solutions de méthanol dans l'eau de concentrations (20,40,60,70)(%), déjà préparées sont utilisées pour la préparation des solutions de SDS de concentration (50,100,150,200,280,350,400,500)(mg/ml) en vue de déterminer leurs conductivités.

➤ Pour l'éthanol :

Le même protocole que celui du méthanol est utilisé dans ce cas.

II-2- Etude Zettamétrique :

II-2-1- Mesures au Zetasizer :

Pour effectuer les mesures au Zetasizer, nous avons utilisé les mêmes solutions préparées précédemment dans la partie conductimétrique. Une sonification de ces solutions est nécessaire pendant 15 min pour éliminer les bulles d'air qui introduisent des erreurs de mesures dans le Zetamètre. Juste après la sonification, on remplit la cuvette de mesure de Zeta « Clear disposable Zeta cell » au quart, en l'introduisant dans l'appareil de mesure. Les résultats de mesures sont affichés et enregistré automatiquement dans un fichier via un logiciel fourni avec l'appareil.

Pour la mesure de la taille des particules, l'utilisation d'une autre cuvette « Disposable sizing cuvette » est recommandé par le constructeur.

Chapitre III : Partie expérimentale :

III- Résultats et discussions :

III-1- Résultats conductimétrique :

III-1-1- Effet de température :

Le tableau dressé ci-dessous représente les valeurs prises de conductivité pour chaque solution du SDS à différentes températures.

Tableau 4: Variation de la conductivité en fonction de la concentration du SDS pour différentes températures.

Conductivité($\mu\text{S}/\text{cm}$)				
Température($^{\circ}\text{C}$) \ [SDS](mg/ml)	25	35	45	55
50	114.2	126.5	145	168.4
100	241	243	257	277
150	285	318	341	367
200	344	409	436	459
280	480	497	540	564
350	546	591.06	623	663
400	617	658	684	742
500	664	706	777	863

Les résultats du tableau 4 sont tracés sous forme de courbes (conductivités en fonction de la concentration du SDS) à différentes températures à l'aide du logiciel Origin Pro 8.5.

Chapitre III : Partie expérimentale :

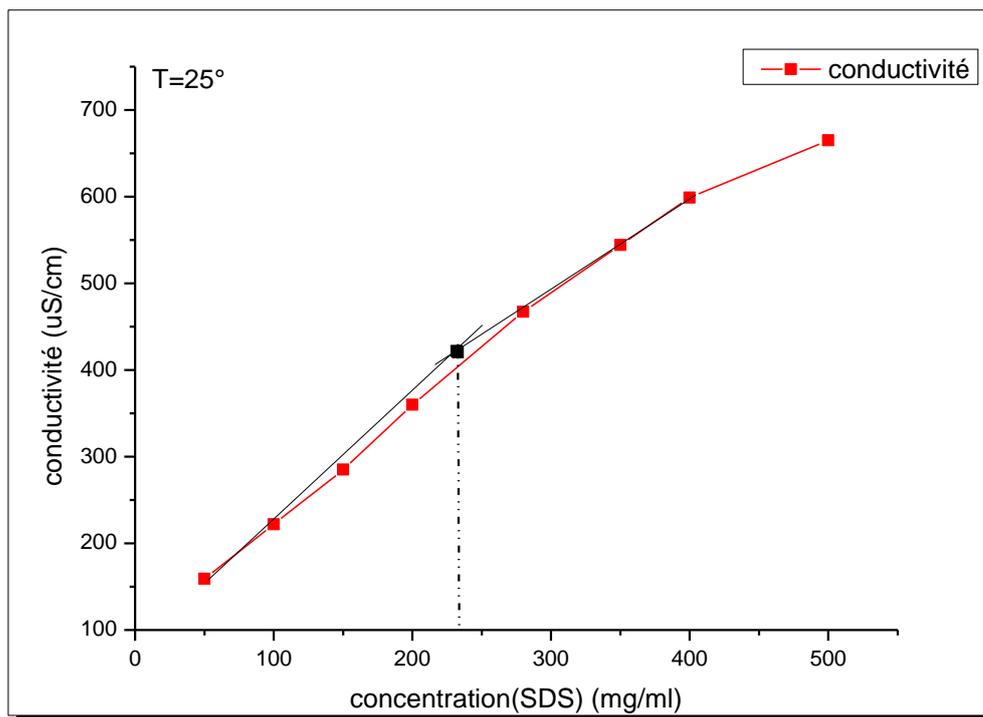


Figure 26: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à $T=25^{\circ}\text{C}$.

- On remarque que la conductivité des solutions varie linéairement dans tout le domaine de concentration, mais avec 2 pentes différentes l'une pour $C < 240$ mg/ml et la deuxième pour $C > 240$ mg/ml .

Ce changement de pente permet la détermination de la CMC en faisant l'intersection des deux pentes , qui est dans ce cas égale à environ 240 mg/ml.

La première pente ($C < \text{CMC}$), est supérieure à la deuxième pente ($C > \text{CMC}$), ceci peut être expliquée par le phénomène de condensation des contre ions sur les micelles formées, ceci implique une diminution du nombre de porteur de charges, ce qui engendre l'abaissement de la conductivité par rapport au premier domaine.

Chapitre III : Partie expérimentale :

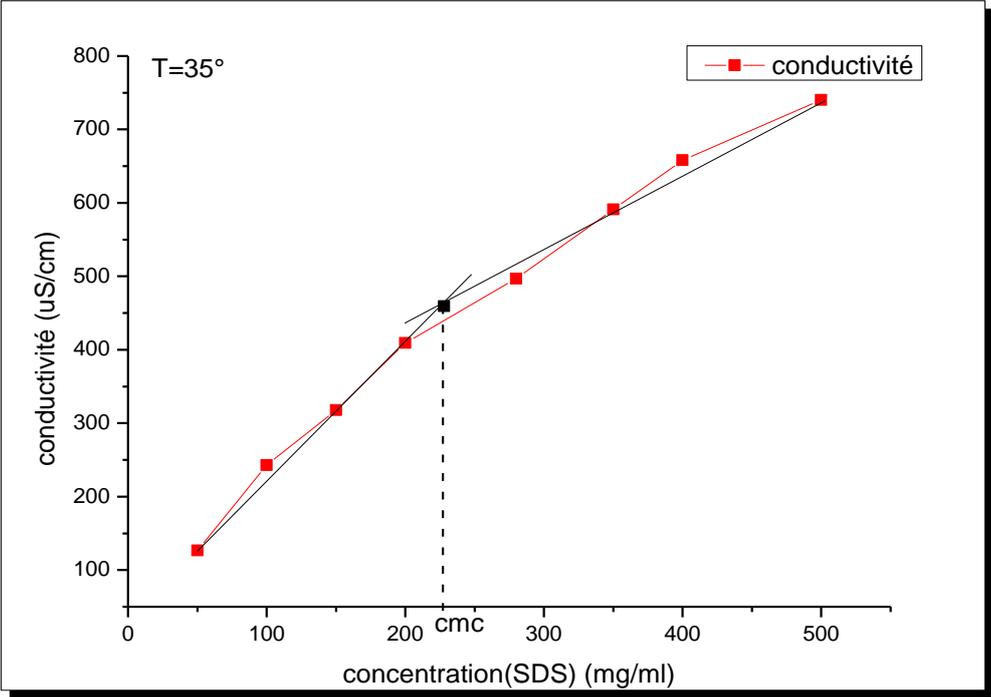


Figure 27 : Variation de conductivité en fonction des concentrations du SDS à T=35°C.

