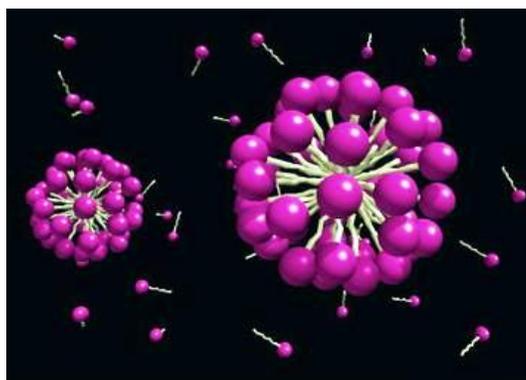


Licence de Physique
Rapport de stage en laboratoire

TENSIOACTIFS ET AGREGATS EN SOLUTION



Etudiants : Loic KERNEN & Romain CINTRAT

Encadrant : Ph.D Student Gennifer PADOAN

Prof. Frédéric GUITTARD

Prof. Elisabeth GUITTARD

Sommaire

| | |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction | 2 |
| I Introduction aux tensioactifs | 3 |
| 1 La structure | 3 |
| 2 Les types | 3 |
| 3 Les effets | 4 |
| 4 But de la recherche | 5 |
| II Méthodes d'étude de l'effet des tensioactifs | 5 |
| 1 Mesure de conductivité | 5 |
| a CMC | 5 |
| b Température de Krafft | 5 |
| 2 Mesure de tension superficielle | 6 |
| a Méthode de la plaque de Wilhemly | 6 |
| b Méthode de la goutte pendante | 6 |
| c Méthode de l'anneau de Du Noüy | 6 |
| d Méthode de la tige de traction | 7 |
| 3 Microscope optique | 7 |
| III Résultats et interprétations | 7 |
| 1 Recherche de CMC par conductivité et température de Krafft | 7 |
| 2 Tension superficielle | 9 |
| 3 Microscope optique | 10 |
| Conclusion | 11 |
| Remerciements | 11 |
| Références : | 12 |

Introduction :

Un tensioactif est un composé qui diminue la tension superficielle grâce à sa structure spéciale. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que pour les lessives, les détergents, les agents mouillants, etc... , dans une concentration particulière que l'on appelle la CMC (Concentration Micellaire Critique). Les tensioactifs peuvent se regrouper, cet agrégat s'appelle une micelle, elle sépare deux milieux distincts.

Le but de ce projet est d'obtenir le tensioactif le plus efficace possible pour une concentration la plus faible, afin d'avoir un gain maximum au niveau économique et écologique.

Nous présenterons dans un premier temps les tensioactifs, puis nous décrirons les différentes méthodes de les étudier et enfin nous exposerons les résultats que nous avons obtenus.

I Introduction aux tensioactifs

1 La structure

Un tensioactif (en anglais **surfactant** pour surface-active-agent) est une molécule composée de deux parties principales : une tête **hydrophile** et une queue **hydrophobe**. C'est cette structure particulière qui lui donne ses propriétés et toute son utilité.

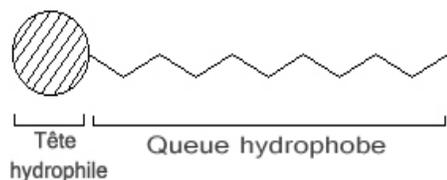


FIGURE 1 – Tensioactif

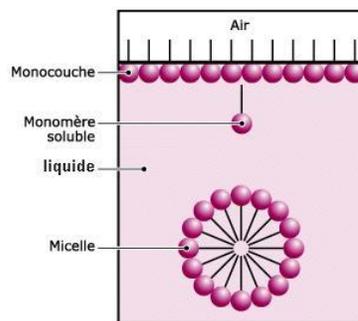


FIGURE 1BIS - Tensioactif et micelle

Alors que la tête du tensioactif est attirée par l'eau, la queue en est rejetée, ce qui lui cause notamment de remonter à la surface d'une goutte d'eau (entraînant une réduction de la tension superficielle, phénomène dont nous parlerons ci-après).

