

DEDICACES

- *Je dédie ce travail à mon cher Papa, à ma Maman*
- *À mes frères et sœurs Et a tous les membres de la famille «DIALLO» et «Bâ »*
- *A tous mes Oncles et Tantes*
- *À mes chers amis*
- *À tous mes chers enseignants, à mes camarades de classe du primaire jusqu'à l'université et plus particulièrement à tous mes promotionnaires du lycée de Tanaff*

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie physique organique et d'analyse environnementale (LCPOAE) de l'université Cheikh Anta Diop de Dakar.

Je tiens avant tout à remercier sans réserve **ALLAH** de m'avoir préservé durant tout ce travail de toutes sortes de maladies mais aussi de toute circonstance qui aurait compromis ma progression et à prier sur le prophète **Mohamad** (PSL).

Je tiens à remercier Monsieur Alioune Diouf, Professeur à l'UCAD, de m'avoir aidé à rédiger ce mémoire avec aisance mais aussi pour sa disponibilité et son ouverture à mon égard.

Je remercie également Monsieur Modou Fall, Professeur titulaire à l'UCAD, qui ne ménage aucun effort pour le bien-être de tous les étudiants de la Chimie Physique Appliquée à l'Energie et à l'Analyse (CPAEA) mais surtout de m'avoir assisté et orienté tout au long de ce travail.

J'exprime ma gratitude à tous les professeurs du laboratoire de la LCPOAE tels que Abdoulaye Diop, Professeur Titulaire à l'UCAD, Docteur Momar Ndiaye, Dr. Birame Ndiaye, Dr. Dame Seye, Docteur Momath Lô, Dr. Mamadou Guèye, Dr. Guedj Dione, pour leur ouverture et leur assistance morale à l'égard de ma personne

Mes remerciements aussi à l'endroit de toute l'équipe du laboratoire et particulièrement à, Ismaila Diédhiou, Mbognane Diouf, Dame Cissé, Malang Bodian, Cheikh Tidiane Dione, Dethié Faye, Cheikh Gaye, Mamor Dione, Cheikh Ahmadou Bamba Diop, Diebel Dado Sall, Djibril Ka, Nekhou Diouf, Coumba Faye, Modou Gning Diop et Sitor Diouf pour leur gentillesse, leur disponibilité et leurs conseils moraux et scientifiques.

Nous remercions également la TWAS (Académie Mondiale de Sciences pour le développement de la science dans les pays en développement), d'avoir financé notre équipe de recherche (Accord de subvention N°16-499 Ra/CHE/AF/AC_G-FR3240293299).

Je remercie également mes parents, mes frères et sœurs : **Oumar Bella Diallo, Amadou Oury Diallo, Amadou Diallo, Omar Lô, Thierno Oumar Diallo, Boubacar Bâ, Oumou Bâ, Fatoumata Dalanda Diallo, Khadidiatou Diallo, Mariama Diallo, Salimatou Diallo, Dado Sarr, Mariama Bâ** pour les encouragements et les conseils tout au long de mes études.

J'adresse mes remerciements enfin à tous les collègues du département de chimie, pour leur soutien moral et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail et surtout à mes amis : **Sana Wandiang**, Lamine Dramé, Séckou Bayo.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- A** : Surface occupée par molécule
C₁₆GA : Alcool hexadécylique de Guerbet
C₁₆GS : L'hexadécyl sulfate de Guerbet
CMC : Concentration micellaire critique
CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium
DTAB : Dodécyltriméthylammonium bromure
EIA : Emission induit par agrégation
FAEO : Les éthoxylates d'alcool gras
HLB : Balance hydrophile-lipophile :
LAS : Alkyl benzène sulfonates linéaires :
LES : Lauryl éther sulfate
N_A : Nombre d'Avogadro
PCO : Polymères conducteurs organiques
PGPR : Polyglycérol polyricinoléate
SDS : Dodécylsulfate de sodium
SLES : L'auryl éther sulfate de sodium
SLG : N-lauroyl glycinate de sodium
SPBS : Perfluorononyloxy benzène sulfonate
THP : Tetrahydropyrimidine
TMB : Tetraméthyl benzidine
UV-Vis : Ultraviolet-visible
X : Fraction molaire
Γ : Excès de surface
γ : Tension superficielle
ΔG_{mic} : Energie libre de micelisation
ΔH_{mic} : L'enthalpie de micelisation
ΔS_{mic} : L'entropie de micelisation
Π : Pression de surface

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1: synthèse du dodécylsulfate de sodium (SDS)	10
Schéma 2: procédure de synthèse de l'hexadécyl sulfate de Guerbet.....	10
Schéma 3: synthèse de tensioactifs sulfonates	11
Schéma 4: synthèse d'éthoxylates carboxyméthylés	12
Schéma 5: synthèse de tensioactifs cationiques CTACYT (réaction entre le cétylméthylammonium avec la L-cystéine) et CTATYS (réaction entre le cétylméthylammonium avec la L-tyrosine) [24].	13
Schéma 6: voie de synthèse de tensioactifs zwitterioniques gémini	14
Schéma 7 : Synthèse d'un tensioactif catanionique sans sel [73].	44
Schéma 8: voie de synthèse du p-perfluoro phényle éther (PPE)	46
Schéma 9: voie de synthèse du SPBS [82].....	47
Schéma 10: synthèse de quelques tensioactifs catanioniques fluorés	52
Schéma 11: voie de synthèse des tensioactifs catanioniques fluorés hybrides [89].....	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: différents types de tensioactifs [20]	8
Tableau 2: valeurs expérimentales de la CMC et de la tension superficielle de C16GS et SDS [22]	11
Tableau 3: propriétés des tensioactifs en fonction de leur HBL [34].....	21
Tableau 4: Quelques valeurs typiques de différentes classes de tensioactifs à température ambiante [9,45].....	28
Tableau 5: Propriétés des solutions aqueuses de tensioactifs à 25 °C et 1 bar	50
Tableau 6: structures chimiques des tensioactifs ioniques cités ci-dessus.....	51

LISTE DES FIGURES

Figure 1: structure d'un tensioactif [12].....	4
Figure 2: micelle directe(a), micelle inverse(b)	7
Figure 3: Exemples de tensioactifs anioniques	9
Figure 4: Exemple de tensioactifs cationiques : CTAB	13
Figure 5: tensioactif zwitterionique.....	14
Figure 6: tensioactif non ionique.....	15
Figure 7: synthèse de tensioactif non ionique	15
Figure 8: représentations de la disposition des molécules tensioactives à la surface de l'eau en fonction de leur concentration [54]	17
Figure 9: forces exercées sur les molécules internes et externes	18
Figure 10: insectes en marche sur la surface de l'eau	19
Figure 11: variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs en solution	22
Figure 12 : conductivité en fonction de la concentration en tensioactifs [94].	24
Figure 13: illustration schématique de la détermination de la CMC via l'interaction entre la fluorescéine et un tensioactif cationique	26
Figure 14: processus de détermination de la CMC du SDS utilisant le THP-T1 comme sonde et le mécanisme du changement d'activation de fluorescence du THP-T1	27
Figure 15: fluctuation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif dans trois situations différentes A, B et C [54].....	33
Figure 16: Différentes formes d'agrégats [58].....	34
Figure 17: Une représentation schématique des effets de la longueur de la chaîne hydrophobe sur la CMC [59].....	35
Figure 18: solubilisation des molécules insolubles dans les micelles [61]	37
Figure 19: Trois régions différentes d'une micelle dans l'eau: la région extérieure, la région de palissade et le noyau [64]	38
Figure 20: point de Krafft.....	40
Figure 21: tensioactif zwitterionique gémini CGSn.....	41
Figure 22: variation de la tension superficielle en fonction des concentrations de CTAB, NaDS et de NaDS + CTAB [69].	42
Figure 23: Structure chimique du cetyltriméthylammonium octylsulfonate (TASo)	43

Figure 24: variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs à $23 \pm 0,5$ °C et 1 bar 50

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
DEDICACES	i
REMERCIEMENTS	ii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	iv
LISTE DES SCHÉMAS.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
TABLE DES MATIERES	ix
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: LES TENSIOACTIFS HYDROCARBONES	4
I-1-Définitions	4
I-1-1-Les tensioactifs	4
I-1-2-Phénomènes de micellisation.....	5
I-1-3-Différents types de tensioactifs.....	7
I-1-4-Classification des tensioactifs.....	8
I-1-5-Propriétés physico-chimiques des tensioactifs	16
I-1-6-Concentration micellaire critique	22
I-1-7-La thermodynamique de micellisation et d'adsorption.....	28
I-1-8-Facteurs influençant la micellisation	31
I-1-9-Efficacite et performance.....	32
I-1-10-Paramètre d'empilement critique.....	33
I-1-11-Facteurs influençant la CMC	34
I-1-12- Solubilité.....	37
I-1-13-Point de KRAFFT.....	39
I-1-14-Les tensioactifs mixtes.....	40
I-1-15-Les tensioactifs siliconés	44
I-1-16-Le rôle des tensioactifs hydrocarbonés en électrochimie	45
CHAPITRE II : LES TENSIOACTIFS FLUORES.....	46
II-Définition	46

II-1- Tensioactifs catanioniques fluorés	48
II-2-Procédure de synthèse de quelques tensioactifs catanioniques fluorés.....	52
II-3- Domaine d'application des tensioactifs.....	54
II-3-1-Secteur de la détergence	54
II-3-2-Secteur du cosmétique.....	54
II-3-3-Secteur industriel.....	54
II-3-4-Secteur pharmaceutique	54
II-3-5-Le rôle des tensioactifs dans les systèmes biologiques	55
CONCLUSION GENERALE	56
REFERENCES.....	57
RESUME.....	67
ABSTRACT	67

INTRODUCTION GENERALE

Les détergents sont des substances ou des préparations contenant des savons ou d'autres agents tensioactifs destinés aux procédés de lessive ou de vaisselle à base d'eau. Ils sont largement utilisés comme produits de lessive ménagers, produits domestiques et nettoyeurs industriels, produits cosmétiques et usages industriels.

Les tensioactifs sont des substances organiques utilisées dans les détergents pour réaliser le nettoyage, le rinçage et ou l'assouplissement des tissus en raison de leurs propriétés. Ils sont constitués d'un ou de plusieurs groupes hydrophiles et hydrophobes de nature et de taille telles qu'ils sont capables de former des micelles [1].

Les tensioactifs font partie intégrante de notre vie quotidienne, avec des applications qui vont bien au-delà de nos besoins hygiéniques, allant de l'asphalte, du béton et de la nourriture aux additifs pour carburants. Ce sont donc des produits typiques à grand volume avec une production mondiale de plus de 18 millions de tonnes par an, dont trois millions de tonnes produites en Europe occidentale.

Les tensioactifs les plus importants comprennent les alkyl benzène sulfonates linéaires (LAS), les éthoxylates d'alcool gras (FAEO) et lauryl éther sulfate (LES). En effet, Chaque année la production de ces tensioactifs s'élèvent à 3,1, 1,1 et 0,8 million de tonnes respectivement pour les LAS, les FAEO et les LES. Les surfactants sont actuellement fabriqués à la fois comme matières premières pétrochimiques et ressources biosourcées (renouvelables). Par exemple les tensioactifs oléo-chimiques issus d'énergies renouvelables qui offrent des avantages spectaculaires en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre [2].

Cependant sur le plan commercial, la production et l'utilisation de tensioactifs sont dominées par des produits chimiques à base d'hydrocarbures. Néanmoins dans un certain nombre de cas, un tensioactif hydrocarboné ne fournit pas les performances souhaitées. Ainsi, pour remédier à ces contreperformances, deux alternatives sont envisagées :

L'une implique la reformulation du produit pour s'adapter à un tensioactif de type hydrocarboné et l'autre est l'utilisation d'un tensioactif fluoré [9]. C'est ainsi que des chercheurs ont commencé à s'intéresser davantage aux tensioactifs fluorés afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques des produits qui résultent des formulations à base de tensioactifs. En outre, les tensioactifs sont utilisés dans la récupération des combustibles tels

que le pétrole. En effet les tensioactifs facilitent la récupération du pétrole en facilitant la miscibilité des interfaces huile/eau [3]. A cet effet JINHUA et *al.* ont réussi à synthétiser des tensioactifs zwitterioniques gémini qui améliorent fortement la récupération du pétrole dans les puits de réserves [4]. Ils permettent également d'assainir les terres polluées par les huiles et les hydrocarbures ainsi par de nombreux autres contaminants [5].

Par ailleurs, ils facilitent l'électropolymérisation des polymères conducteurs organiques (PCO) tels que le polypyrrole [6] et leurs dérivés ainsi que les polythiophènes et leurs dérivés [7] tout en augmentant considérablement leur solubilité en milieu aqueux. Dans certains cas aussi, la capacité conductrice de ces PCO tels que la polyaniline est fortement améliorée par des tensioactifs ioniques [8].

Tous ces avantages précités montrent que les tensioactifs sont d'une importance particulière justifiant ainsi la volonté croissante des chercheurs à s'intéresser à ces molécules. Ces derniers œuvrent quotidiennement dans le but d'avoir des tensioactifs plus performants et plus efficaces.

Il convient de noter que parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui le plus ancien est le savon, qui remonte aux anciens Égyptiens et au-delà [9].

Les savons ont été durant des siècles les seuls détergents connus et ce n'est qu'en 1907 que la première poudre à laver contenant un agent de blanchiment minéral est apparue, (le perborate de sodium), elle a été commercialisée sous le nom de Persil. Il faut attendre les années postérieures à 1950 pour voir se développer les détergents de synthèse [10]. Ainsi les Sumériens sont les premiers utilisateurs de savon en 2500 avant J.C. Ils fabriquaient des pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendre d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone en Italie, d'où il tire son nom. Ainsi Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, de remède. Il faut attendre le Moyen-âge pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Ainsi Il restera pendant longtemps un produit de luxe et deviendra accessible à toutes les bourses qu'au tournant du XXème siècle. Cependant à partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [11].