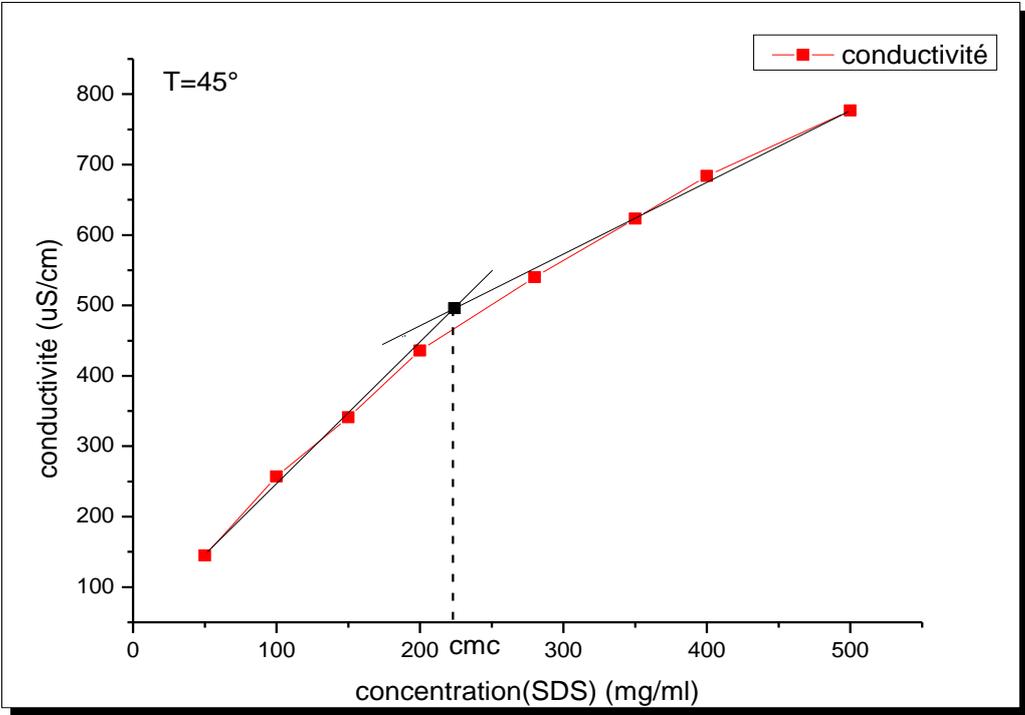


Figure 28: Variation de conductivité en fonction des concentrations du SDS à T=45°C.

Chapitre III : Partie expérimentale :

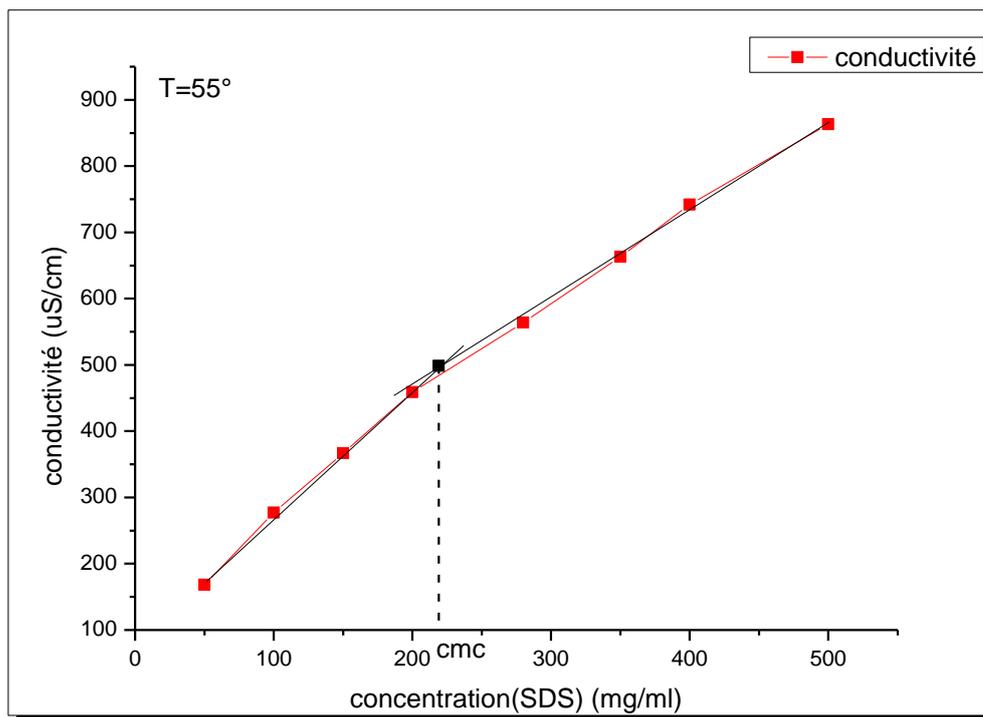


Figure 29: Variation de conductivité en fonction des concentrations du SDS à $T=55^{\circ}\text{C}$.

Les valeurs de CMC en fonction de la température sont représentées sur le tableau ci-dessous, en utilisant l'intersection des deux pentes de chaque courbe précédentes (Figure III.1, Figure III.2, Figure III.3, Figure III.4).