2 Les types

Les tensioactifs ont tous une structure amphiphile, seul des variations au niveau des charges situées dans la "tête" permettent d'en différencier certains types.

– Ionique (anionique et cationique)

La partie hydrophile comporte soit une charge positive (cationique) soit une charge négative (anionique). Ces deux types auront un usage spécifique. Le tensioactif anionique (le plus courant), libérant une charge négative en solution aqueuse sera plus particulièrement destiné aux savons alors que le cationique se retrouvera dans les après-shampooing, anti-pelliculaire, anti-bactérien, mousse anti-feu, etc... (affinité entre les charges positives libérées par la molécule et la kératine ou les cheveux chargés négativement).

– Non-ionique et amphotère

Le tensioactif n'est pas chargé (non-ionique) ou neutre avec une charge positive et une charge négative sur la tête hydrophile (amphotère).

3 Les effets

– Réduction de la tension superficielle

Dans les liquides, les molécules sont en interactions entre elles (forces de Van der Waals). Au sein du liquide, la résultante des forces appliquées à une molécule est nulle. Au voisinage de la surface, par contre, apparaît une dissymétrie. La résultante des forces appliquées à une molécule n'est pas nulle et s'exerce vers l'intérieur. La surface du liquide a donc tendance à se restreindre. Pour étirer la surface du liquide, il faut appliquer une force et donc fournir du travail. On appelle tension superficielle γ , le travail dW qu'il faut fournir par unité de surface dS (ou la force par unité de longueur) pour étirer celle-ci :

$$\gamma = dW/dS = dF/dx \quad (1)$$

γ s'exprime en N/m ou dyne/cm

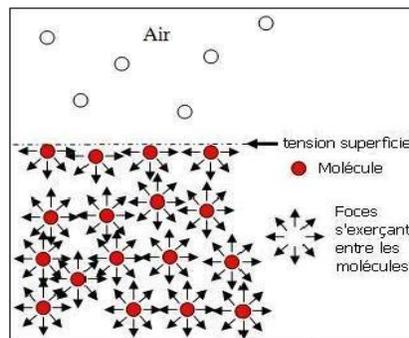


FIGURE 2 – Forces intermoléculaires

Prenons l'exemple d'une goutte d'eau à l'air libre posée sur une surface plane, la tension superficielle va la forcer à adopter une forme sphérique (traction uniforme sur toute la surface par les molécules intérieures).

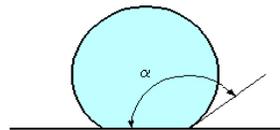


FIGURE 3 – Goutte avant ajout de tensioactif

Lorsque des tensioactifs sont introduit dans cette goutte, on observe qu'elle aura une tendance à s'étaler.



FIGURE 4 – Goutte après ajout de tensioactif

On peut donc insinuer que les molécules de tensioactifs diminuent la tension de surface d'un milieu. C'est en fait l'arrangement de ces molécules à la surface (adsorption) qui dérègle les énergies de liaison qui en est responsable.

– Effet dégraissant

A partir d'une certaine concentration de tensioactifs, il se forme des agrégats que l'on appelle **micelles** (figure 5). Ce n'est que sous cette forme que le produit est efficace. Les tensioactifs s'étant regroupés, les corps gras sont piégés à l'intérieur par les queues hydrophobes.

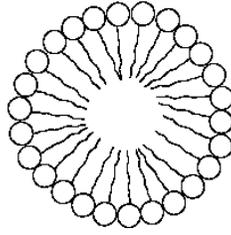


FIGURE 5 – Micelle

4 But de la recherche

La recherche sur les tensioactifs est un secteur clef autant du point de vue écologique que économique. En effet, il est important pour des produits de la vie quotidienne d'avoir une efficacité maximale avec une concentration minimale, réduisant ainsi les déchets et le coût de production. C'est ici que la **CMC** rentre en jeu.