Ce mémoire est structuré en deux chapitres. Dans le premier, nous allons étudier les tensioactifs hydrocarbonés et leurs propriétés physico-chimiques. Ensuite dans le deuxième, nous allons nous intéresser aux tensioactifs fluorés.

Dans ce mémoire l'objectif est de faire une étude comparative entre les tensioactifs hydrocarbonés et ceux fluorés afin de savoir les quels sont plus efficaces et plus performants en se basant sur deux propriétés essentielles : la concentration micellaire critique et la tension superficielle.

CHAPITRE I: LES TENSIOACTIFS HYDROCARBONES

Les tensioactifs hydrocarbonés sont des molécules très importantes dans la mesure où elles nous permettent entre autres, dans les formulations, d'améliorer les émulsions H/E ou E/H, de faciliter la solubilité des composés normalement insolubles en milieu aqueux tels que les monomères organiques. Compte tenu de ces avantages, il devient nécessaire de connaître ces molécules afin de mieux pouvoir les utilisées dans une formulation donnée

I-1-Définitions

I-1-1-Les tensioactifs

Les tensioactifs encore appelés agents de surface ou surfactants (en anglais) sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une queue à caractère hydrophobe (ou chaine lipophile qui a plus d'affinité avec les lipides) et d'autre part une tête hydrophile (ou lipophile c'est-à-dire qui a moins d'affinité avec les lipides) généralement polaire (voir figure1).

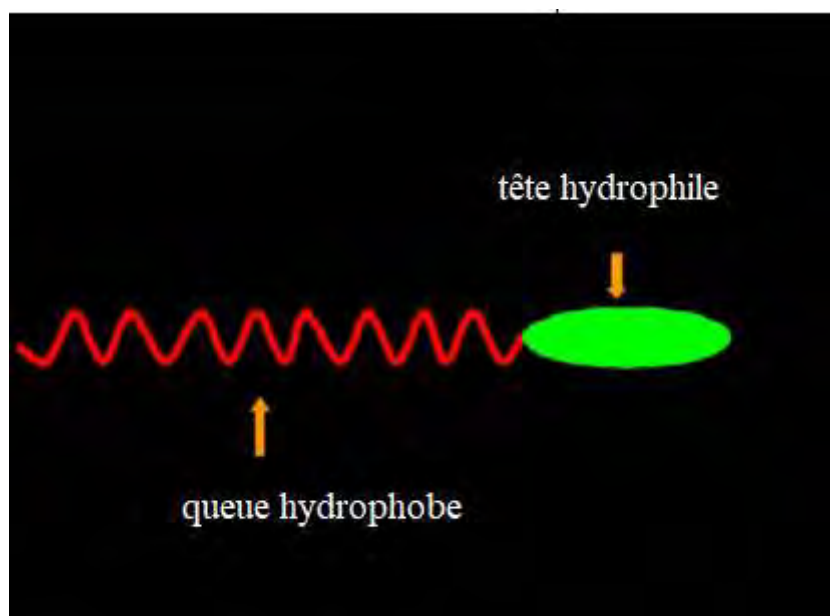


Figure 1: structure d'un tensioactif [12].

Pour qu'un composé soit un surfactant, il doit remplir les trois critères suivants:

- être composé de groupes polaires et non polaires
- présenter une activité de surface
- pouvoir former des agrégats auto-assemblés (micelles, vésicules, cristaux liquides, etc.) dans les liquides [9].

Le tensioactif est caractérisé par sa tendance spontanée à s'adsorber aux surfaces et aux interfaces. C'est un composé organique largement utilisé en agriculture, en microémulsions, dans les formulations pharmaceutiques, en biotechnologie, en nanotechnologie, dans la cosmétique, dans la détergence, en impression, en microélectronique, dans les mines et autres industries [10, 12, 13].

En effet lorsque le surfactant est ajouté dans un système, les molécules de tensioactifs se déplacent d'une façon spontanée vers l'interface. Ainsi, la queue hydrophobe de la molécule repose soit à plat sur la surface (peu de molécules de surfactants à l'interface), soit elle s'aligne sur le liquide le moins polaire (nombre suffisant de molécules de surfactants à l'interface). Tandis que la tête hydrophile, quant à elle, s'oriente vers la phase polaire. De surcroît, il en découle une destruction des forces cohésives entre les molécules polaires et non polaires et une substitution des molécules non polaires à l'interface. Ensuite l'interaction des molécules à l'interface se produit entre la tête hydrophile du tensioactif et les molécules de la phase polaire d'une part et d'autre part entre la queue hydrophobe du tensioactif et les molécules de la phase non polaire. Ainsi, en raison des interactions nouvellement développées, qui sont prépondérantes par rapport à celles qu'il y avait entre les molécules polaires et apolaires, on assiste à une diminution de la tension à l'interface [9,14].

I-1-2-Phénomènes de micellisation

Les micelles sont des agrégats colloïdaux thermodynamiquement stables, formées spontanément par des amphiphiles au-dessus d'une plage de concentration appelée concentration micellaire critique (CMC) [15]. La formation de micelles en solution confère aux tensioactifs d'excellentes propriétés de détergence et de solubilisation [5].

Une micelle est une structure dynamique. C'est-à-dire que les tensioactifs quittent la micelle et se mettent en solution tandis que d'autres tensioactifs pénètrent dans la micelle à partir de la solution [16].

En d'autres termes, La formation de micelles s'explique également par le fait que les portions hydrophobes, incapables de former des liaisons hydrogènes en phase aqueuse créent un accroissement drastique d'énergie libre du système. Ainsi une façon de diminuer cette énergie est soit d'isoler la partie hydrophobe de l'eau par adsorption sur des matières organiques ou de former des micelles [17]. En effet, en solution et à faible concentration, le tensioactif est présent sous forme de monomère. Cependant au-dessus d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules de monomères s'associent pour former des agrégats moléculaires entre autres des micelles, mesurant entre 1 nm et 1 μm , afin de diminuer drastiquement les contacts entre les parties hydrophobes des molécules de tensioactifs et les molécules d'eau qui ne favorisent pas la stabilité du système. Ainsi après le dépassement de la CMC, un état d'équilibre est atteint dans la solution entre les molécules d'agents tensioactifs sous forme de monomères et des molécules dans des agrégats micellaires [18].

Une micelle est constituée d'un ensemble de tensioactifs dont le nombre est compris entre 50 et environ 200. Ainsi la quantité décrivant le nombre moyen de molécules de tensioactifs pouvant former une micelle est appelé nombre d'agrégation [19].

I-1-2-1-Différents types de micelles

Il existe deux types de micelles : directes et inverses

Lorsque dans un mélange, le solvant majoritaire ou continu est l'eau, alors les tensioactifs s'agrègent de telle sorte que les têtes hydrophiles s'orientent vers l'extérieure et les queues hydrophobes vers l'intérieure. Ainsi dans ce cas on parle de micelle directe comme on peut le voir sur la figure (a). Par contre si le solvant continu est particulièrement l'huile ou tout autre solvant apolaire de manière générale, dans ce cas il se forme des micelles dites indirectes (voir figure b) [20].

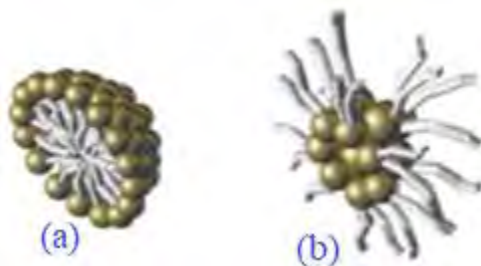







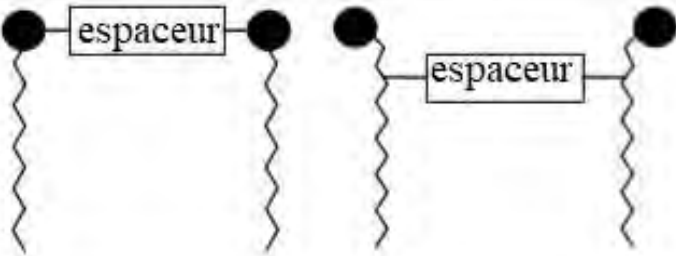
Figure 2: micelle directe(a), micelle inverse(b)

I-1-3-Différents types de tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). Néanmoins, le tensioactif le plus courant est celui nommé tensioactif monocaténaire comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe [20].

Cependant ces tensioactifs monocaténaires ne sont pas aussi efficaces pour assurer une diminution optimale vis-à-vis des propriétés telles que la CMC et la tension à l'interface. Ainsi en vue d'optimiser ces propriétés, de nouveaux types de tensioactifs tels que les tensioactifs gémini (deux fragments de tensioactifs connectés au niveau des groupes de tête ou près des groupes de têtes par un groupe d'espacement), les tensioactifs possédant une tête et plusieurs chaînes (ex : bicaténaire, tricaténaire...) et les tensioactifs bolaformes (composés de deux têtes et d'une ou de plusieurs chaînes) ont été proposés. Ces tensioactifs possèdent une capacité de réduction de la CMC et de la tension superficielle meilleure que les tensioactifs monocaténaires [21].

Tableau1: différents types de tensioactifs [20]

Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple chaîne
	Bolaforme double chaîne
	Gémini

I-1-4-Classification des tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés de différentes manières (importance économique, solubilité dans l'eau, valeur HLB, propriétés, applications ...). Cependant le classement le plus communément connu des surfactants est basé sur leur capacité à se dissocier dans l'eau c'est-à-dire suivant la polarité de leur tête. Ils sont répartis en quatre classes :

- ✓ les tensioactifs anioniques
- ✓ les tensioactifs cationiques
- ✓ les tensioactifs amphotères (ou zwitterioniques)
- ✓ -les tensioactifs non ioniques (ou neutres)

I-1-4-1-Les tensioactifs anioniques

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés industriellement, notamment dans le domaine de la détergence, grâce à leur propriété moussante. En solution aqueuse, ils se dissocient pour générer un anion organique et un cation de faible poids moléculaire.

Les tensioactifs anioniques possèdent un groupe hydrophile qui porte une charge négative comme un groupe carboxylate, sulfonate ou sulfate [16].

A titre d'exemple, nous pouvons citer les carboxylates (ex : laurate de sodium dans les savons), les sulfates (ex : lauryl'éther sulfate de sodium dans les shampoings et gels de douche) et les sulfonates (ex : dodecylbenzène sulfonate en détergence) [54].

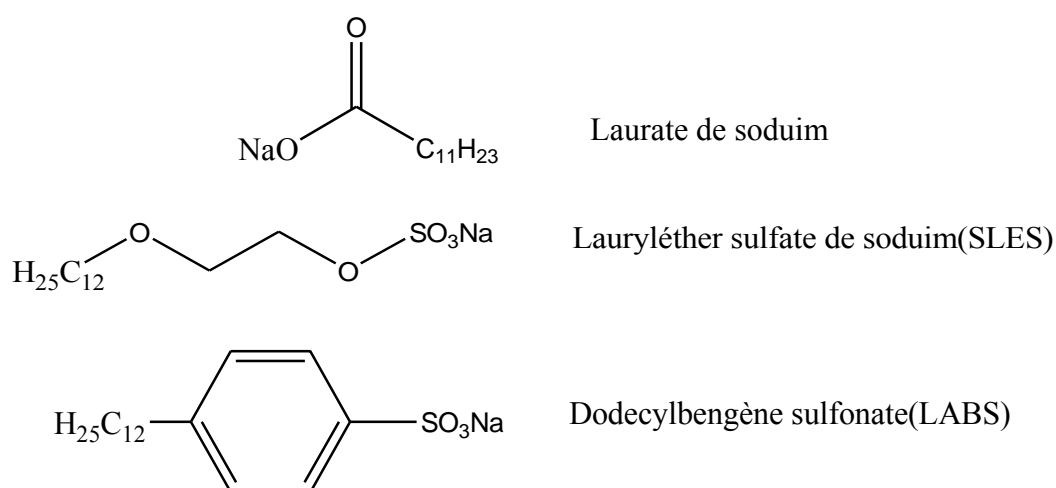


Figure 3: Exemples de tensioactifs anioniques

➤ Esters sulfates

L'un des tensioactifs de cette famille le plus étudié est le dodécylsulfate de sodium (SDS). Comme leur nom l'indique, les tensioactifs ester sulfates contiennent un groupement ester d'acide sulfurique, qui agit en tant que groupe solubilisant. Cette classe de matériaux a comme formule générale ROS, où R représente le groupement hydrophobe.

La synthèse des esters sulfates implique généralement soit l'estérification d'un alcool avec de l'acide sulfurique, du trioxyde de soufre ou de l'acide chlorosulfonique, ou encore l'addition d'acide sulfurique à travers une double liaison :

Exemple de synthèse de sulfates : le dodécylsulfate de sodium (SDS)

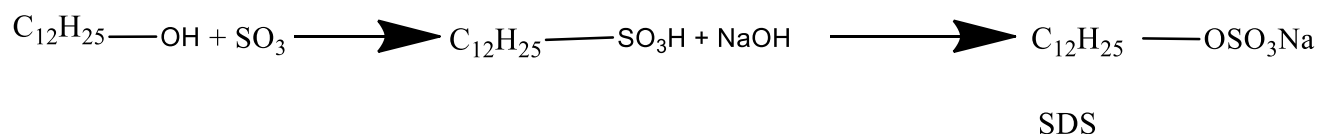


Schéma 1: synthèse du dodécylsulfate de sodium (SDS)

Les tensioactifs esters sulfatés ont atteint leur grande importance technique grâce à leurs propriétés suivantes :

- ❖ une bonne solubilité dans l'eau, une bonne activité de surface et une stabilité chimique raisonnable
- ❖ une voie synthétique relativement simple favorisant une production commerciale à faible coût
- ❖ des matières premières facilement accessibles provenant d'un certain nombre de sources agricoles et pétrolières [9].