Tableau 5: Variation de la CMC du SDS en fonction de température.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	CMC(mg/ml)
25	231.8
35	227.1
45	224.02
55	219.08

Le tracé de la CMC du SDS en fonction de la température est donnée par la figure suivante :

Chapitre III : Partie expérimentale :

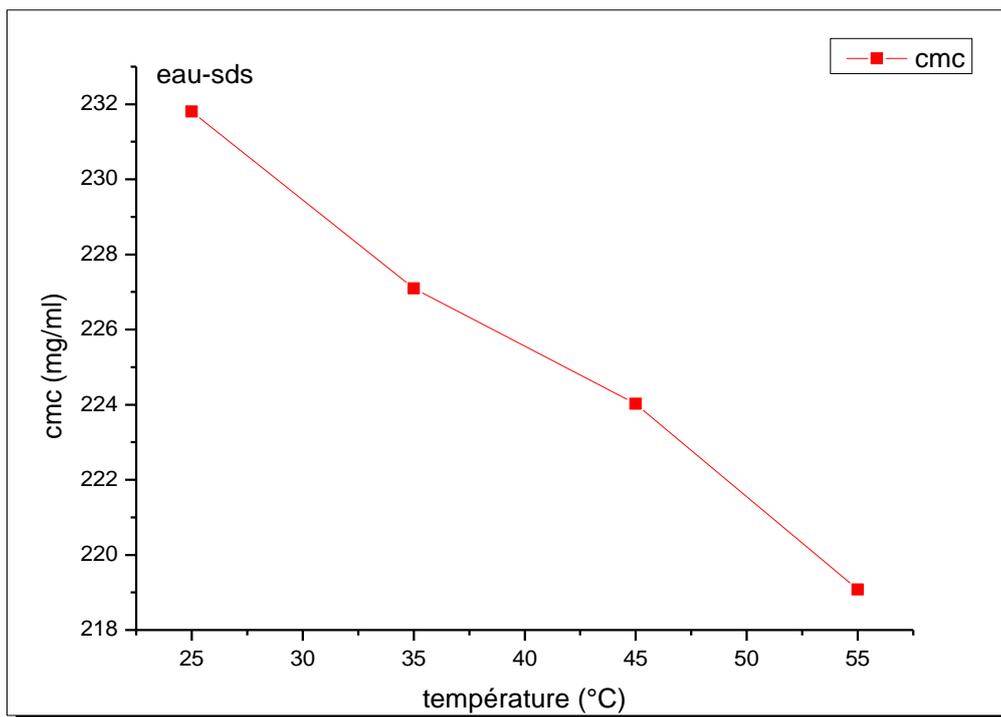


Figure 30: Variation de CMC du SDS en fonction de température.

La CMC diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est dû à la déshydratation du groupe hydrophile qui favorise la micellisation et donc la diminution de la CMC. Notons que nos mesures sont au-dessus de la température de KRAFFT qui marque le début de la CMC.

III-1-2- Effet du solvant :

➤ Pour le méthanol :

Le tableau dressé ci-dessous représente les valeurs prises de conductivité pour chaque solution du SDS à différentes concentrations du méthanol.

Chapitre III : Partie expérimentale :

Tableau 6: Variation de la conductivité en fonction de la concentration du SDS pour différentes concentrations du méthanol.

Conductivité($\mu\text{S}/\text{cm}$)				
[Méthanol](%)	20	40	60	70
[SDS](mg/ml)				
50	84.2	159	215	263
100	156.6	225	276	332
150	238	300	361	391
200	333	344	428	455
280	393	461	533	523
350	462	591	612	581
400	498	687	658	644
500	578	838	780	726

Les résultats du tableau 6 sont tracés dans les figures suivantes :

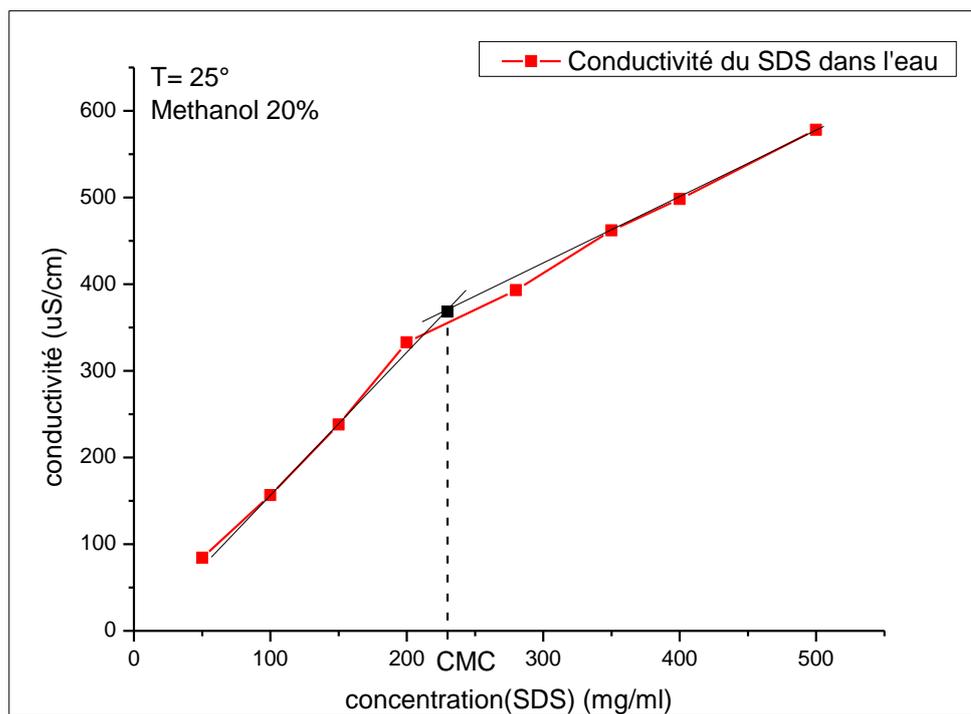


Figure 31: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS pour 20% du méthanol.

Les mêmes interprétations des courbes du SDS dans l'eau sont valables pour le cas du SDS dans le méthanol.

Chapitre III : Partie expérimentale :