La CMC ("Concentration Micellaire Critique") est la concentration à partir de laquelle la surface est saturée de tensioactifs et que les molécules restantes se regroupent sous forme de micelles. Une fois atteinte, la tension de surface est au minimum et ne diminuera plus. Dès lors que cette concentration est atteinte, le produit devient efficace.

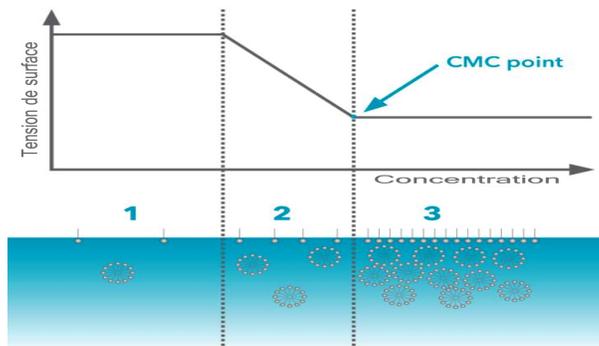


FIGURE 6 – Courbe représentant la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif

Par conséquent il est d'un intérêt primordiale d'obtenir la CMC la plus basse possible.

II Méthodes d'étude de l'effet des tensioactifs

1 Mesure de conductivité

a CMC

La conductivité est la capacité d'une solution à faire passer le courant. Plus elle est grande, plus le milieu est conducteur. En y injectant des tensioactifs ioniques (avec des charges libres), la conductivité en sera d'autant plus affectée.

Dans le cas idéal, en dessous de la CMC, les molécules de tensioactifs sont totalement dissociées les unes des autres, la conductivité devrait donc être une fonction linéaire de la concentration. Au dessus de la CMC elle devrait rester constante et donc indépendante de la concentration en tensioactif, indiquant que tout excès d'anions et cations se trouvent sous forme micellaire et que la concentration en ions libre est restée constante (correspondant à la valeur de la CMC). En réalité les allures ne sont pas exact, mais ces tendances restent bien observables.

Le protocole est assez simple, une solution remplie de tensioactifs est diluée petit-à-petit alors que la conductivité est enregistrée. Elle devrait évoluer de manière non significative jusqu'à obtention de la CMC à partir d'où elle diminuera fortement.

b Température de Krafft

Un autre facteur influant sur le comportement des tensioactifs est la température. En dessous d'un certain seuil ils ne se solubilisent pas. Ce seuil est appelé température de Krafft. Il est donc important à gérer puisque, par exemple, les tensioactifs cationiques ont une mauvaise solubilisation à température ambiante : sous cette forme le produit perd de son

efficacité. Il est donc nécessaire de chercher la température de solubilisation. Ici, c'est la conductivité en fonction de la température qui est mesurée, et on devrait donc obtenir un palier une fois la température de Krafft atteinte.

2 Mesure de tension superficielle

a Méthode de la plaque de Wilhemly

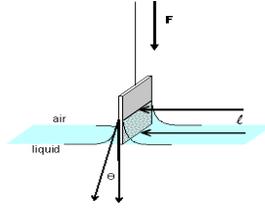


FIGURE 7 – Méthode de la plaque de Wilhemly

Une fine plaque de bonne mouillabilité (généralement du platine) est amenée jusqu'au contact du liquide dont on cherche à déterminer la tension de surface. Une fois la surface touchée, la différence de force est enregistrée et la tension de surface est déterminée. Elle correspond en effet à la force de traction qu'exerce le liquide sur la plaque. Tout étant automatisé, cette technique reste l'une des moins contraignante et des plus efficace.

b Méthode de la goutte pendante

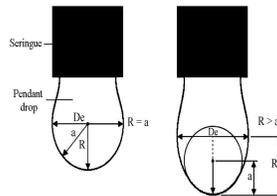


FIGURE 8 – Méthode de la goutte pendante

Ici, une goutte de liquide est suspendue à une seringue. La gravité exercée vers le bas aura tendance à l'étirer, en revanche la tension de surface cherchera à la laisser sous forme sphérique. C'est par l'intermédiaire d'une caméra, qui va examiner le contour de la goutte, que la tension de surface sera déterminée.