En plus du SDS, l'hexadécyl sulfate de Guerbet (C16GS) a été synthétisé par sulfatation d'un alcool hexadécylique de Guerbet (C16GA) avec le SO₃ comme l'agent de sulfatation et le dichloroéthane comme solvant. Après comparaison par rapport au SDS, on constate que le C16GS présente des propriétés physico-chimiques (tension superficielle, CMC, mouillabilité, capacité émulsifiante) meilleures [22].

Exemple de synthèse du (C16GS)

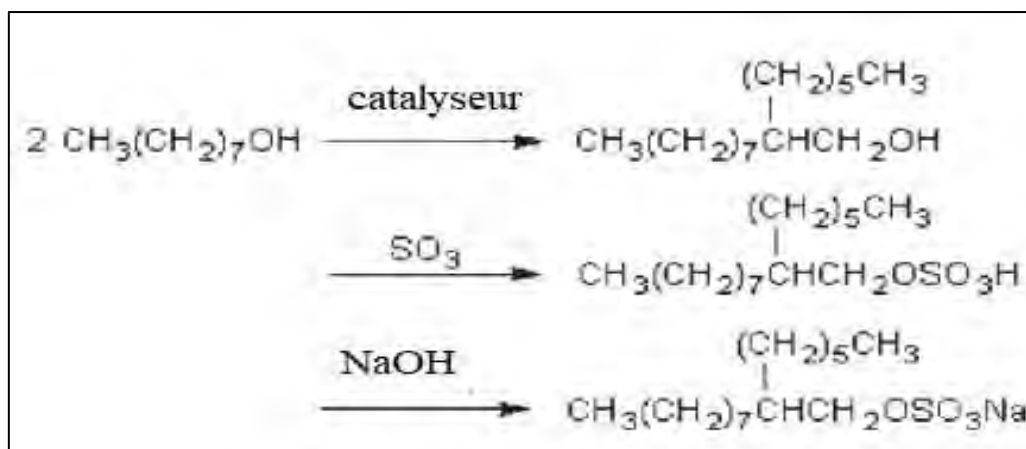


Schéma 2: procédure de synthèse de l'hexadécyl sulfate de Guerbet

Tableau 2: valeurs expérimentales de la CMC et de la tension superficielle de C16GS et SDS [22]

Tensioactifs	CMC/Mm	γ_{CMC} (mN/m)
C ₁₆ GS	0,94	27,66
SDS	8,20	39,50

➤ **Sels d'acide sulfonique**

Les sulfonates sont des sels d'acides sulfoniques, dans lesquels un groupe hydroxysulfonyle est lié via le soufre directement à un atome de carbone du résidu hydrophobe. Cette liaison est thermiquement et chimiquement très stable. La bonne solubilité de ces tensioactifs résulte de la forte affinité qu'il y a entre le groupe sulfonate et l'eau. Néanmoins cette solubilité diminue avec l'augmentation de la masse molaire.

Les sulfonates sont aujourd'hui les groupes les plus importants parmi les tensioactifs synthétiques.

Par exemple, les sulfonates lignines et les sulfonates de pétrole sont importants sur le plan industriel. En effet, en tant que dispersants exceptionnels, les sulfonates de lignine sont utilisés pour améliorer la viscosité des mélanges de béton et les boues de forage et les sulfonates de pétrole sont utilisés principalement comme tensioactifs solubles dans l'huile pour la production d'émulsions eau-dans-huile. Les deux types de sulfonates pourraient devenir importants comme surfactants dans la production tertiaire de pétrole brut.

Exemple de synthèse de tensioactifs sulfonates

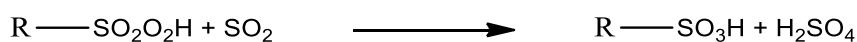


Schéma 3: synthèse de tensioactifs sulfonates

Où R est le groupement hydrophobe

➤ **Les carboxylates**

Exemple de tensioactifs carboxylates : les éthoxylates carboxyméthylés

La sensibilité des savons à la dureté de l'eau est un inconvénient pour certaines applications (par exemple : le lavage des textiles). En revanche, les soi-disant super savons, les sels d'éthoxylates carboxyméthylés de sodium présentent une résistance extrême à la dureté combinée à une bonne solubilité dans l'eau.

Exemple de synthèse

Les éthoxylates carboxyméthylés sont préparés en faisant réagir un éthoxylates d'alcool ou d'éthoxylates d'alkyl phénol avec de l'acide chloroacétique et de la soude caustique.

Le sous-produit de chlorure de sodium est mieux éliminé en acidifiant le mélange réactionnel, le carboxylate se séparant sous forme d'acide polyéther carboxylique insoluble dans l'eau et le chlorure de sodium reste dans la phase aqueuse. Ainsi, en neutralisant le polyéther carboxylique avec de la soude caustique incolore, on obtient des pâtes très visqueuses qui ne donnent des solutions mobiles qu'à des concentrations inférieures à 25% en poids [14].

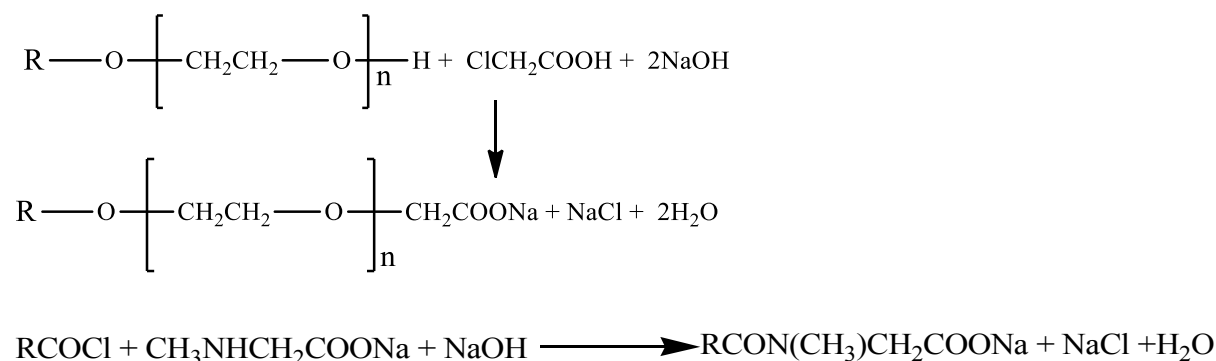


Schéma 4: synthèse d'éthoxylates carboxyméthylés

I-1-4-2-Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques offrent certains avantages supplémentaires par rapport à d'autres classes de tensioactifs. Ces substances, en plus de leur activité de surface, présentent des propriétés antibactériennes et sont utilisées comme adoucissants cationiques, lubrifiants, retardateurs et agents antistatiques etc. [23]. Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse pour former des cations, dont la charge est généralement portée par un atome d'azote. Indifférents aux pH élevés et stables même à forte concentration, les tensioactifs cationiques

sont appréciés pour leurs propriétés substantives, c'est-à-dire leur capacité à s'adsorber sur une grande variété de surfaces chargées négativement (cellulose, protéines, métaux...) en leur donnant ainsi un comportement hydrophobe. Ce sont les produits actifs des assouplissants textiles employés pour réduire l'électricité statique présente dans les tissus. Les dérivés ammonium (ex : bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) dans les soins pour cheveux) sont les plus répandus. [54]

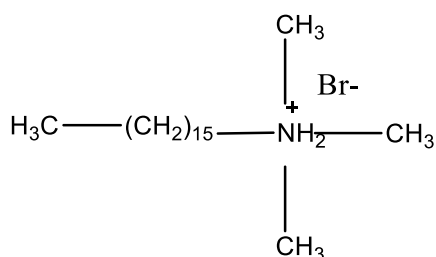


Figure 4: Exemple de tensioactifs cationiques : CTAB

Exemple de synthèse de tensioactifs cationiques

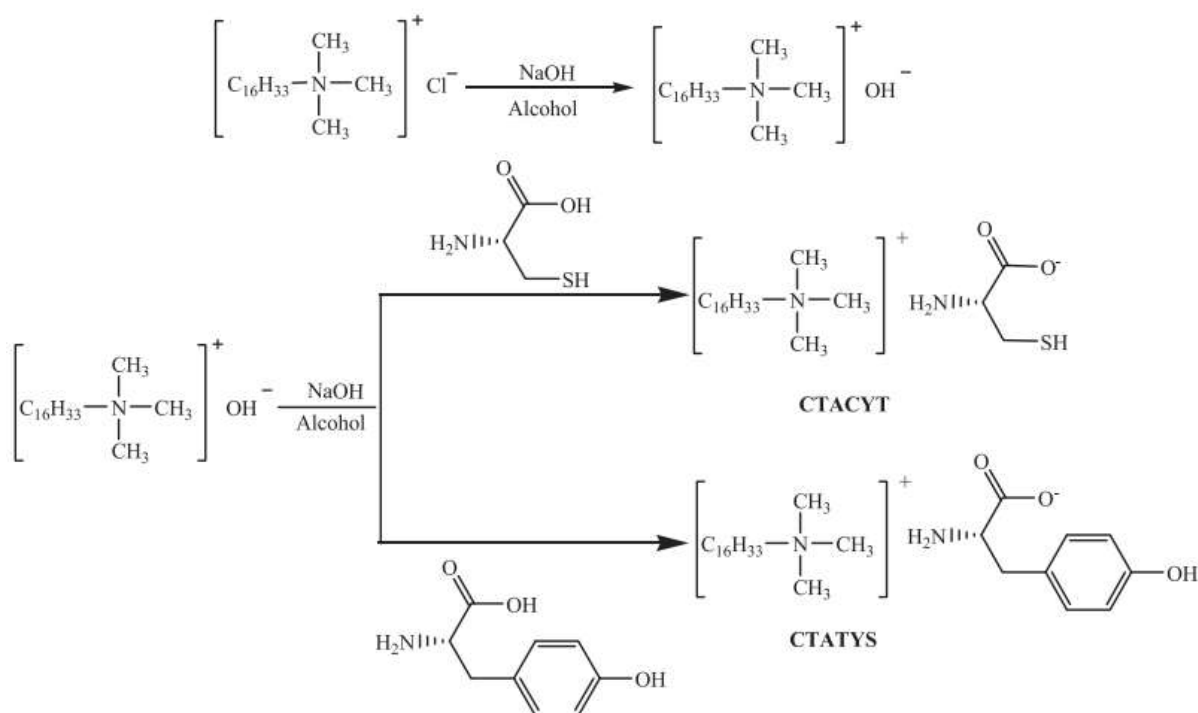


Schéma 5: synthèse de tensioactifs cationiques CTACYT (réaction entre le cétylméthylammonium avec la L-cystéine) et CTATYS (réaction entre le cétylméthylammonium avec la L-tyrosine) [24].

I-1-4-3-Les tensioactifs zwitterioniques

Leur tête polaire est constituée de deux ou de plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon le pH du milieu, s'ioniser en solution aqueuse et donner au composé de tensioactif un caractère anionique ou cationique. Ils sont de bons agents mouillants, bactéricides et peu irritants. Ils sont compatibles en toutes proportions avec les autres tensioactifs dont ils améliorent parfois les caractéristiques.

Les N-alkylbétaïnes (ex : cocamidopropyl bétaine dans gels douches) sont les plus connus [54].

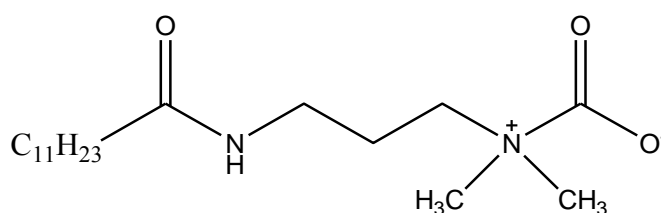


Figure 5: tensioactif zwitterionique

Exemple de synthèse de tensioactifs zwitterioniques gémini [3].

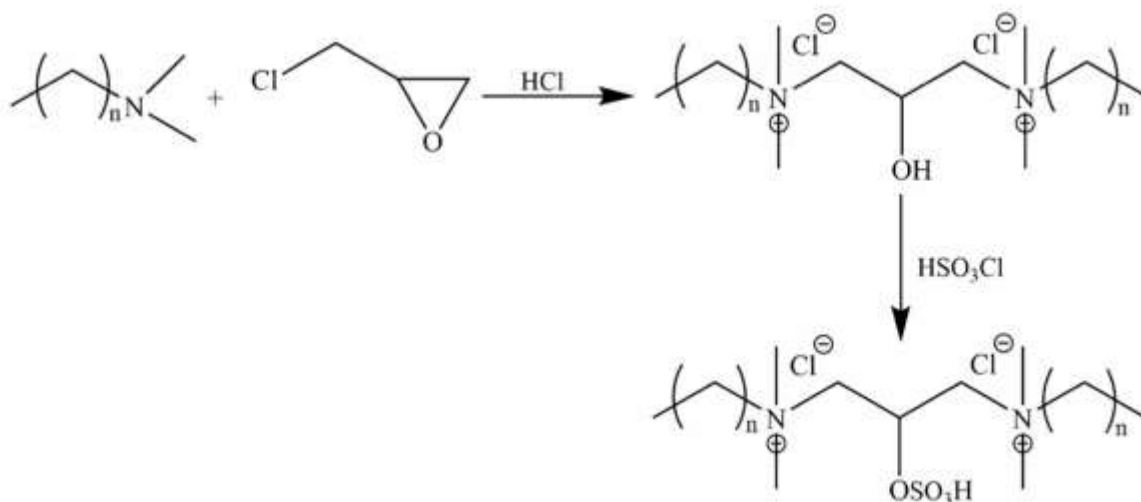


Schéma 6: voie de synthèse de tensioactifs zwitterioniques gémini

I-1-4-4-Les tensioactifs non-ioniques

Ils ne se dissocient pas en solution. L'hydrophilie de leur tête polaire provient de fonctions hydroxyyles (R-OH) ou éthers (R-O-R') qui ont une forte affinité avec l'eau. Ils sont indifférents aux variations de pH.