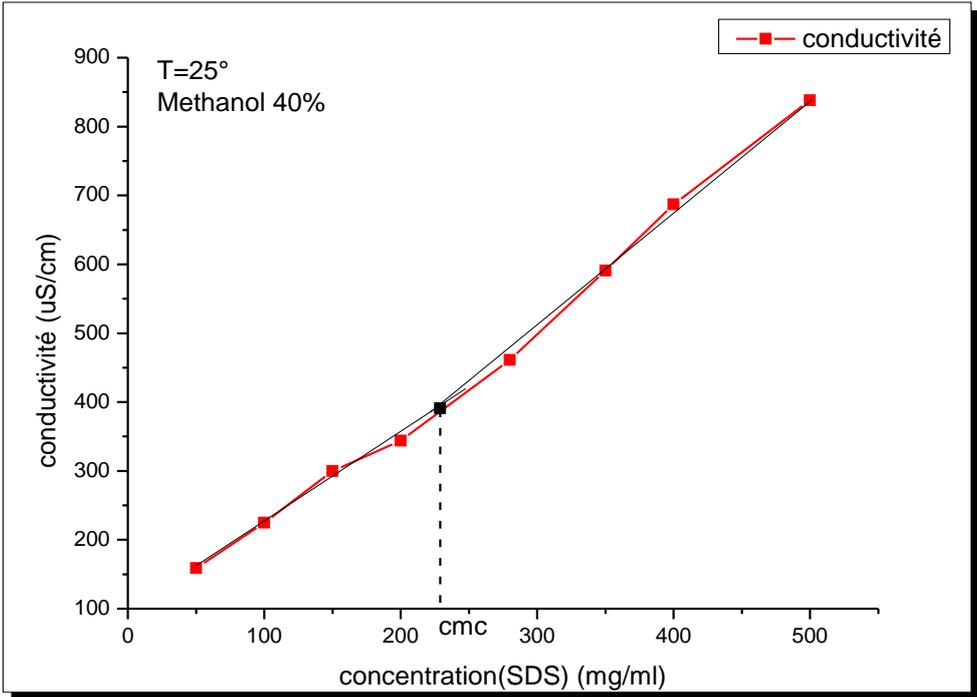


Figure 32: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [Méthanol]= 40%

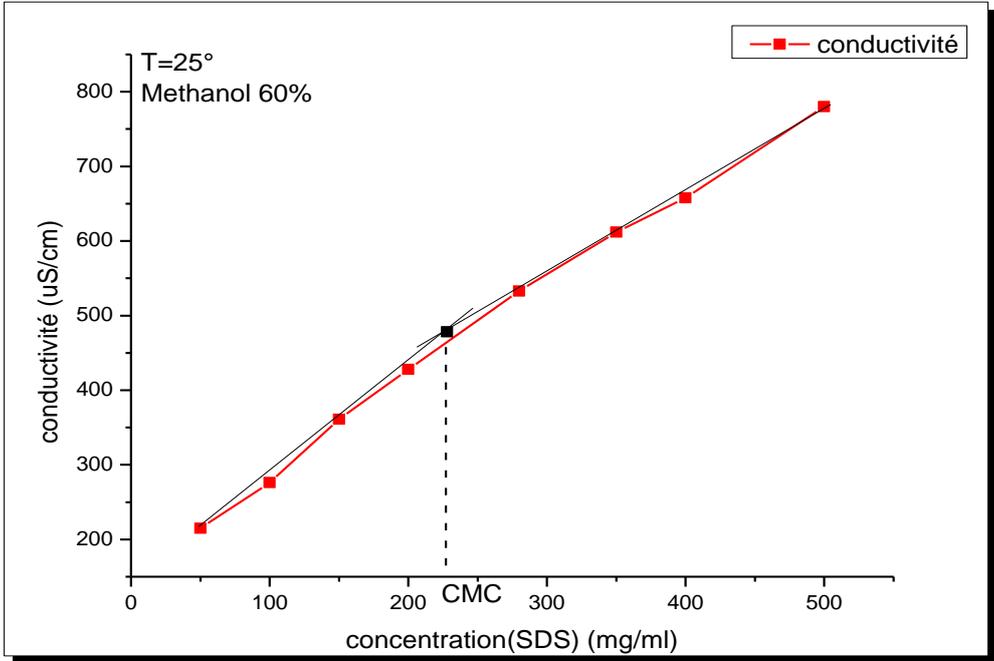


Figure 33: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [Méthanol]= 60%

Chapitre III : Partie expérimentale :

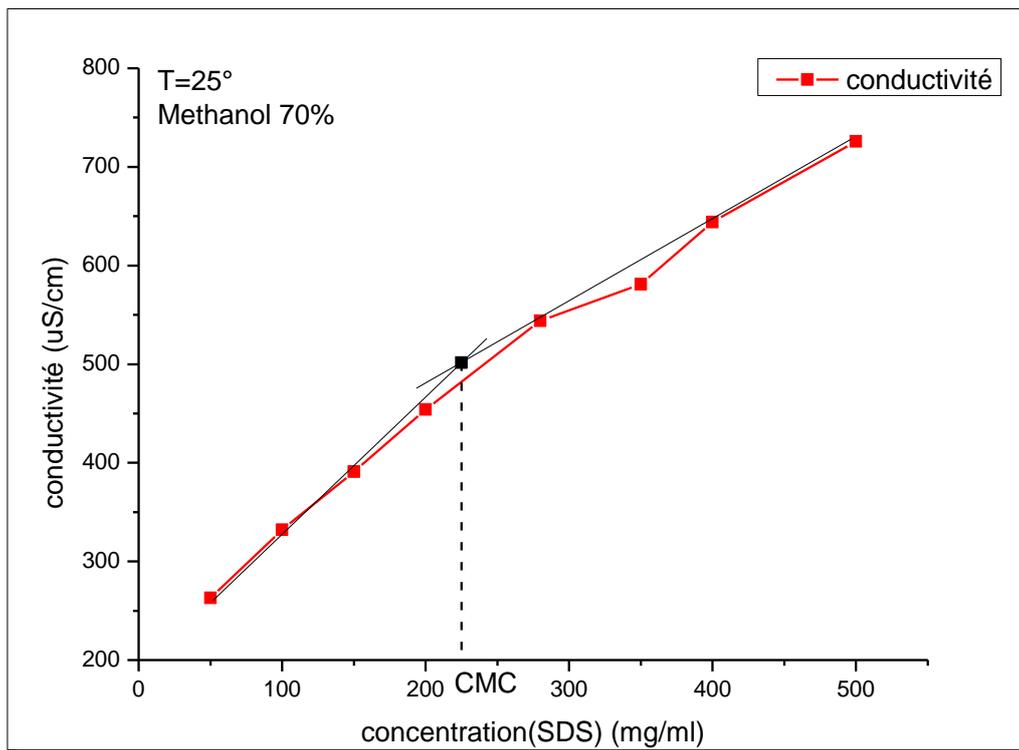


Figure 34: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [Méthanol]= 70%

Les valeurs de CMC en fonction de concentration de méthanol sont représentées sur le tableau ci-dessous, en utilisant l'intersection des deux pentes de chaque courbe précédentes (Figure III.6, Figure III.7, Figure III.8, Figure III.9).

Tableau 7: Variation de la CMC du SDS en fonction de concentration du Méthanol.

Concentration du Méthanol(%)	CMC(mg/ml)
20%	229.8
40%	228.8
60%	227.01
70%	224.9

Chapitre III : Partie expérimentale :

Le Tableau 7 nous permet de tracer la CMC du SDS en fonction de concentration du Méthanol.