c Méthode de l'anneau de Du Noüy

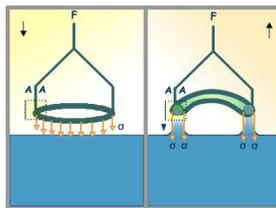


FIGURE 9 – Méthode de l'anneau de Du Noüy

On baisse un anneau (généralement du platine) dans un liquide jusqu'à le plonger entièrement puis on le ressort, en mesurant tout le long les forces de tractions exercées par le liquide sur l'anneau afin de déterminer la tension de surface.

d Méthode de la tige de traction

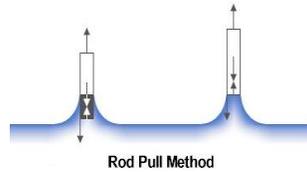


FIGURE 10 – Méthode de la tige de traction

Même méthode que pour l’anneau mais cette fois-ci avec une tige au lieu d’un anneau.

3 Microscope optique

Dans certaines conditions, les tensioactifs sont structurellement semblables aux cristaux liquides, cette phase est nommée **smectique**. Cette phase correspond à des molécules organisées en couches, elles possèdent donc, en plus d’un ordre d’orientation un ordre de position, de par ce fait la phase smectique est proche de l’état solide cristallin. Il existe deux grandes classes de cristaux liquides : les cristaux liquides thermotropes et les cristaux liquides **lyotropes**. Un cristal liquide lyotrope est une solution de plusieurs espèces comportant des propriétés de cristal-liquide dans une certaine gamme de concentration et de température. Par rapport aux cristaux liquides thermotropes, les lyotropes ont un degré de liberté supplémentaire : la concentration, ce qui leur permet d’induire une riche variété de phases. Dans ces phases lyotropiques, les molécules de solvant remplissent l’espace entre les autres composants et apportent de la fluidité au système.

Le microscope polarisant est constitué de deux filtres polarisants, le polariseur et l’analyseur. Les cristaux liquides sont des matériaux anisotropes, ils sont donc sujets au phénomène de biréfringence : suivant la direction de polarisation la lumière n’aura pas la même vitesse. Lorsqu’un rayon lumineux pénètre dans un cristal liquide, il se dédouble en deux rayons de polarisation différente se propageant donc avec une vitesse différente. Le filtre analyseur placé après l’échantillon sélectionne à nouveau les rayons lumineux selon leur polarisation, ainsi, selon la quantité dont a tourné la polarisation, les cristaux liquides apparaissent plus ou moins lumineux. Et selon le déphasage entre les différentes polarisations, ils apparaissent de couleurs différentes. Le résultat de l’observation s’appelle une « texture » qui est caractéristique de la mésophase.

III Résultats et interprétations

1 Recherche de CMC par conductivité et température de Krafft

– Par conductivité :

On mesure la conductivité de la solution aqueuse au 10% de méthanol qui est dans un bêcher et qui est mis sur un agitateur chauffant afin de mettre la solution à une température de 25°C tout en veillant qu’elle soit toujours bien homogène. Puis on va la diluer au fur et à mesure avec une autre solution (qui est composée de 90% d’eau et de 10% de méthanol) tout en continuant de mesurer la conductivité. Après mesure on obtient le graphe suivant :

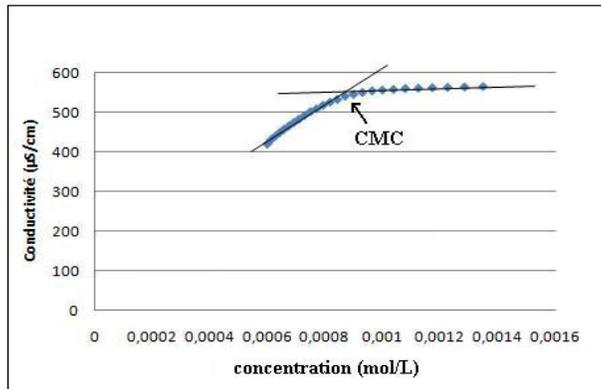


FIGURE 11 – Conductivité d’une solution en fonction de la concentration en tensioactif