Deux principales catégories se distinguent :

- **Les tensioactifs dérivés de diols** (éthylène glycol, propylène glycol) à liaison ester, éther (alkyl phénol polyoxyéthylénés), amide ou amine
- **Les tensioactifs dérivés de polyols tels que le glycérol** (ex : polyglycérol polyricinoléate, additif alimentaire émulsionnant), le sorbitol (ex : monooléate de sorbitane, additif alimentaire stabilisant), les mono- et polysaccharides (ex : lauryl polyglucosides, soins de la peau) [54].

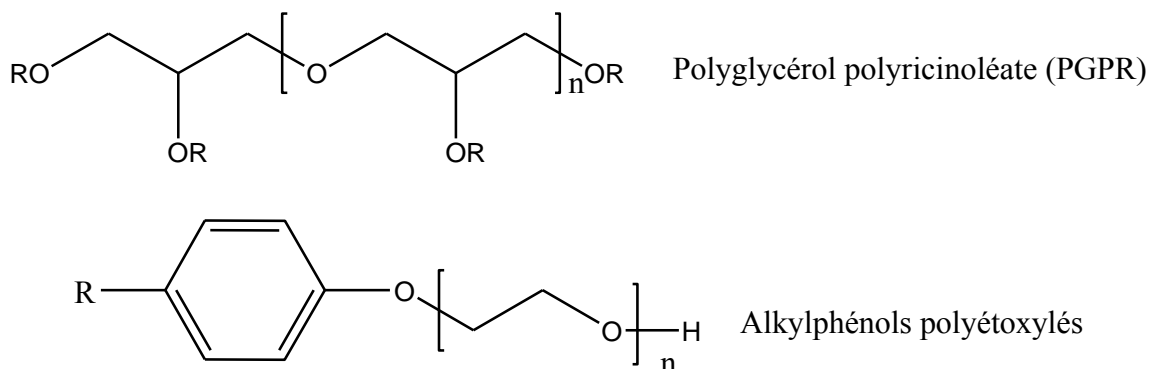
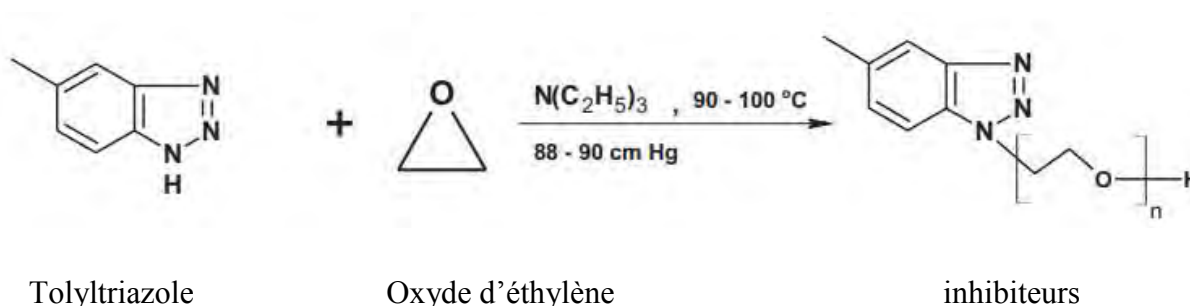


Figure 6: tensioactif non ionique

Exemple de synthèse de tensioactifs non ioniques inhibiteurs de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de formation des puits de pétrole profonds [25].



Avec $n=8, 12, 16, 20, 24$

Figure 7: synthèse de tensioactif non ionique

Cependant parmi tous ces tensioactifs précités, les plus utilisés sont les anioniques suivis des non ioniques. En effet, les tensioactifs cationiques posent souvent des problèmes environnementaux liés à leur faculté de biodégradation qui s'avère être relativement faible. Quant aux tensioactifs amphotères, ils sont excessivement chers et ne sont donc utilisés que pour des applications spéciales [16].

I-1-5-Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

I-1-5-1-L'adsorption aux interfaces:

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces est un processus dynamique au cours duquel ces derniers migrent vers l'interface (liquide/liquide ou liquide/air) afin d'y apporter des changements spectaculaires vis-à-vis des propriétés interfaciales (tension superficielle ou interfaciale, mouillabilité et énergie interfaciale) [26].

L'adsorption des tensioactifs à la surface comprend deux processus que sont :

- ✓ Le processus de déshydratation au cours duquel les structures en icebergs autour des chaînes alkyles sont détruites.
- ✓ Le transport des molécules de surfactant de la phase en vrac à l'interface et la formation d'une couche d'adsorption interfaciale [27].

A faible concentration, les molécules de tensioactif sont dispersées dans l'eau à l'état de monomères, avec une adsorption préférentielle à l'interface eau-air (A), car l'air est un environnement plus favorable à la queue hydrophobe que l'eau. La présence des molécules tensioactives à l'interface abaisse la tension superficielle. Au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente, les molécules saturent l'interface (B) et abaissent graduellement la tension de surface. La CMC est la concentration au-dessus de laquelle l'interface est saturée et une partie des molécules de tensioactif se rassemblent sous forme d'agrégats appelés micelles (C),

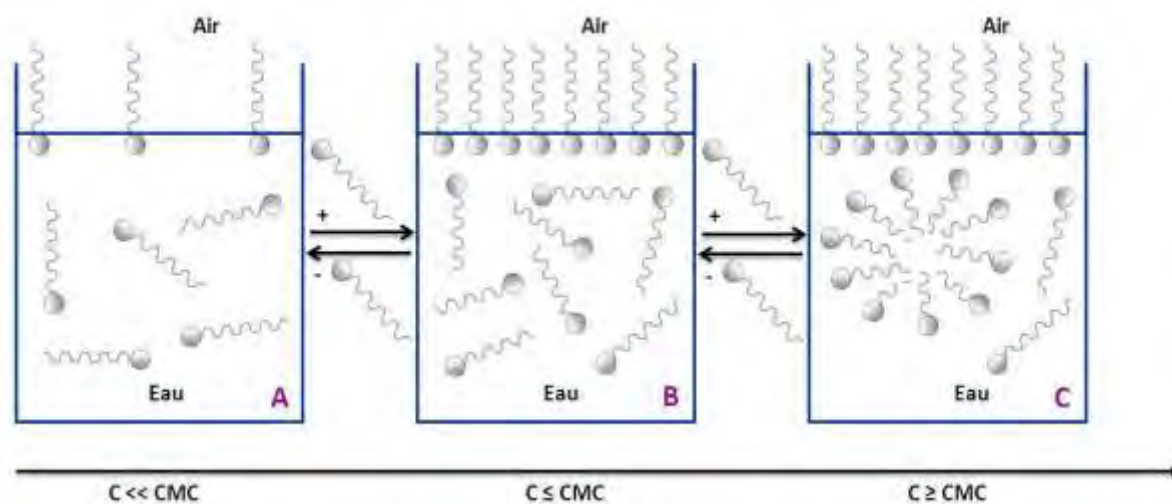


Figure 8: représentations de la disposition des molécules tensioactives à la surface de l'eau en fonction de leur concentration [54]

Par ailleurs, on constate que l'adsorption des tensioactifs sur les solides est un phénomène d'une très grande importance, qui conditionne l'efficacité de nombreux procédés industriels, comme la flottation sélective des minerais, les procédés de fabrication des peintures, la récupération assistée du pétrole par voie tertiaire ou encore la lutte contre la pollution des sols par les hydrocarbures [28].

I-1-5-1-Tension superficielle :

➤ Origine des forces de tension superficielle

Les molécules d'un corps sont en perpétuelle attraction les unes des autres. Ce qui explique la cohésion de ce corps. Dans ce cas de figure, on distingue deux types de molécules :

Les molécules internes (qui se trouvent à l'intérieur du corps) et les molécules superficielles (qui se trouvent à la surface du corps) voir figure 9.

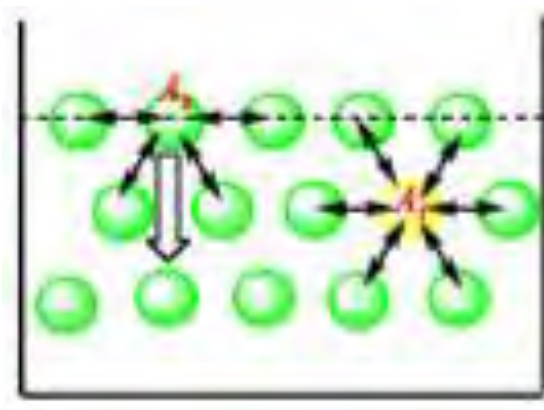


Figure 9: forces exercées sur les molécules internes et externes

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attractions subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air. En effet à l'intérieur du liquide, toute molécule est soumise de la part des autres à des forces attractives dont la résultante est nulle. Par contre, une molécule à la surface subie une force d'attraction dirigée vers l'intérieur du liquide empêchant ainsi les molécules de surface de passer dans l'espace [29,30]. La couche superficielle aura donc tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide. Ainsi, une couche mince sera formée et va avoir, entre autre propriété, une densité légèrement supérieure.

➤ **Conséquences de la distribution anisotrope des forces d'attraction**

- ❖ La surface de contact entre l'air et le liquide est donc réduite à son maximum. Cette situation est naturellement la situation énergétique la plus favorable.
- ❖ Les molécules à la surface se comportent comme si elles étaient soumises à une pression extérieure.
- ❖ Elles tendent à réduire le volume de ce corps en le déformant un peu comme une membrane élastique tendue qui enveloppe le corps.

Ainsi pour augmenter l'aire de la surface de contact (interface), il faut l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visée. Donc la tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer. Par exemple dans la nature, l'eau est le liquide (à l'exclusion du mercure) qui possède la tension superficielle la plus élevée (72,8 mN/m) à température ambiante.

Il existe de nombreux exemples permettant d'observer l'existence de telles forces. Un des plus simples est la formation d'une goutte d'eau au bout d'un capillaire. En effet La tension superficielle empêche la goutte de se détacher et de tomber tant que le poids de la goutte ne devient pas plus important que la tension superficielle. Celle-ci est donc à l'origine de la cohésion du liquide et de la forme sphérique des gouttes. Un autre exemple est la facilité avec laquelle certains insectes marchent sur l'eau en raison des forces de cohésion de celle-ci [30].



Figure 10: insectes en marche sur la surface de l'eau

I-1-5-2-Tension interfaciale

La tension interfaciale est la tension présente à l'interface de deux liquides non miscibles. Elle a les mêmes unités que la tension superficielle. La tension entre deux phases A et B (γ_{AB}) peut être exprimée par la relation suivante :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\psi_{AB}$$

Où γ_A , γ_B et ψ_{AB} sont respectivement la tension superficielle de A, la tension superficielle de B et l'énergie d'interaction entre A et B par unité de surface.

La valeur de γ_{AB} nous renseigne sur le degré de ressemblance des molécules à l'interface. En effet la tension (γ_{AB}) sera petite si les molécules des deux phases sont similaires

(ψ_{AB} augmente). Par conséquent plus la similitude est grande, plus le ψ_{AB} est important et plus le γ_{AB} est petit. Par exemple la tension interfaciale entre l'eau et l'éthanol (alcool à chaîne courte) est quasi nulle car le groupement OH de l'éthanol s'oriente vers la phase aqueuse et interagit avec les molécules d'eau par liaison hydrogène ($2\psi_{AB} = \gamma_A + \gamma_B$) entraînant ainsi une disparition de l'interface qui se traduit par une annulation de la tension à l'interface ($\gamma_{AB} = 0$) et les deux phases forment une seule phase.

Pour une phase gazeuse, l'interface se forme à la surface de la phase condensée et la tension interfaciale est équivalente à la tension superficielle de la phase condensée. Cela signifie que les molécules du gaz sont largement espacées de sorte que la tension produite par l'interaction des molécules dans la phase gazeuse et la phase condensée est négligeable [9].

I-1-5-3-Excès de surface, surface occupée par molécule et pression de surface

L'excès de surface maximale ou l'adsorption (Γ_{cmc}), la surface occupée par molécule de tensioactif (A_{cmc}) et la pression de surface, peuvent être calculées à partir des équations suivantes

$$\Gamma_{cmc} = \left(\frac{-1}{2.303nRT} \right) \left(\frac{d\gamma}{d \log C} \right)_T$$

$$A_{cmc} = \frac{1}{N_A \Gamma_{cmc}}$$

Où γ est la tension superficielle mesurée sur un tensioactif de concentration C , T est la température absolue, R est la constante de gaz, N_A est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'espèces d'absorption.

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_{cmc}$$

γ_0 et γ_{cmc} sont respectivement la tension superficielle du solvant et de la solution de tensioactif à la CMC [31,32].

I-1-5-4-Balance hydrophile/lipophile (HLB) (en anglais hydrophilic /lipophilic balance)

Depuis longtemps la science des surfaces avait comme objectif de concevoir un moyen quantitatif de corrélérer la structure chimique des tensioactifs avec leurs activités de surface qui faciliterait le choix du matériau dans une formulation donnée. Ainsi en 1949 GRIFFIN a proposé une méthode satisfaisante pour palier à ce problème [33].

Le HLB, proposé par GRIFFIN, permet de chiffrer l'équilibre existant entre la partie hydrophile et la partie lipophile de la molécule à partir de sa solubilité dans l'eau. Les tensioactifs sont ainsi classés sur une échelle variant de 0 à 40. Ainsi plus la valeur du HLB d'un tensioactif est élevée, plus son caractère hydrophile est marqué

Tableau 3: propriétés des tensioactifs en fonction de leur HBL [34].