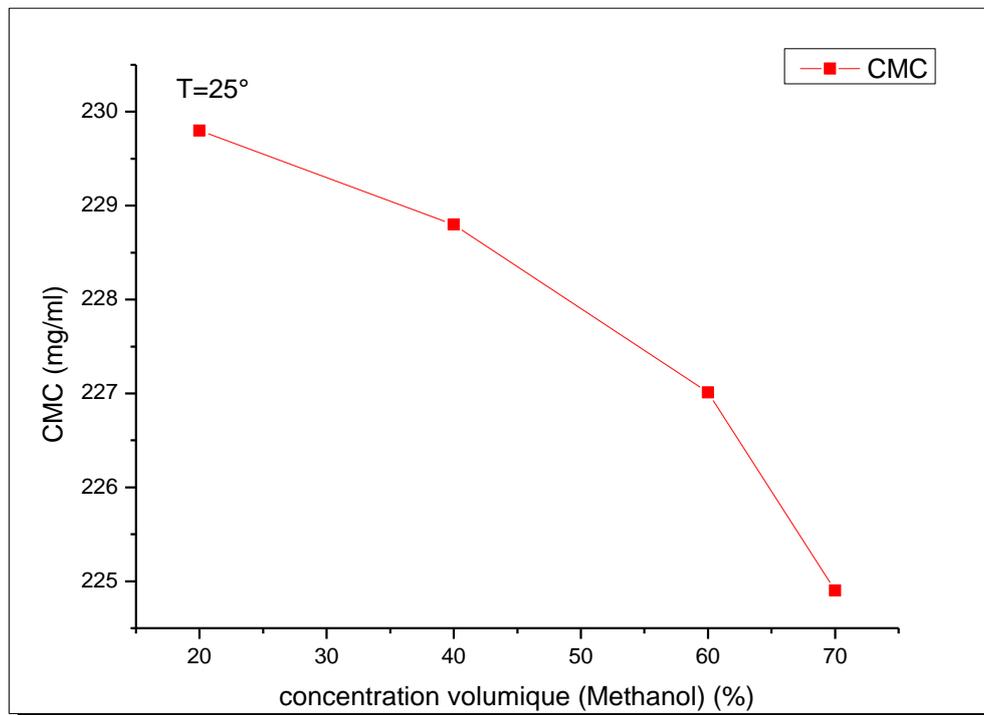


Figure 35: Variation de la CMC du SDS en fonction de la concentration du Méthanol.

- On observe que le comportement de CMC diminue avec l'augmentation de la concentration du méthanol.

D'après les résultats obtenus, on constate que la présence du méthanol dans la solution aqueuse de surfactant, facilite la formation des micelles ; ceci est dû au méthanol qui joue le rôle d'un co-surfactant en participant à la formation des micelles tout en s'adsorbant à l'interface ou au cœur de la micelle.

➤ Ethanol :

Le tableau dressé ci-dessous représente les valeurs prises de conductivité pour chaque solution du SDS à différentes concentrations de l'éthanol.

Chapitre III : Partie expérimentale :

Tableau 8: Variation de la conductivité en fonction de concentration du SDS pour différentes concentrations de l'Ethanol.

Conductivité($\mu\text{s}/\text{cm}$)			
[Ethanol](%)	20	30	50
[SDS](mg/ml)			
50	83	75	57
100	130	115.6	95.8
150	222	175.6	134.4
200	282	239.4	178.3
300	402	334	266
400	510	430	369
500	596	557	463

Les résultats du tableau 8 sont tracés dans les figures suivantes :

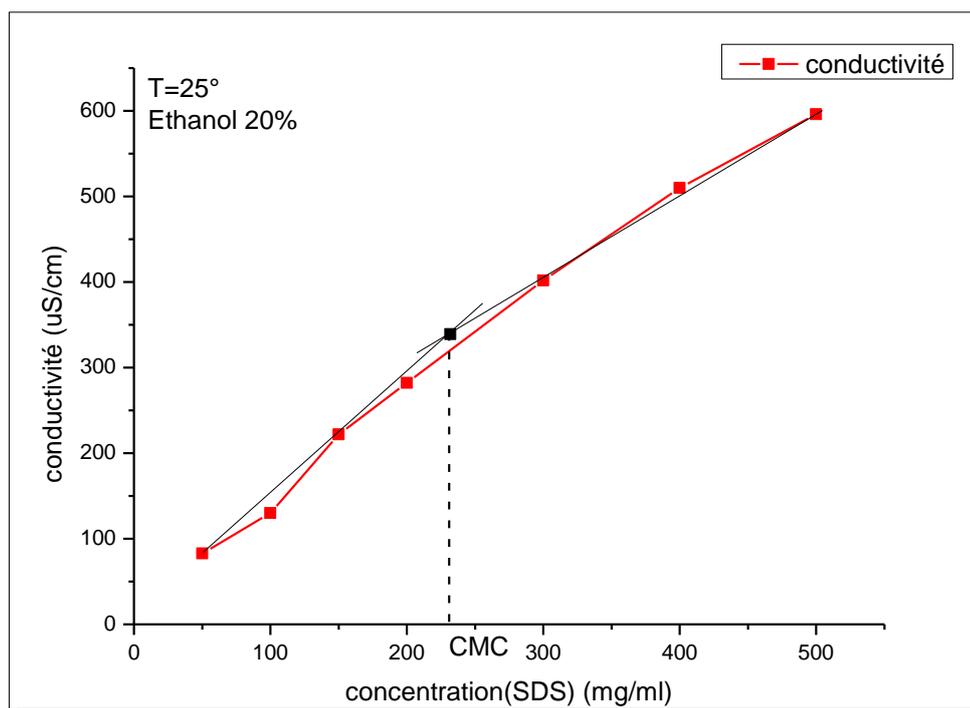


Figure 36 : Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [éthanol]=20%.

Les mêmes interprétations des courbes du SDS dans l'eau sont valables pour le cas du SDS dans le méthanol.

Chapitre III : Partie expérimentale :

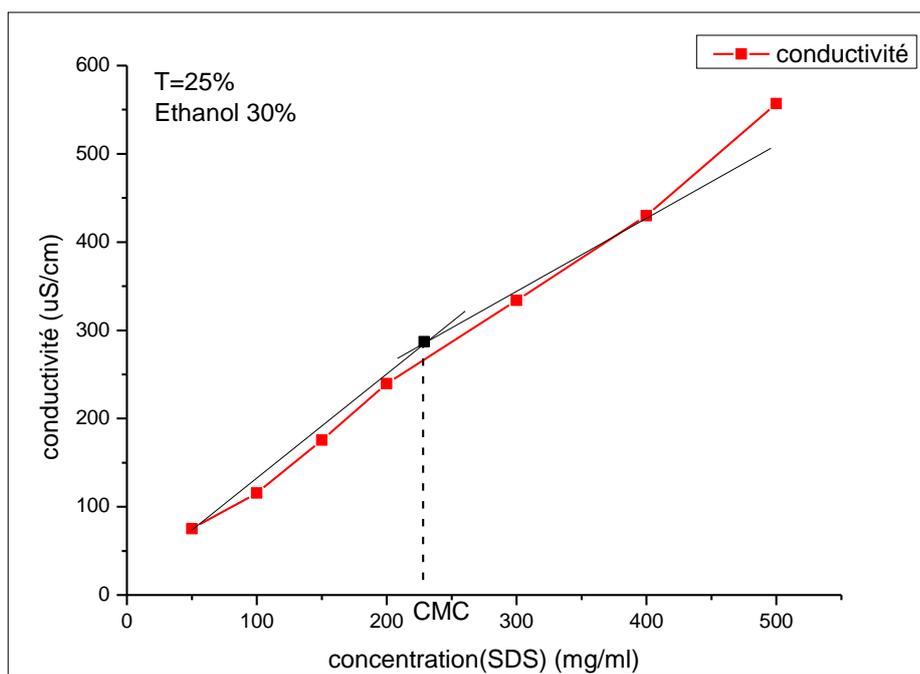


Figure 37: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [éthanol]=30%.