L’allure de la courbe obtenue correspond à l’attente décrite précédemment, on observe nettement qu’au début la conductivité est une fonction linéaire de la concentration puis qu’elle reste quasiment constante malgré l’augmentation de la concentration. Ce changement se fait à une certaine concentration qui correspond à la CMC. Après plusieurs mesures effectuées sur différents tensioactifs, on s’aperçoit que la longueur de chaîne joue un rôle sur la CMC. Ce sera donc un facteur à prendre en compte lors de la construction du produit.

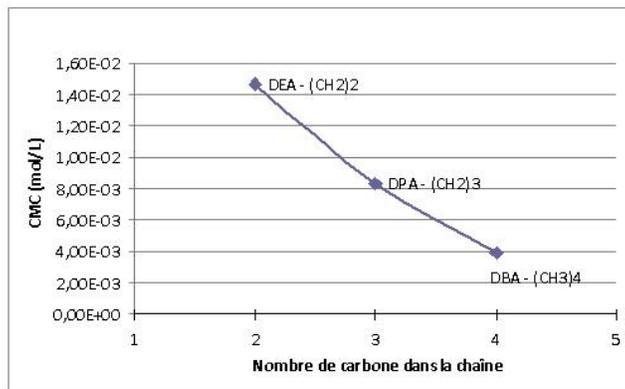


FIGURE 12 – influence de la longueur de la molécule sur la CMC

On constate donc qu’il est plus intéressant d’avoir une longue chaîne carbonée, car plus elle est longue, plus la CMC est basse.

– Par température de Krafft :

Comme précédemment on mesure la conductivité de la solution qui est dans un bêcher et qui est mis sur un agitateur chauffant. Cette fois-ci on commence les mesures pour une température d’environ 10°C puis on fait chauffer la solution jusqu’à environ 90°C, le tout en agitant la solution afin que tout le tensioactif se solubilise bien. On n’oublie pas de placer la solution au réfrigérateur (pendant environ 15 minutes) avant la manipulation pour que le tensioactif tombe au fond du récipient afin de faciliter sa dissolution et d’éviter qu’il ne s’agglomère sur la sonde. Après mesure on obtient le graphe suivant :

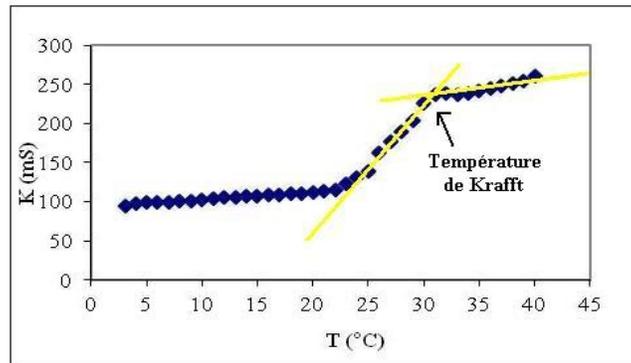


FIGURE 13 – Conductivité en fonction de la température

La courbe obtenue est en adéquation avec les prédictions dites précédemment, ce changement se fait à une certaine température qui correspond à la Température de Krafft.

2 Tension superficielle

Pour notre part nous avons utilisé la méthode de la plaque de Wilhelmy. Il existe deux types distincts d'appareils de mesure pour cette méthode, que l'on choisit selon le type de solution à analyser. Mais dans les deux cas on utilise une plaque de platine, que l'on brûlera entre chaque changement de solution afin de faire évaporer le liquide qui serait resté dessus et d'éliminer toutes traces de produits. On va donc mesurer la tension superficielle d'une solution contenant un certain pourcentage de tensioactif, que l'on va diluer au fur et à mesure avec une autre solution (qui est composée de 90% d'eau et de 10% de méthanol) afin d'obtenir plusieurs courbes représentant la tension superficielle en fonction du temps et l'on pourra ensuite la tracer en fonction de la concentration en tensioactif.