Propriétés principales du tensioactif	Valeur du HLB
Antimoussant	1,5 à 3
Emulsionnant eau dans huile (E/H)	3 à 6
Mouillant	7 à 9
Emulsionnant huile dans eau (H/E)	8 à 13
Détergent	13 à 15
Solubilisant	15 à 40

Les surfactants peuvent agir de trois manières différentes:

- ✓ mécanisme d'enroulement: le tensioactif abaisse la tension interfaciale puis soulève la tâche à l'interface huile / solution et tissu / solution
- ✓ l'émulsification: le tensioactif abaisse la tension interfaciale de la solution huileuse et facilite l'émulsification de l'huile.
- ✓ Solubilisation: Par interaction avec les micelles d'un tensioactif dans un solvant (eau), une substance se dissout spontanément pour former une solution.

Les tensioactifs sont également appelés agents mouillants et agents de formation de mousse. Les tensioactifs non seulement utilisés pour préparer les émulsions, mais aident également à éliminer la saleté ou les taches d'un tissu.

Le tensioactif joue un rôle clé dans le piégeage de la phase huileuse. En effet, la tension superficielle inférieure de l'eau facilite le soulèvement de l'huile qui serait la base du nettoyage de la saleté et de la graisse de la vaisselle sale des vêtements et d'autres surfaces et aide à maintenir ces saletés ou graisses huileuses en suspension dans l'eau formant ainsi des émulsions. La tête hydrophile reste dans l'eau et tire l'huile vers l'eau [35].

I-1-6-Concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) correspond à la concentration minimale en tensioactif à partir de laquelle les micelles se forment de façon spontanée et au-delà de laquelle la tension superficielle devient constante [14,36].

I-1-6-1-Methodes de détermination de la concentration

Plusieurs méthodes permettent de déterminer la CMC d'un tensioactif. Parmi ces méthodes on peut citer :

I-1-6-1-1-La méthode tensiométrique :

Elle consiste à représenter la tension superficielle en fonction du logarithme décimal de la concentration de tensioactifs. Ainsi au bout d'une certaine concentration, on assiste à une rupture de la courbe et une conservation de la tension superficielle. La concentration micellaire critique (CMC) est obtenue par l'intersection entre la ligne correspondant à la diminution linéaire de la tension superficielle et la ligne de tension de surface stabilisée [37].

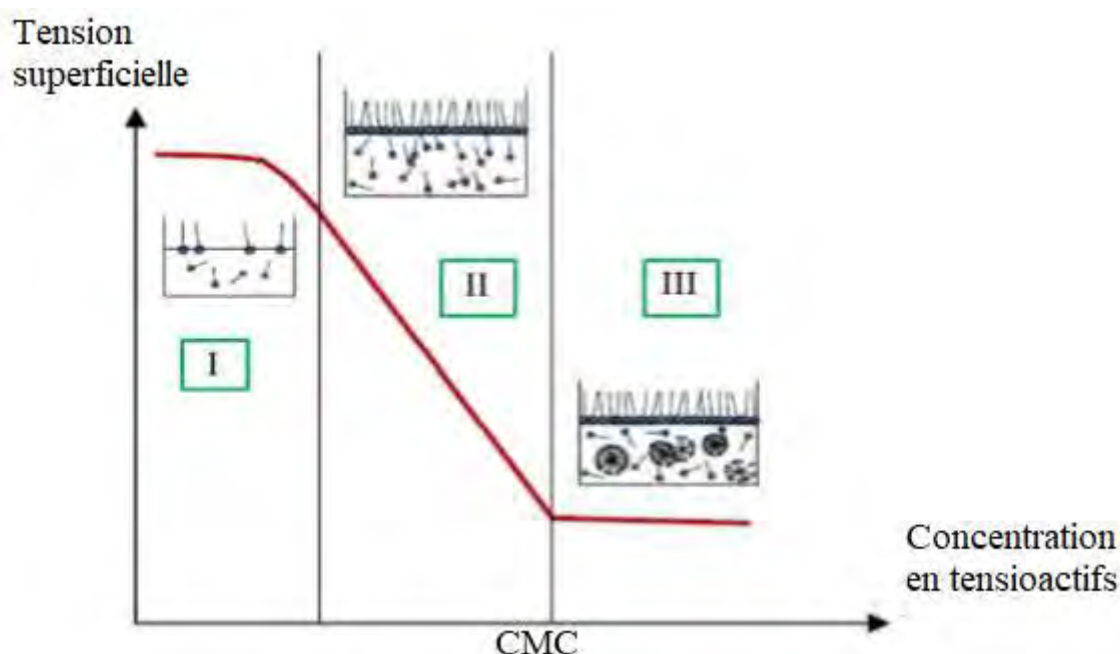


Figure 11: variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs en solution

Les parties (I) et (II) de la courbe illustrent l'équilibre entre les monomères en solution et la monocouche de surface. La partie (I), rarement visible sur les courbes expérimentales car correspondant à des concentrations en tensioactifs très faibles, correspond au remplissage progressif de la surface par les tensioactifs, sous forme d'une monocouche, jusqu'à saturation. Dans la partie (II), la surface est saturée et les tensioactifs, de plus en plus nombreux au sein du liquide, exercent une pression pour accéder à la surface. C'est cette pression, exercée à l'intérieur du liquide, qui engendre une diminution de la tension de surface de manière linéaire. Enfin, la partie (III) traduit un équilibre entre les monomères en solution, la monocouche de surface et les micelles formées à l'intérieur du liquide. La concentration à laquelle les micelles commencent à se former est appelée concentration micellaire critique (CMC) et se situe au point de discontinuité de la courbe [20].

I-1-6-1-2-La méthode conductimétrique

Elle permet de déterminer la CMC à partir de la courbe représentative de la conductivité électrique en fonction de la concentration de tensioactifs.

La conductivité électrique est une technique fiable pour détecter la CMC des tensioactifs ioniques. En effet dans la région prémicellaire, les molécules tensioactives subissent une dissociation ainsi un équilibre dynamique est établi entre les molécules dissociées et non dissociées. Dans cette région, la conductivité électrique augmente rapidement. Par contre dans la région post-micellaire, on note une augmentation lente de la conductivité et par conséquent la pente du tracé « conductivité-concentration » est moindre [38]. En d'autres termes, les tensioactifs ioniques en dessous de la CMC se comportent comme des électrolytes puissants et se dissocient complètement en ses ions. Cependant, au-dessus de la CMC, la dissociation devient plus faible à mesure que les micelles sont partiellement ionisées.

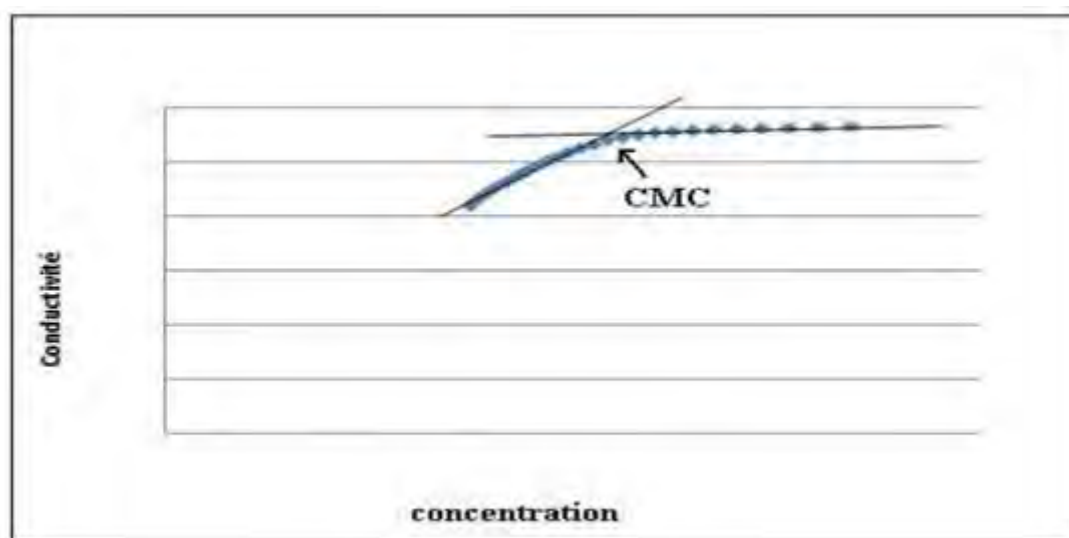


Figure 12 : conductivité en fonction de la concentration en tensioactifs [94].

I-1-6-1-3-La méthode spectrophotométrique UV-vis

Elle consiste à tracer l'intensité des maxima d'absorption en fonction du logarithme de la concentration de tensioactifs

I-1-6-1-4-La méthode fluorimétrique

Elle consiste à représenter l'intensité des maxima de fluorescence en fonction du logarithme de la concentration de tensioactifs [39].

La CMC des tensioactifs ioniques (gémis et monomères) (16-6-16 et CTAB) et leurs mélanges (CTAB + 16-6-16) ont été déterminés par différentes techniques (à savoir, mesures de conductivité, de solubilisation du colorant et de tension superficielle [40].

I-1-6-1-5-Détermination de la CMC en utilisant des sondes fluorescentes

La sonde fluorescente ou la méthode de micellisation de colorant pour la détection de la CMC est largement utilisée et repose sur un changement de l'intensité d'émission de fluorescence du colorant après l'auto-assemblage des micelles.

Les sondes fluorescentes peuvent être classées en deux types :

- **Les sondes de désactivation fluorescentes** qui ne montrent pratiquement aucune émission dans les solutions mais présente une forte émission dans les micelles
- **Les sondes fluorescentes allumées** qui présentent une forte fluorescence en solution mais une très faible émission en micelles [41].

Par ailleurs, la curcumine ($C_{21}H_{20}O_6$) est utilisée comme sonde pour la détermination de la concentration micellaire critique de tensioactifs ioniques et non ioniques en utilisant les mesures d'absorption UV, de fluorescence spectroscopique et anisotropique de polarisation de fluorescence. Ainsi les résultats obtenus pour un certain nombre de tensioactifs sont en accord avec ceux obtenus à partir des méthodes conductimétrique, tensiométrique et calorimétrique [42].

Dans ce même sillage Wei et *al.* ont proposé une méthode facile de détermination de la CMC de tensioactifs cationiques en se basant sur l'activité catalytique de la fluorescéine qui consiste à accélérer le processus de changement de coloration du 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine(TMB) de l'incolore au bleu sous radiation UV-visible. En effet lorsque la concentration de tensioactifs atteint la CMC, l'activité catalytique de la fluorescéine est complètement inhibée à cause de l'encapsulation de cette dernière au sein de la micelle [43] (voir figure 13).

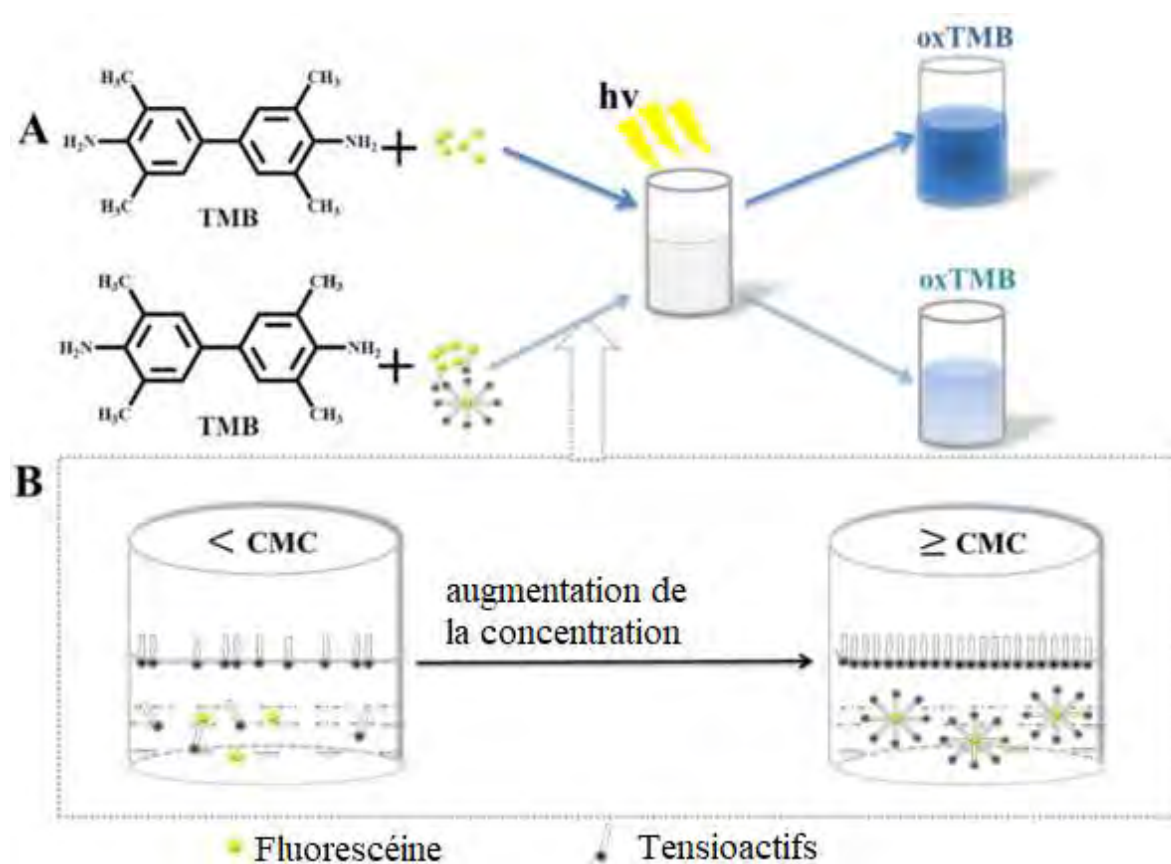


Figure 13: illustration schématique de la détermination de la CMC via l'interaction entre la fluorescéine et un tensioactif cationique

Le titrage de la CMC utilisant le Tetrahydropyrimidine (THP-T1) comme indicateur est basé sur ses excellentes caractéristiques. En effet avec l'ajout d'eau dans la solution titrée, au-dessus de la CMC, il préfère se dissoudre en micelles et ne montre aucune émission. Ce n'est que près ou à la CMC qu'il est libéré partiellement ou complètement des micelles et forme instantanément des agrégats à forte fluorescence [44] (voir figure14).