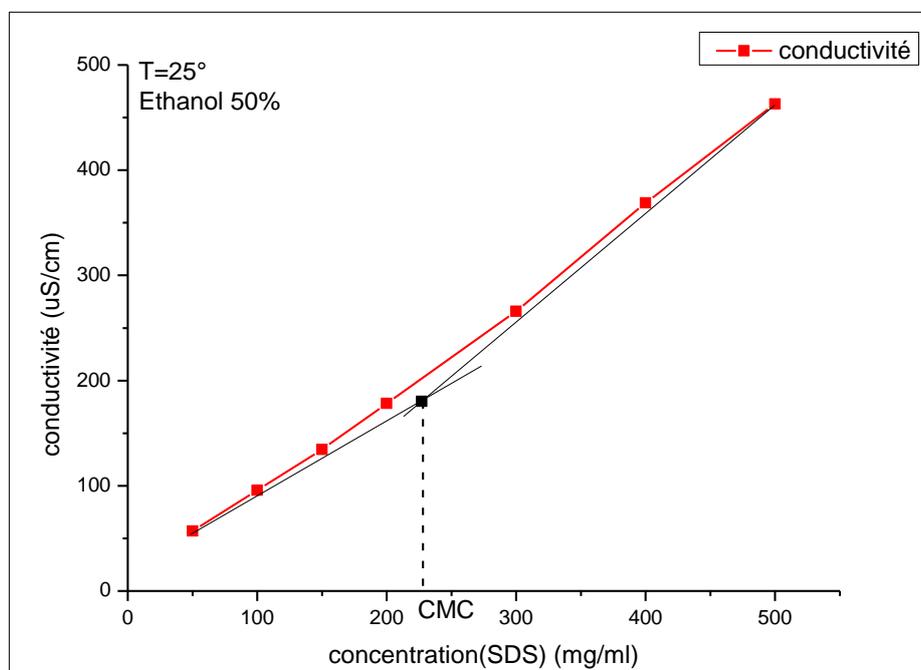


Figure 38: Variation de la conductivité en fonction des concentrations du SDS à [éthanol]=50%.

Chapitre III : Partie expérimentale :

Les valeurs de la CMC en fonction de la concentration de l'éthanol sont représentées sur le tableau ci-dessous, en utilisant l'intersection des deux pentes de chaque courbe précédentes (Figure III.11, Figure III.12, Figure III.13).

Tableau 9: Variation de la CMC du SDS en fonction de concentration du l'éthanol.

Concentration du l'éthanol(%)	CMC(mg/ml)
20	229.8
30	228.9
50	227.7

Le Tableau 9 nous permet de tracer la CMC du SDS en fonction de la concentration d'éthanol.

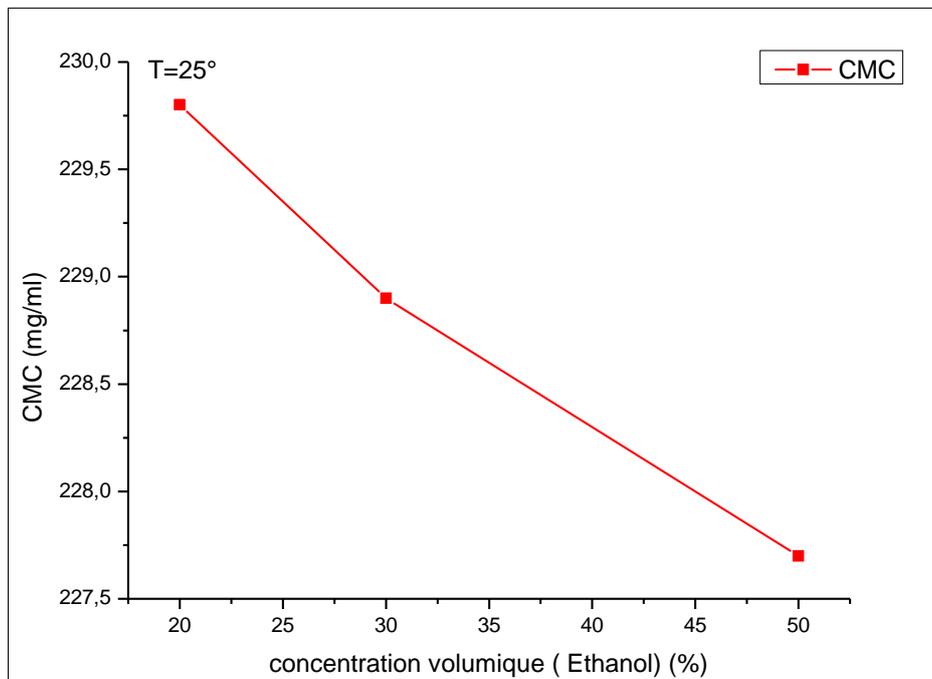


Figure 39: Variation de la CMC du SDS en fonction de concentration de l'éthanol.

Les mêmes interprétations des courbes de variation de la CMC en fonction de la concentration du méthanol sont valables pour le cas de l'éthanol.

Chapitre III : Partie expérimentale :

III.2 Résultats Zettamétrie :

III.2.1 La taille des micelles:

A travers, les résultats obtenus par le logiciel de Zeta sizer nous traçons la taille des micelles en fonction de la température

➤ Pour une $C_{SDS} = 280\text{mg/ml}$:

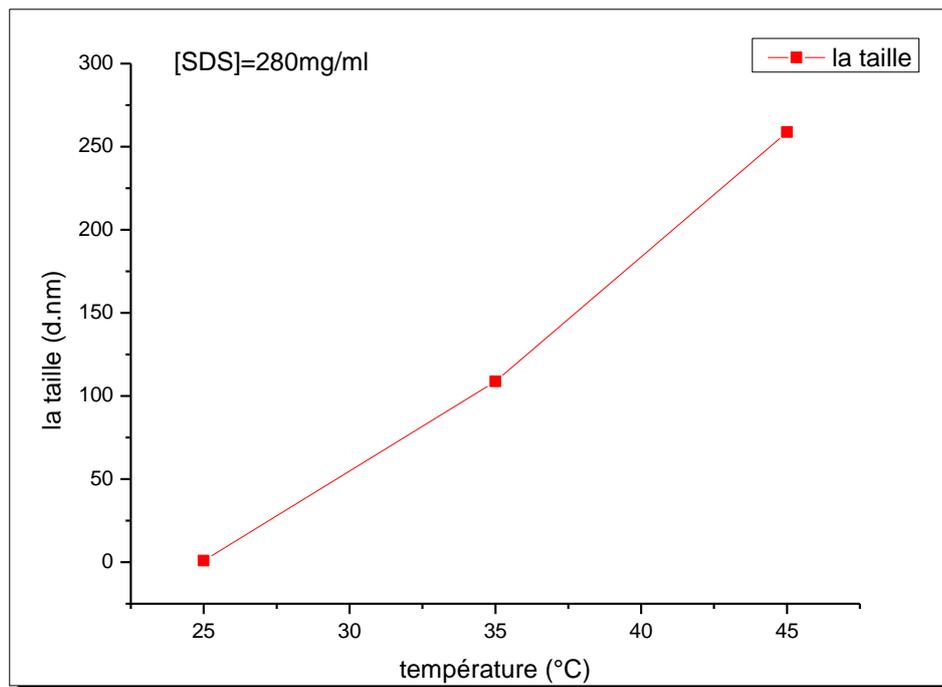


Figure 40: Taille en fonction de la température ($C_{SDS} = 280\text{mg/ml}$)