– appareil manuel : tensimat n3 prolabo

Avec ce type d'appareil on peut effectuer des mesures de la durée de notre choix (plusieurs jours par exemple). On va donc utiliser ce type d'appareil pour des solutions qui contiennent des tensioactifs qui mettent du temps à monter à la surface. C'est à dire qu'ils ont une faible énergie et qu'ils préfèrent se mettre sous forme de micelle et seulement quand ils n'ont plus le choix ils montent à la surface. Après mesure voici ce que l'on obtient :

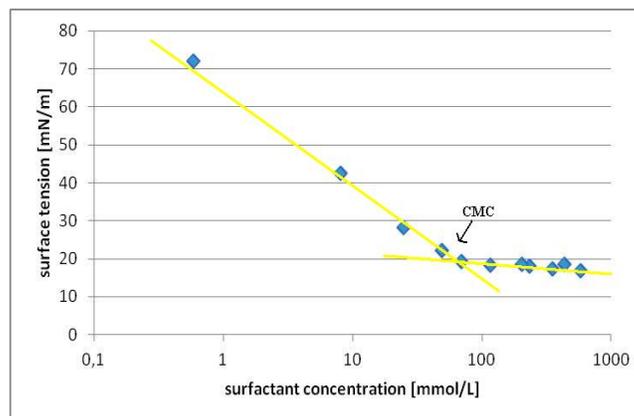


FIGURE 14 – Tensions superficielles en fonction de la concentration

On observe une diminution de la tension de surface avec l'augmentation de la concentration en tensioactif, puis à partir d'une certaine concentration qui est la CMC elle reste constante, ce qui correspond à nos prévisions.

– appareil électrique : Processor Tensiometer K100

Au contraire avec ce type d'appareil on peut effectuer des mesures sur un laps de temps que l'on décide toujours mais qui ne peut dépasser quelques heures. On va donc utiliser ce type d'appareil pour des solutions qui contiennent des tensioactifs qui montent rapidement à la surface. Ils ont donc une forte énergie et ils vont préférer monter à la surface en priorité. Ces mesures rassemblées avec l'aide du logiciel suivant : KRUSS laboratory Desktop. Après différentes mesures pour une même solution de départ que l'on a dilué, l'on obtient les graphes suivant :

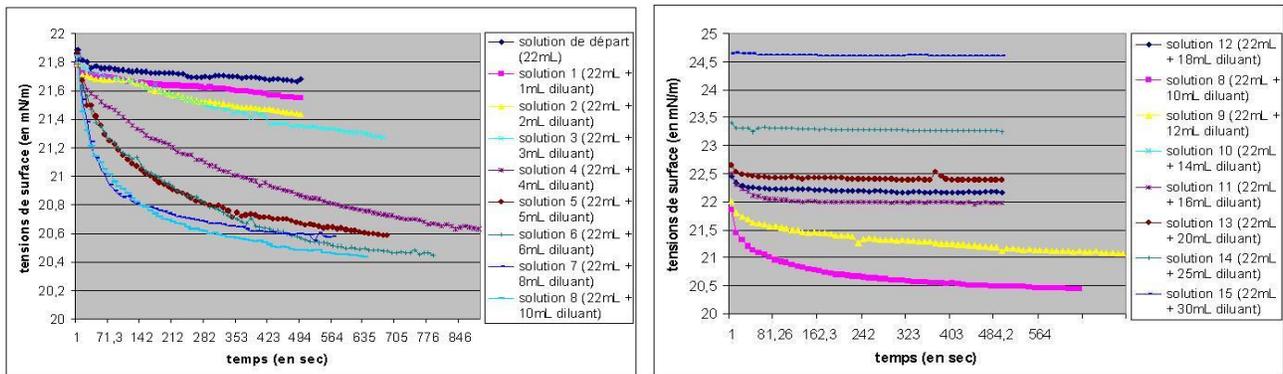


FIGURE 15 – Tensions superficielles en fonction du temps et de la concentration

Puis en traçant les tensions de surfaces obtenues en fonction des solutions (dans l'ordre chronologique de dilution bien entendu), on obtient le graphe suivant :