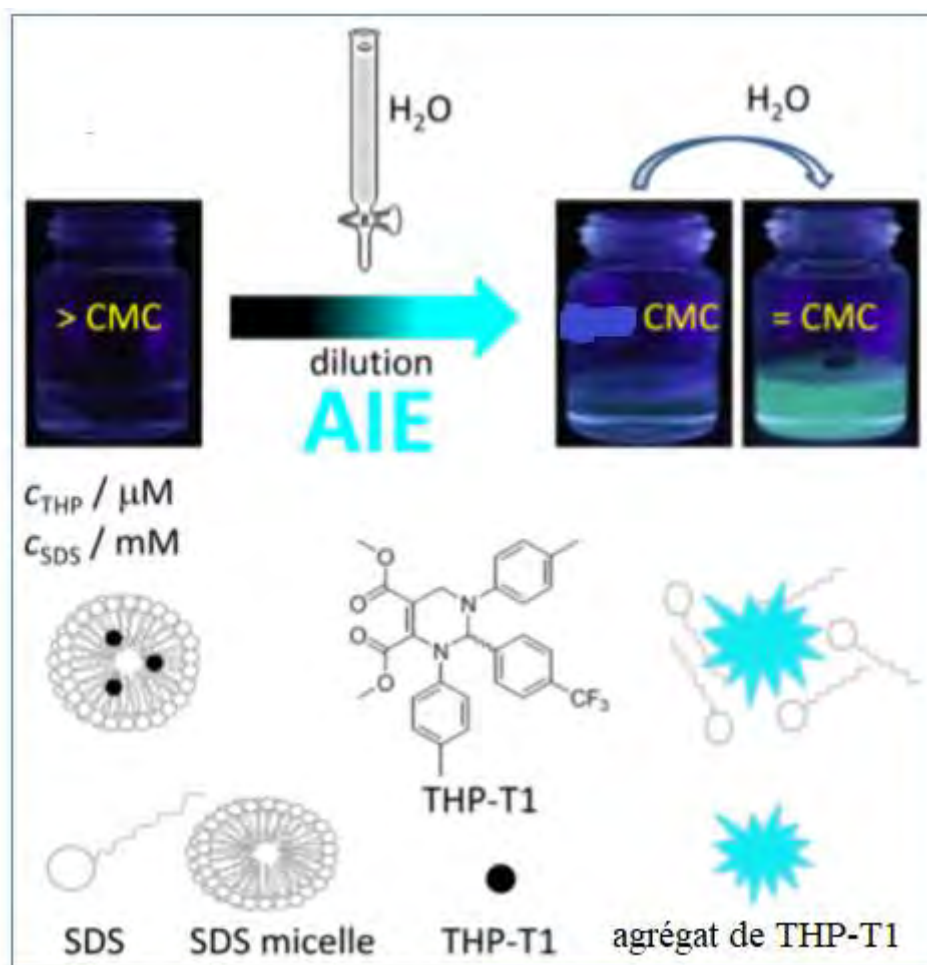


Figure 14: processus de détermination de la CMC du SDS utilisant le THP-T1 comme sonde et le mécanisme du changement d'activation de fluorescence du THP-T1

EIA : Emission Induite par Agrégation

La méthode de titrage basée sur THP-T1 est si rapide, simple et économiques par rapport aux autres méthodes. Cependant, habituellement des mesures de conductivité électrique et de tension superficielle sont utilisées en raison de la procédure simple de ces deux techniques.

Fluksman et *al.* ont utilisé la coumarine 6 comme sonde pour déterminer la CMC des tensioactifs ioniques et non ioniques. En effet au-dessus de la CMC, le colorant situé à l'intérieur des micelles émet de la lumière fluorescente. Par contre en dessous de la CMC, on note une faible émission de la lumière [41].

La méthode tensiométrique est relativement reproductible et simple à réaliser; cependant, un grand volume d'échantillon et des équipements spéciaux sont nécessaires, réduisant ainsi la faisabilité dans certains laboratoires. Néanmoins dans ce mémoire, cette méthode est plus avantageuse dans la mesure où elle nous permet de déterminer concomitamment la tension superficielle et la CMC qui sont des propriétés très importantes des tensioactifs.

Quant à la méthode conductimétrique, bien que relativement simple à réaliser, elle est assez limitée, car seuls les tensioactifs ioniques sont pris en compte [41].

Tableau 4: Quelques valeurs typiques de différentes classes de tensioactifs à température ambiante [9,45].

Anioniques	$10^{-3} - 10^{-2}$ M
Amphotériques	$10^{-3} - 10^{-1}$ M
Cationiques	$10^{-3} - 10^{-1}$ M
Non ioniques	$10^{-5} - 10^{-4}$ M

Donc en se basant des données ci-dessus, on peut en déduire que les valeurs de la CMC d'un tensioactif donné sont comprises dans une plage de concentration très bien définie pour les différentes classes de tensioactifs. Ainsi de ces différentes classes, on constate que la CMC des tensioactifs non ioniques est inférieure à la CMC des tensioactifs anioniques qui à leur tour sont supérieures à la CMC de ceux cationiques et amphotériques.

I-1-7-La thermodynamique de micélisation et d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques peuvent être utilisés pour élucider le comportement d'adsorption et de micellisation et fournir des informations sur l'interaction des tensioactifs. En effet les queues hydrophobes des tensioactifs déforment la structure de l'eau entraînant ainsi une augmentation spectaculaire de l'énergie de Gibbs du système de solution aqueuse. Ainsi on a deux possibilités pour abaisser cette énergie : soit les molécules de tensioactifs se concentrent à la surface en orientant les groupes hydrophobes du côté de l'air encore appelé processus d'adsorption des tensioactifs, ou bien elles s'agrègent en micelles et leurs groupes hydrophobes directement dirigés vers l'intérieur des micelles et leurs groupes hydrophiles dirigés vers le solvant.

I-1-7-1-L'énergie, l'enthalpie et l'entropie de micellisation

- Les changements d'énergie libre de micellisation, d'enthalpies et d'entropie peuvent être calculés de la manière suivante [46].

$$\Delta G_{mic}^{\theta} = RT \ln X_{cmc}$$

$$\Delta H_{mic}^{\theta} = -RT^2 \frac{\partial(\ln X_{cmc})}{\partial T}$$

$$\frac{\Delta S_{mic}^{\theta}}{T} = \frac{\Delta H_{mic}^{\theta}}{T} - \Delta G_{mic}^{\theta}$$

$$\text{Avec } X_{cmc} = \frac{cmc}{55.5} \quad \text{et} \quad \frac{\rho(eau)}{M(eau)} = \frac{1000}{18} = 55,5$$

Les énergies libres de Gibbs pour la micellisation sont négatives dues au fait que les CMC sont généralement inférieures à 1M. C'est ce qui justifie la spontanéité du processus de micellisation des tensioactifs [16,38].

Un effet d'entropie est extrêmement important pour l'activité interfaciale. En effet, la solvation des groupes hydrophobes des molécules tensioactives en solution aqueuse, entraîne une ordonnance régulière des molécules d'eau à proximité des espèces hydrophobes. Par conséquent, il en résulte une diminution de l'entropie du système. En revanche si le groupe hydrophobe est déplacé de la phase aqueuse, l'état de désordre de l'eau augmente et donc l'entropie du système augmente. Cet effet est également appelé effet hydrophobe [14].

I-1-7-2-Effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de micellisation

La micellisation peut être sous contrôle entropique ou enthalpique selon les variations de la température. En effet, GHOLAMREZA et *al.* après l'étude de l'effet de la température sur les paramètres thermodynamiques de quelques surfactants anionique et cationique, montrent que la micellisation peut être contrôlée par l'entropie à basse température et sous contrôle enthalpique à haute température [47].

- Calcul des changements d'énergie libre, d'entropie et d'enthalpie d'adsorption [46]

$$\Delta G_{ad}^{\theta} = RT \ln X_{cmc} - \pi N_A A_m$$

$$\Delta H_{ad}^{\theta} = -RT^2 \frac{\partial \ln X_{cmc}}{\partial T}$$

$$\Delta S_{ad}^{\theta} = \frac{\Delta H_{ad}^{\theta} - \Delta G_{ad}^{\theta}}{T}$$

Il a été constaté que la micellisation est de nature spontanée et peut être endothermique avec respectivement une valeur négative de l'énergie libre de Gibbs et une valeur positive de l'enthalpie [48]. Ainsi, il convient de noter que l'enthalpie de micellisation est fortement liée à la température. En effet, cette dépendance découle de deux processus concurrentiels: le processus endothermique qui consiste en une élimination des chaînes hydrophobes du milieu aqueux et le processus exothermique qui consiste en une agrégation des chaînes hydrocarbonées [49].

Par ailleurs les propriétés d'auto-assemblage de deux tensioactifs N-acyl-aminoacides, le N-lauroyl sarcosinate de sodium (SLS) et le N-lauroyl glycinate de sodium (SLG) qui ne diffèrent que par la structure du groupe de tête ont été étudiées. Le processus d'auto-assemblage est observé comme étant endothermique en raison des valeurs positives de l'enthalpie de micellisation pour ces tensioactifs. En revanche une valeur négative de l'énergie libre garantit la spontanéité des processus d'auto-assemblage pour les deux tensioactifs. Ainsi Comme $|\Delta S_{mic}| > |\Delta H_{mic}|$, le processus d'auto-assemblage est entraîné par l'entropie. En effet il est bien connu que la micellisation est une conséquence de l'effet hydrophobe avec perturbation des molécules d'eau et donc l'augmentation de l'entropie [50]. Par ailleurs on note que le processus de micellisation mais aussi celui d'adsorption sont tous les deux spontanés [51].

Dans cette partie, on constate que le processus de micellisation mais aussi le processus d'adsorption sont tous deux spontanés. Ainsi concernant l'enthalpie, elle peut être positive (donc dans ce cas le processus concerné est endothermique) ou négative (le processus est endothermique). Quant à l'entropie, lorsqu'elle est positive on dit que le système est désordonné. Par contre lorsqu'elle est négative, on dit qu'il est ordonné.

I-1-8-Facteurs influençant la micellisation

Entre autres facteurs qui influencent la micellisation on peut citer : la température, les interactions intra et inter micellaire etc.

I-1-8-1-La température

La micellisation des tensioactifs ioniques et amphotères est influencée par la température en raison de l'interaction entre les groupes de tête hydrophiles et les queues hydrophobes. Pour les tensioactifs ioniques, la micellisation est affectée par la température de deux manières. En effet, l'augmentation de la température provoque la déshydratation des parties à la fois hydrophiles et hydrophobes du tensioactif. Ces deux processus de déshydratation fonctionnent l'un contre l'autre. En conséquence, la déshydratation des parties hydrophiles résultant de l'augmentation de la température, provoque une répulsion entre des groupes de tête de tensioactifs ioniques chargés et conduit à une augmentation de la CMC tout en défavorisant la micellisation. Par contre, la déshydratation des parties hydrophobes favorise la micellisation en provoquant une perturbation de la structure de l'eau entourant la chaîne hydrophobe. Cela participe à une augmentation de l'entropie du système et à une diminution de la CMC donc une augmentation du processus de micellisation [52].

I-1-8-2-Interaction inter et intra-micellaire

On peut obtenir les micelles grâce à l'existence de simple interaction de type attractif (force de Van der Waals) et répulsif (forces électrostatiques, stériques). Ces interactions jouent un rôle très important dans la formation et la structure des micelles ainsi que la stabilité des suspensions micellaires.

I-1-8-2-1-Interaction inter-micellaire

La formation de micelles dans la phase volumique est déterminée par l'effet dit hydrophobe qui est associé aux interactions qui ont lieu entre les groupes hydrophobes des surfactants et les molécules d'eau. Puisque le système s'efforce à réduire la surface de contact entre les molécules de solvant et les chaînes hydrocarbonées des tensioactifs, de surcroît les micelles se développent dans la solution [18].

Par contre les interactions hydrophiles, quant à elles, sont défavorables à la micellisation en raison des fortes interactions qu'il y a entre les têtes ioniques [32].

L'équilibre entre ces forces joue un rôle essentiel dans la détermination de la structure des agrégats. En effet, si les interactions hydrophiles entre les parties polaires sont prépondérantes par rapport à celles hydrophobes entre les parties non polaires, les molécules tendent à former des micelles globulaires. Tandis-que si les interactions entre les têtes polaires sont plus faibles que les interactions entre les parties hydrophobes alors les molécules tendent à former des bicouches, qui peuvent se refermer pour donner des vésicules. Toute fois le système optera pour la configuration de plus basse énergie aux différentes concentrations et températures.

I-1-8-2-Interaction inter-micellaire

Ces interactions sont de deux types pour les systèmes micellaires :

- attractives : ils sont à l'origine des phénomènes de coagulation(ou floculation) des particules colloïdales.
- répulsives : responsable de l'impénétrabilité des micelles assurant ainsi la stabilité des systèmes micellaires en empêchant la fusion des micelles (ou coagulation) [53].

I-1-9-Efficacite et performance

La performance d'un tensioactif est définie par rapport à sa capacité de diminuer la tension superficielle. En effet plus le tensioactif diminue la tension superficielle, plus il est performant comme on peut le voir sur la figure ci-dessous. Cependant l'efficacité du tensioactif quant à elle est déterminée par rapport à sa faculté de diminuer la concentration micellaire critique(CMC). Ainsi plus la CMC d'un tensioactif est élevée, moins il est efficace.