Cette courbe montre que la taille des micelles augmente avec la température. En effet la dimension des micelles (10-100 Å) dépend du type de surfactant et de l'environnement physico-chimique (électrolyte, alcool, température).

Lors de l'augmentation de la température, l'énergie thermique transmise aux particules de SDS augmente en favorisant la formation des micelles et par suite une augmentation de leurs tailles.

Chapitre III : Partie expérimentale :

➤ Pour $C_{SDS} = 350\text{mg/ml}$:

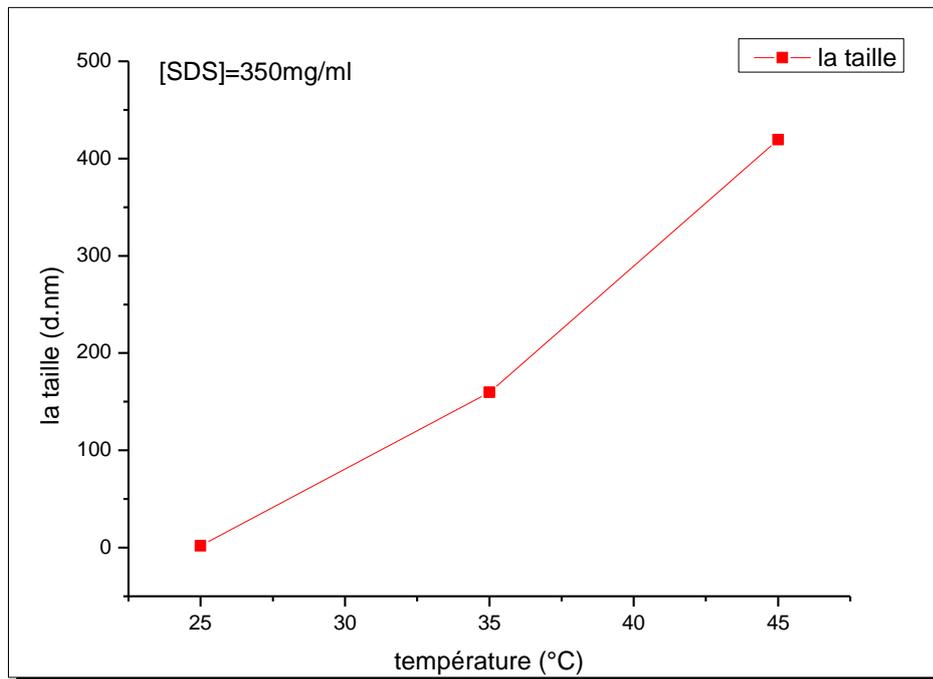


Figure 41 : Taille en fonction de la température ($c_{SDS} = 350\text{mg/ml}$).

On obtient le même type de courbe, donc même interprétation.

➤ Pour $C_{SDS} = 500\text{mg/ml}$:

On obtient la courbe suivante :

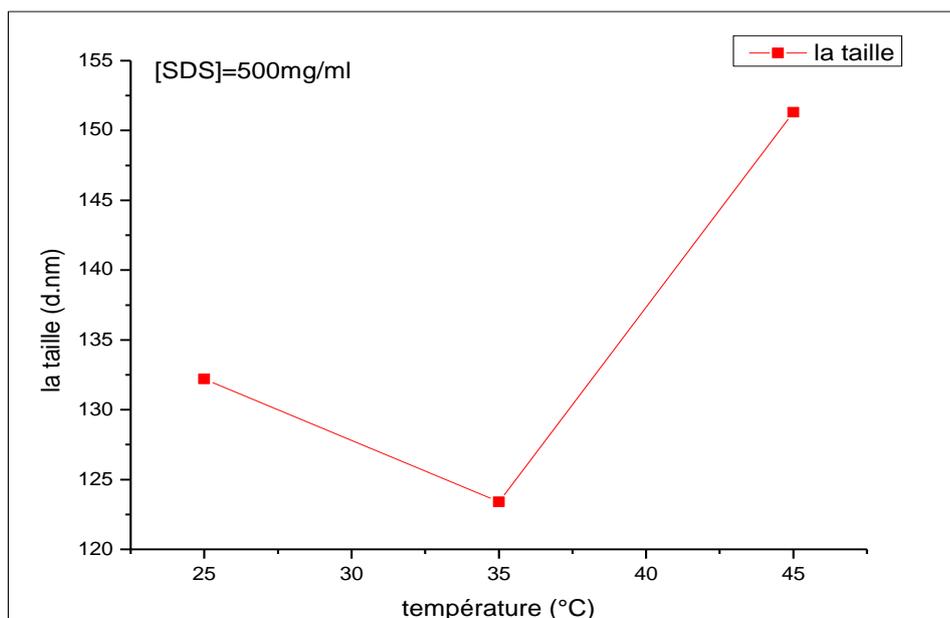


Figure 42: Taille en fonction de la température ($c_{SDS} = 500\text{mg/ml}$).

Chapitre III : Partie expérimentale :

Concernant , cette courbe nous remarquons que la taille des micelles diminue pour ensuite augmenter ; ceci est dû essentiellement à notre avis aux erreurs commises qui résulte des bulles d'air trouvés dans la solution.

III-2-2- Le potentiel Zeta :

Les résultats obtenus par le logiciel de Zeta sizer nous permettent de tracer les courbes de Zeta potentiel en fonction de C_{SDS} .