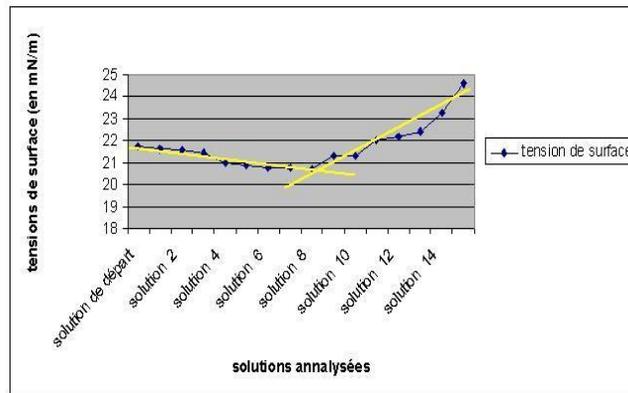


FIGURE 16 – Tensions superficielles en fonction de la concentration

On voit qu'au fur et à mesure de la dilution du tensioactif, la tension superficielle commence par diminuer légèrement (car le tensioactif est alors organisé sous forme de micelle et remplis entièrement la surface) puis à partir d'une certaine concentration qui correspond à la CMC (point où les deux droites se croisent), elle augmente de façon exponentielle (car le tensioactif n'est plus assez concentré pour former des micelles et remplir la totalité de la surface du liquide). Ce qui est en accord avec le fait que l'augmentation de la concentration en tensioactif fasse diminuer la tension de surface.

3 Microscope optique

Pour voir si nos tensioactifs sont des cristaux liquides. On va en diluer une petite quantité que l'on va déposer sur une lamelle afin de pouvoir l'observer au microscope. On va ensuite la chauffer à partir de 20-25°C jusqu'à environ 200°C puis la refroidir jusqu'à nouveau 25°C. Cette opération permet de voir si le tensioactif se dégrade à partir d'une certaine température (importante à connaître pour les conditions de stockage ou de transport). Si le tensioactif est dans le même état lors du chauffage que lors du refroidissement, il est alors dit réversible (et ne risque pas de se dégrader avec la température). Tout en l'observant sur l'ordinateur à l'aide du logiciel Ids demo, on va prendre des photos au fur et à mesure de l'expérience. Et voici ce que l'on obtient :

– Lors du chauffage :

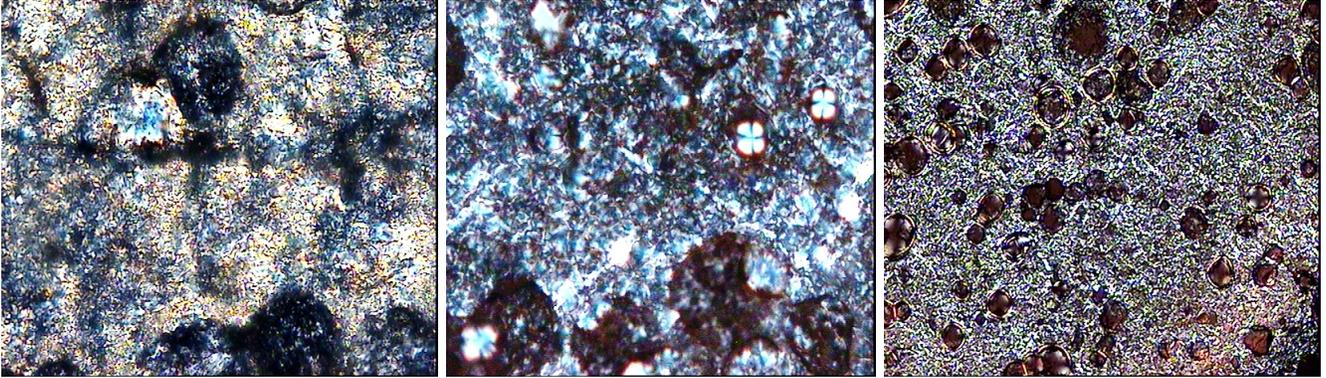


FIGURE 17 – à 30°C, à 150°C et à 200°C

– Puis pendant le refroidissement :