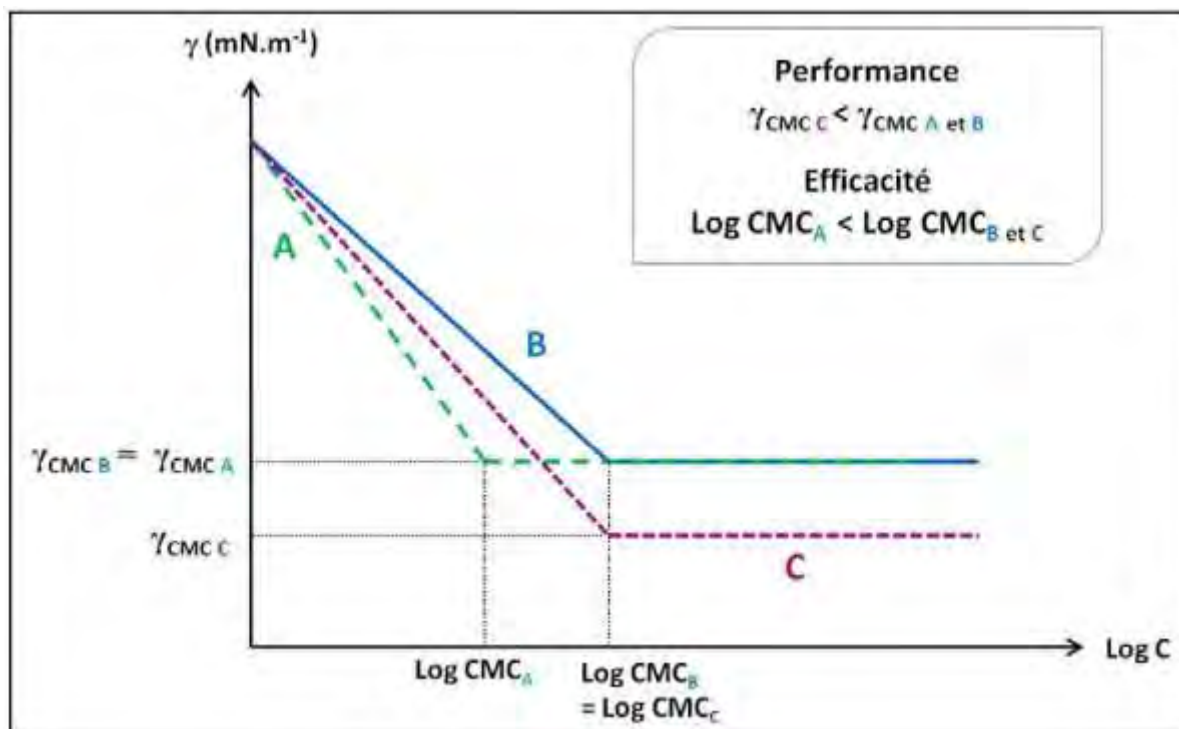


Figure 15: fluctuation de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif dans trois situations différentes A, B et C [54].

I-1-10-Paramètre d'empilement critique

Au-delà de la CMC, les tensioactifs s'agrègent sous différentes formes notamment cylindrique, sphérique, vésiculaire etc. Ainsi pour prévoir la géométrie de ces agrégats, une formule empirique est proposée [55,56]

$$P = \frac{v}{al}$$

Avec v le volume de la queue hydrophobe

P : paramètre d'empilement

l : longueur de la partie hydrophobe

a : l'aire de la tête hydrophile

Lorsque $P < 1/3$, $1/3 < P < 1/2$, $1/2 < P < 1$ et $P > 1$ il se forme respectivement des micelles sphériques, cylindriques, des vésicules et des micelles inverses [57]. Comme on peut le voir sur la figure 16

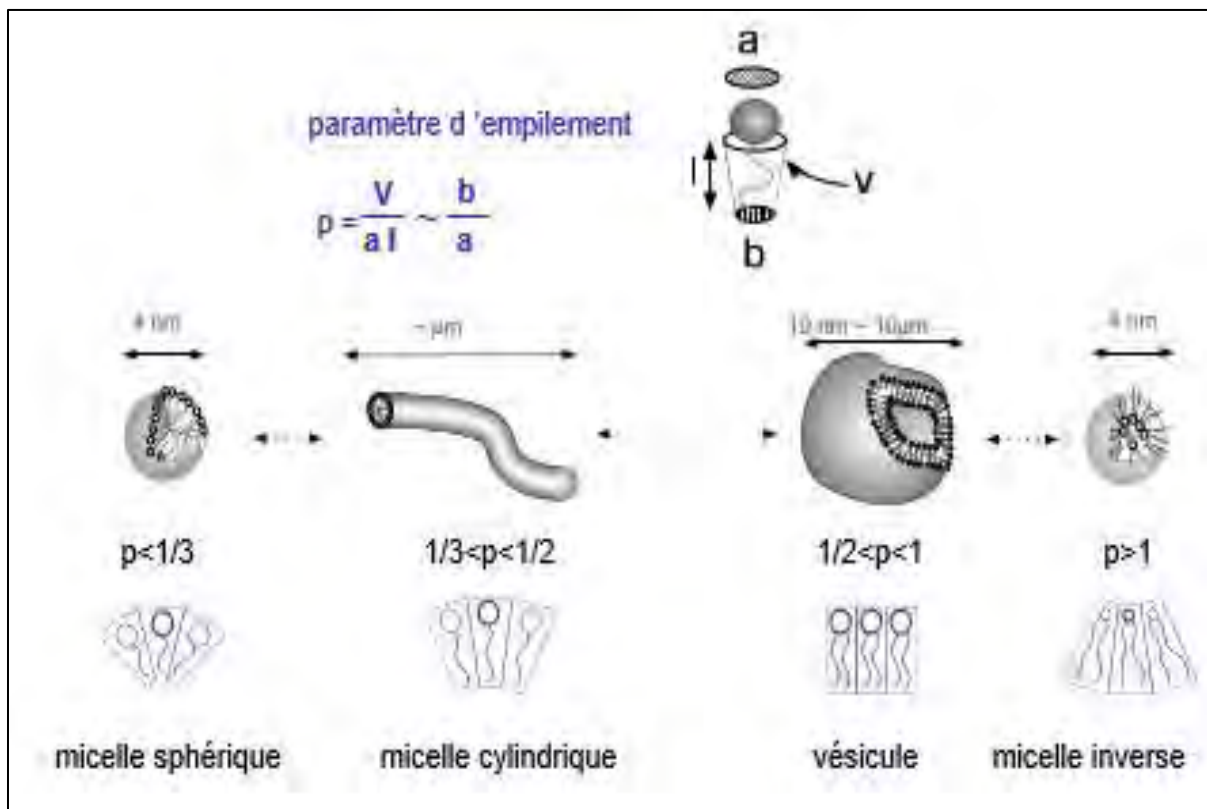


Figure 16: Différentes formes d'agrégats [58]

I-1-11-Facteurs influençant la CMC

Entre autres facteurs qui affectent la valeur de la CMC on a : la structure du tensioactif, l'ajout d'électrolyte, ajout d'additif organique, la température etc.

Les facteurs suivants contribuent à la diminution de la CMC

- ✓ une augmentation du nombre d'atomes de carbone dans les queues hydrophobes

La CMC diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbones dans la chaîne alkyle, afin de se stabiliser entre les longueurs de chaînes C_{16} et C_{18}

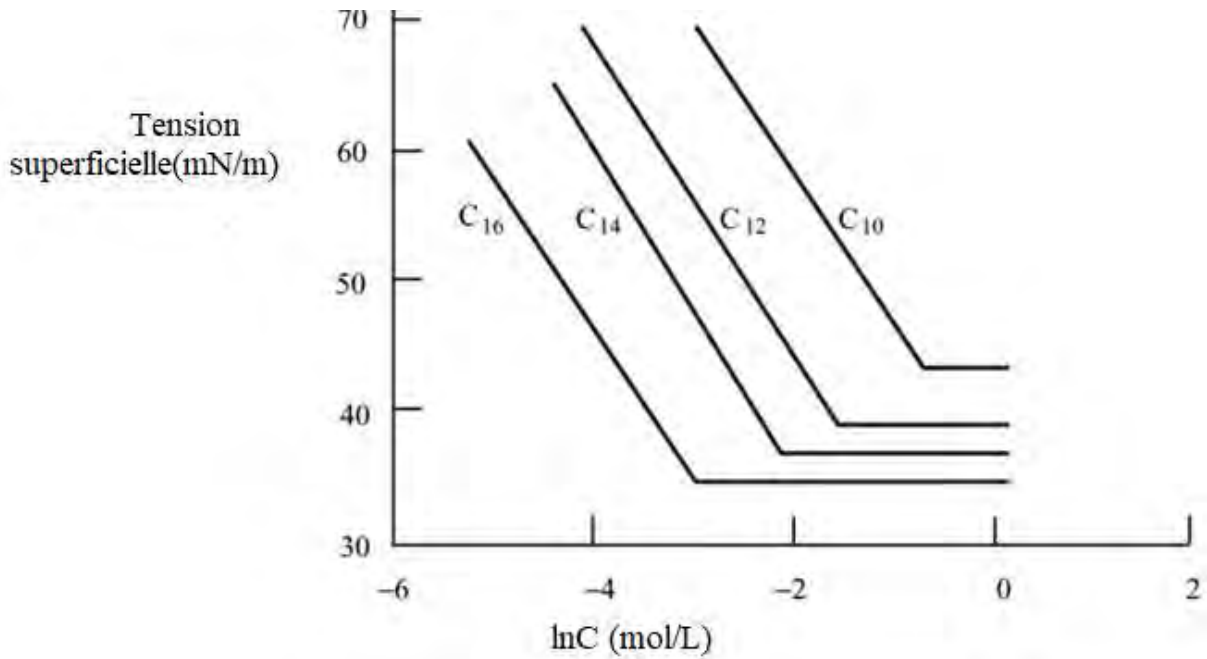


Figure 17: Une représentation schématique des effets de la longueur de la chaîne hydrophobe sur la CMC [59].

- ✓ l'existence d'un groupe polyoxypropylène
- ✓ présence d'une structure fluorocarbonée
- ✓ un degré accru de liaison des contre-ions
- ✓ l'addition de xylose et de fructose
- ✓ l'ajout d'un électrolyte

L'ajout d'électrolyte à une solution provoque la diminution des forces de répulsion électrostatiques entre les têtes polaires qui favorise l'agrégation des tensioactifs mais en même temps entraîne une diminution de la CMC [60].

De surcroît, la nature du contre ion peut intervenir dans le changement de la CMC, où par exemple, cette dernière diminue en fonction de l'électronégativité des éléments

(F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻).

- ✓ l'ajout d'un composé organique

Une petite quantité de ces substances a une influence remarquable sur la CMC. En effet, suivant la nature de la substance solubilisée, celle-ci va être plus ou moins soluble dans l'eau et elle va modifier la structure quasi-cristalline de l'eau.

Il peut y avoir deux effets :

Une molécule organique stabilisant la structure de l'eau aura tendance à diminuer la CMC. Tandis qu'une molécule démolissant la structure de l'eau tendra à augmenter la CMC. Ainsi, plus la substance active à solubiliser est hydrophobe, plus les tensioactifs s'agrègent vite donc plus la CMC est faible.

- ✓ Effet de la température

A des températures plus élevées il peut y avoir une légère augmentation de la CMC car une élévation de la température augmente l'agitation thermique. Un effet contraire induit une diminution de la couche d'hydratation, donc, une diminution de la CMC.

➤ **Les facteurs suivants contribuent à l'augmentation de la CMC**

- ✓ structure hydrophobe ramifiée
- ✓ doubles liaisons entre atomes de carbone
- ✓ groupes polaires (O ou OH) dans la queue hydrophobe
- ✓ groupes polaires fortement ionisés (sulfates et ammoniums quaternaires)
- ✓ des groupes hydrophiles placés dans le centre de la molécule de tensioactif
- ✓ augmentation du nombre de têtes hydrophiles
- ✓ groupes trifluorométhylés
- ✓ une augmentation de la taille effective de la tête hydrophile
- ✓ une augmentation du pH des acides faibles (comme le savon)
- ✓ une diminution du pH de la région isoélectrique et une augmentation du pH de la région isoélectrique pour tensioactifs amphotères (faible CMC au niveau de la région isoélectrique et haute CMC à l'extérieur de la région isoélectrique)
- ✓ ajout de sels d'urée, de formamide et de guanidinium, de dioxane, d'éthylène glycol et d'eau esters solubles [9].

Remarque : tout facteur qui favorise la micellisation entraîne une diminution de la valeur de la CMC et réciproquement.