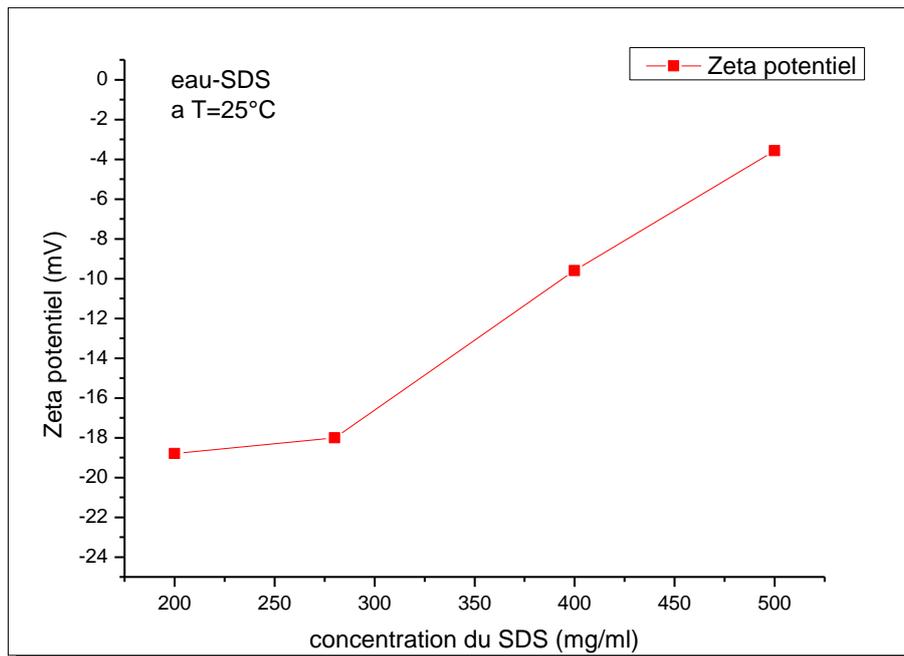


Figure 43: Variation du potentiel Zeta en fonction du C_{SDS} .

Cette courbe montre que plus la concentration augmente plus ce potentiel augmente (négativement), en tendant vers une déstabilisation de la solution .

Ce phénomène est dû à une « dilation » du domaine du cortège ionique qui implique une diminution de la charge des micelles ; la répulsion entre les micelles diminue ce qui engendre la stabilisation de la solution.

Conclusion

Générale

Conclusion générale :

Conclusion générale :

L'objectif principale de ce mémoire est d'étudier les caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs anioniques (SDS) et leurs applications qui s'étend de l'industrie cosmétiques, pharmaceutiques, détergents et textiles.

Dans le cadre de la recherche d'un optimum pour la formulation du produit, il est indispensable d'étudier l'ensemble des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des agents de surface afin de dégager un compromis qui tient en compte à la fois des performances globales et du coût qui doit être compétitif.

Une série d'expériences a été faite par les deux méthodes la zettamétrie et la conductimétrie, dans le but de savoir l'effet de température et d'alcools sur la concentration micellaire critique, sur le potentiel Zeta de chaque solution et sur la taille et le nombre des particules.

On a utilisé logiciel Origin 8.5 pour déterminer les valeurs de la CMC de chaque solution et à différentes températures, par l'intersection des deux pentes de chaque courbe obtenue.

Les résultats obtenus par la méthode conductimétrique montrent que la valeur de la concentration micellaire critique du SDS est égale à 240 mg/ml, cette valeur est en bonne accord avec celle de la littérature (Douffi, S., & Chidai, C. (2021)), cette valeur peut être influencée par la température et l'ajout d'alcool, En effet, l'augmentation de la température favorise la CMC à cause de la déshydratation du groupe hydrophile, et l'ajout d'alcool sert à faciliter la formation des micelles.

En addition, les résultats obtenus par la méthode Zettamétrie montrent que la taille des micelles augmente avec la température à cause de l'énergie thermique transmise aux particules qui favorise la micellisation et par suite une augmentation de leurs tailles. Concernant le potentiel Zeta ; les résultats obtenus montrent que le potentiel Zeta augmente (négativement) avec l'augmentation de la concentration du SDS en tendant vers le zéro ou la solution se déstabilise .

ملخص:

يركز العمل المقدم في هذه الورقة على التوصيف الفيزيائي الكيميائي للمواد الخافضة للتوتر السطحي الأنيوني، والخافض للتوتر السطحي المختار هو SDS.

بعد البليوغرافيا على المواد الخافضة للتوتر السطحي، بالإضافة إلى خصائصها الفيزيائية والكيميائية والوظيفية، استخدمنا تقنيتين:

قياس التوصيل و Zettametry ، وهي التقنية الأولى لتقييم قيمة CMC كدالة لدرجة الحرارة والمذيب، والتقنية الثانية لمعرفة تأثير درجة الحرارة والمذيب (الكحول) على إمكانات Zeta وعلى عدد وحجم الجسيمات.

أظهرت النتائج التي حصل عليها مقياس التوصيل أن درجة الحرارة والمذيب (الكحول) يعززان التصغير. وفيما يتعلق بالنتائج التي حصل عليها Zetasiser ، أظهرت أن حجم الميكرات يزداد مع زيادة درجة الحرارة وزيادات Zeta المحتملة (سلبًا) تقترب من الصفر مع تركيز SDS ، مما يميل إلى زعزعة استقرار المحلول.

الكلمات الرئيسية: خافض للتوتر السطحي، SDS، CMC، تأثير درجة الحرارة، تأثير المذيب.

Abstract :

The work presented in this paper focuses on the physico-chemical characterization of anionic surfactants, the chosen surfactant being SDS.

After a bibliography on surfactants, as well as their physico-chemical and functional properties, we used two techniques:

Conductometry and Zettametry, the first technique to evaluate the value of CMC as a function of temperature and solvent, and the second technique to know the effect of temperature and solvent (Alcohol) on the Zeta potential and on the number and size of particles.

The results obtained by the conductometer showed that the temperature and the solvent (Alcohol) promote micellisation. And concerning the results obtained by the Zetasiser , have shown that the size of micelles increases with the increase of the temperature and the potential Zeta increases (negatively) approaching zero with the concentration of the SDS, tending towards a destabilization of the solution .

Keywords: surfactant, SDS, CMC, temperature effect, solvent effect.

Résumé :

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la caractérisation physico-chimique des tensioactifs anioniques, le tensioactif choisi est le SDS .

Après une mise au point bibliographique sur les surfactants, ainsi leurs propriétés physico-chimiques et leurs propriétés fonctionnelles, nous avons utilisé deux techniques :

La conductimétrie et la Zettamétrie, la première technique pour évaluer la valeur de la CMC en fonction de la température et du solvant, et la deuxième technique pour savoir l'effet de la température et l'effet du solvant (Alcool) sur le potentiel Zeta et sur le nombre et la taille des particules.

Les résultats obtenus par le conductimètre ont montré que la température et le solvant (Alcool) favorise la micellisation. Et concernant Les résultats obtenus par le Zetasiser , ont montré que La taille des micelles augmente avec l'augmentation de la température et Le potentiel Zeta augmente (négativement) approchant le zéro avec la concentration du SDS, en tendant vers une déstabilisation de la solution .

Mots clés : tensioactif, SDS,CMC, effet de la température, effet du solvant.