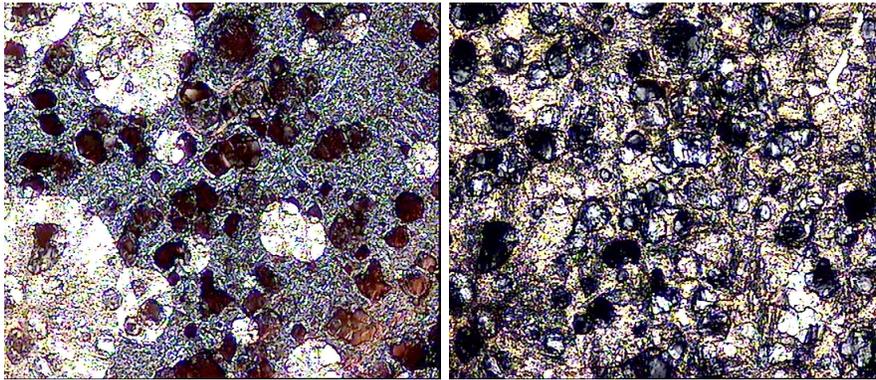


FIGURE 18 – à 95°C et à 60°C

On constate que notre échantillon de tensioactif est à la base un cristal liquide, puis en augmentant la température il devient liquide. Et on observe lors de refroidissement qu'il passe de l'état liquide à l'état cristal liquide. Il n'a donc pas été dégradé lors du changement de température et est donc réversible.

Conclusion :

Un bon nombre de facteurs tels que la longueur de chaîne du tensioactif ou la température ont une influence sur la CMC et l'efficacité du produit. Bien que certains changements peuvent être subtils (tel que l'ajout d'un atome sur la queue hydrophobe), il est tout de même important de tester chaque combinaison et d'effectuer une série de tests pour déterminer les caractéristiques de chacun.

C'est donc un domaine où il faut être patient et méthodique mais où l'importance des débouchés industriels et la pression de la politique environnementale en font un domaine très intéressant car il est et restera un domaine en sans cesse évolution et perfectionnement.

Remerciements :

Nous tenons tout d'abord à remercier Gennifer Padoan pour sa patience, sa gentillesse et sa disponibilité, nos lacunes en chimie ne l'auront pas rebutée. De même un grand merci à Mr. Frédéric Guittard pour nous avoir ouvert les portes de ce laboratoire du CMOM et permis de découvrir l'univers de la recherche, et enfin à tous les autres doctorants pour nous avoir fait une petite place tous les jeudi.

Références

- [1] E. Kissa, Marcel Dekker, Inc., NY, (1994); First edition published as *Fluorinated surfactants and repellents. Surfactant science series vol 97*.
- [2] Tharwat F. Tadros (2005); *Applied Surfactants : Principles and Applications*.
- [3] Livre KRUSS.
- [4] Justyna Luczak , Christian Jungnickel , Monika Joskowska , Jorg Thoming , Jan Hupka, (2009); *journal colloid interface science*, 336, 111–116.
- [5] Zaggia, L. Conte, G. Padoan, R. Bertani, (2010); *J. Surfact Deterg*, 13, 33.
- [6] P. Thebault, E. Taffin De Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, F. Guittard, S. Geribaldi, (2009); *J.Med.Chem*, 44, 717.
- [7] L. Massi , F. Guittard, R. Levy , S. Geribaldi, (2009); *J.Med.Chem*. 44, 161.
- [8] Emerson Y. Arashiro, Nicole R. Demarquette, (1998); *Materials Research*, vol 2, No. 1, 23-32.
- [9] Roger P. Woodward, Ph.D. , (2000); *Surface Tension Measurements*.