I-1-12- Solubilité

Les tensioactifs peuvent augmenter la solubilité de certaines matières organiques normalement insolubles dans l'eau. Ce phénomène est dû à l'incorporation de ces matières organiques au sein des micelles comme il est indiqué sur la figure 18

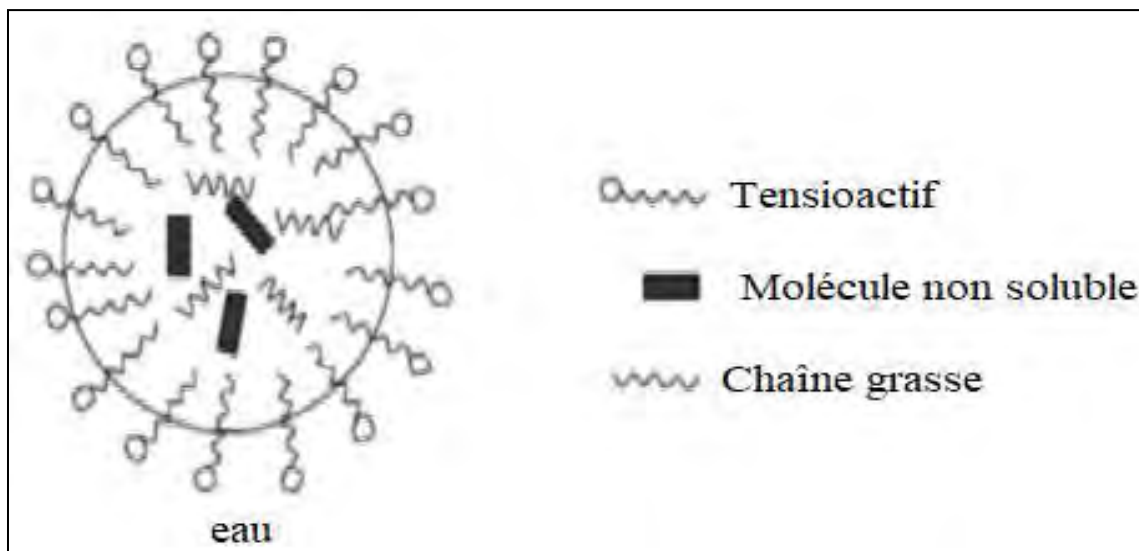


Figure 18: solubilisation des molécules insolubles dans les micelles [61]

La solubilisation est le processus par lequel on obtient une solution homogène contenant de faible concentration d'une molécule peu ou pas soluble dans un solvant donné.

Industriellement, il existe trois méthodes générales de solubilisation :

- ❖ Recourir à une émulsion, en dispersant une phase « huile » ou « eau » minoritaire qui augmente la solubilité des solutés
- ❖ Faire recours à des molécules hydrotropes (familles de molécules qui ne forment pas de système moléculaire organisé) qui augmentent la solubilité d'une molécule donnée
- ❖ Faire recours à des tensioactifs qui forment des systèmes moléculaires organisés (micelles) [62].

La connaissance de la solubilité dans l'eau des tensioactifs permet en même temps de choisir les produits les plus adaptés pour des applications spécifiques et de définir les conditions optimales de leur utilisation [63].

Par ailleurs on constate que les molécules hautement polaires sont solubilisées sur la surface de la micelle, les moins polaires pénètrent profondément dans la couche de palissade et les espèces non polaires subissent une pénétration encore plus profonde jusqu'au noyau de la micelle [38].

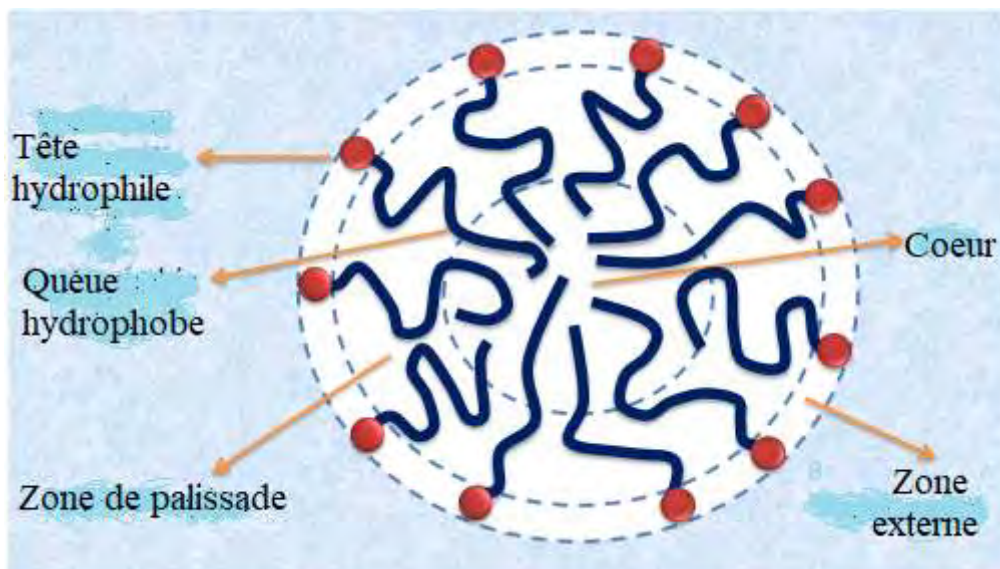


Figure 19: Trois régions différentes d'une micelle dans l'eau: la région extérieure, la région de palissade et le noyau [64]

I-1-12-1-Facteurs influençant la solubilisation micellaire

Les facteurs influençant la solubilisation micellaire sont nombreux. Entre autres éléments qui peuvent avoir une influence sur la solubilisation dans les systèmes micellaires tensioactifs ioniques on a:

✓ l'ajout d'électrolytes

L'ajout d'une petite quantité d'électrolytes dans un système micellaire à tensioactifs ioniques, augmente la solubilité des substances organiques (les hydrocarbures) dans le cœur hydrophobe. Néanmoins il diminue la solubilisation des molécules polaires dans le cœur hydrophobe de la micelle, ces substances vont se placer dans la partie extérieure de la couche de palissade. En effet la diminution des interactions entre les têtes polaires augmente la compacité de la surface de la micelle, il y a donc moins de place pour que les composés polaires s'insèrent dans la couronne micellaire.

✓ **l'ajout de monomères organiques**

Leur présence favorise la solubilisation des substances polaires dans la micelle. L'ajout de monomères dans le système provoque un gonflement des micelles, à l'origine de nouveaux sites pour les molécules polaires dans la couche de palissade. Ainsi les molécules telles que, les alcools aliphatiques, les amines et les acides gras, peuvent augmenter la solubilisation des hydrocarbures dans la micelle.

✓ **l'ajout de polymères organiques**

L'addition de macromolécules, de polymères synthétiques, de protéines... peut avoir un effet sur les systèmes micellaires. En effet les polymères organiques entrent en interaction avec les tensioactifs et forment des complexes où les tensioactifs sont absorbés dans les macromolécules. Lorsque la concentration en tensioactif dans le complexe polymère-tensioactif est suffisamment élevée, le pouvoir de solubilisation augmente [65].

I-1-13-Point de KRAFFT

Pour les tensioactifs ioniques, la solubilité augmente rapidement et de façon quasi-exponentielle au-dessus d'une certaine température appelée « Température de Krafft ». C'est seulement à partir de cette valeur, dorénavant appelée point de Krafft que le phénomène de micellisation est initié [65]. Ce point correspond à la température de dissolution complète pour laquelle le tensioactif, sous forme de cristal hydraté, passe d'un état trouble à un état transparent [66]. Ou encore un point triple où le cristal hydraté, les monomères et les micelles sont en équilibre. En effet, en dessous du point de Krafft, les tensioactifs sous forme de monomères se solubilisent faiblement et le système est turbide. Lorsque la température augmente, la solubilité augmente également jusqu'à ce que le point de Krafft ou la CMC soit atteint ainsi le système devient limpide. Aux concentrations plus élevées, le tensioactif précipite sous forme de cristaux hydratés et dès lors, il n'y a pas formation de micelles [45]. Les tensioactifs sont généralement moins efficaces dans la plupart des applications en dessous de la température de Krafft.

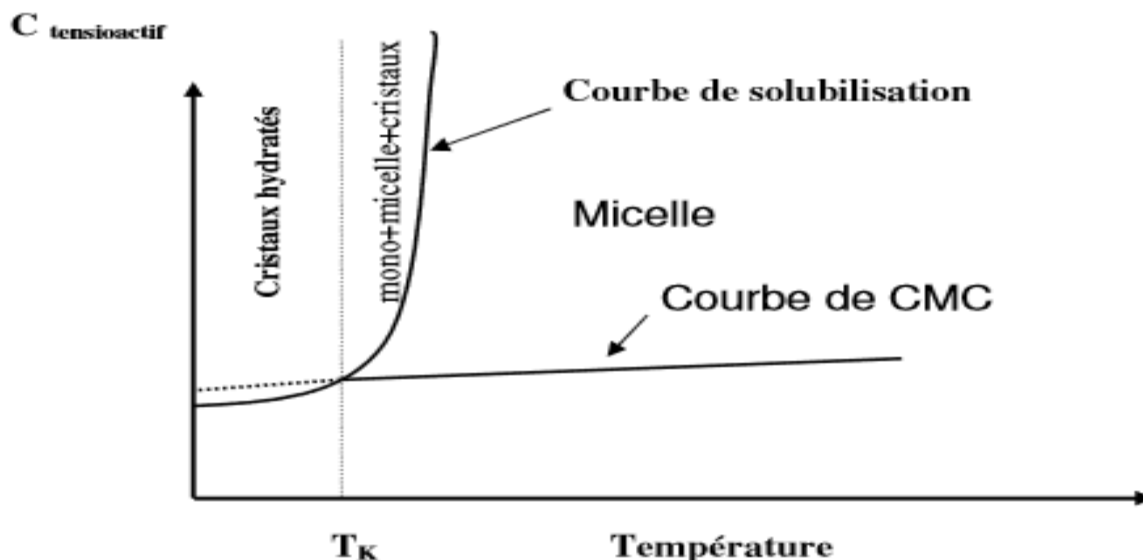


Figure 20: point de Krafft

I-1-14-Les tensioactifs mixtes

L'étude des solutions d'agents tensioactifs mixtes est plus intéressante car elles ont plus de valeur d'un point de vue technologique, pharmaceutique et biologique entre autres. En plus les dites solutions peuvent être produites à moindre coût et ont de meilleures performances que celles des tensioactifs individuels.

Les milieux micellaires mixtes non ioniques-ioniques peuvent être utilisés pour changer la forme de la micelle, diminuer la répulsion entre les fragments ioniques du surfactant, minimiser la CMC du surfactant et améliorer leur capacité de solubilisation. En outre les mélanges synergiques d'agents tensioactifs réduisent au minimum la quantité d'agent tensioactif ajoutée au produit et permettent d'obtenir le maximum d'avantages économiques et environnementaux [38]. Néanmoins, la synergie augmente avec le degré de différence de charge. Par conséquent, le synergisme supérieur est obtenu en mélangeant des tensioactifs anioniques et cationiques. Ainsi, de nombreuses études ont été menées dans ce sens afin de mieux comprendre cela. C'est dans cette perspective que LUCASSEN et *al.* ont étudié la tension de surface de plusieurs mélanges de SDS (dodécylsulfate de sodium) et DTAB (bromure de dodécyltriméthylammonium). Ils constatent qu'une forte synergie se produit dans les mélanges cationiques / anioniques. Par exemple, pour atteindre une tension

superficielle de 50 mN / m, une concentration de 4,5 mol / m³ de SDS seul est nécessaire. Cependant, pour atteindre la même tension superficielle, seulement 9 9 10⁻³ mol / m³ d'un mélange équimolaire est nécessaire. En plus, pour les mélanges de tensioactifs catanioniques à un rapport molaire de 1:1, la charge sur la micelle est proche de zéro, éliminant ainsi les répulsions électrostatiques intermicellaires, pour former des micelles dites pseudo-non ioniques [67]

Par ailleurs, les interactions entre les tensioactifs zwitterioniques (C12Gly) et anioniques (SDS) montrent que les systèmes mixtes C12Gly / SDS ont une CMC beaucoup plus faible et une grande activité de surface comparée aux surfactants individuels, mais aussi aux autres surfactants et mélanges de surfactants rapportés dans la littérature. En effet la synergie est due au mélange non idéal et à une forte interaction électrostatique entre le C12Gly et les tensioactifs SDS pour former un tensioactif anionique pseudo -double chaîne [68].

Les propriétés mixtes d'un tensioactif zwitterionique gémini le 1,2-bis [N-méthyl-N-(3-sulfopropyl)-tétradécylammonium] éthane (GCS14) avec un surfactant anionique (SDS) et un surfactant non ionique (CDA) ont été étudiées. On constate que les mélanges de GCS14 / SDS présentent des effets synergiques dans trois propriétés, y compris l'efficacité de la réduction de la tension superficielle, la capacité de formation de micelles et la capacité de réduction de la tension superficielle. En outre, les mélanges de GCS14 et CDA présentent aussi d'excellentes activités de surface. Néanmoins le Tensioactif Zwitterionique Gemini GCS14 révèle des effets synergiques plus forts dans la formation de micelles mixtes et de monocouches mixtes avec un tensioactif anionique (SDS) qu'avec le tensioactif non ionique (CDA)

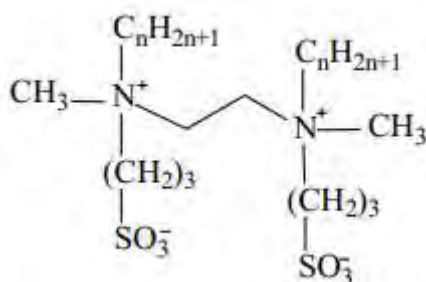


Figure 21: tensioactif zwitterionique gémini CGSn

(Avec n=12, 14, 16) [46]

I-1-14-1-Tensioactifs catanioniques

Un tensioactif catanionique, encore appelé paire d'ions, est un mélange de tensioactifs cationiques et de tensioactifs anioniques dans un rapport équimolaire avec élimination des contre-ions inorganiques [69,70].

Différents des tensioactifs conventionnels, les tensioactifs catanioniques sont bien connus pour leurs propriétés importantes telles que : concentrations d'agrégation critiques extrêmement faibles, activités de surface élevées et formation spontanée de vésicules, résultantes de la forte interaction électrostatique entre les groupes de têtes de tensioactifs cationiques et anioniques [71,72].

L'étude de mélange du bromure de l'hexadécyltriméthylamonium (CTAB) et du dodécylsulfate de sodium (SDS) qui sont respectivement des tensioactifs cationiques et anioniques montre une diminution de tension superficielle et de CMC plus importante que celle qu'on a observée pour les tensioactifs individuels.

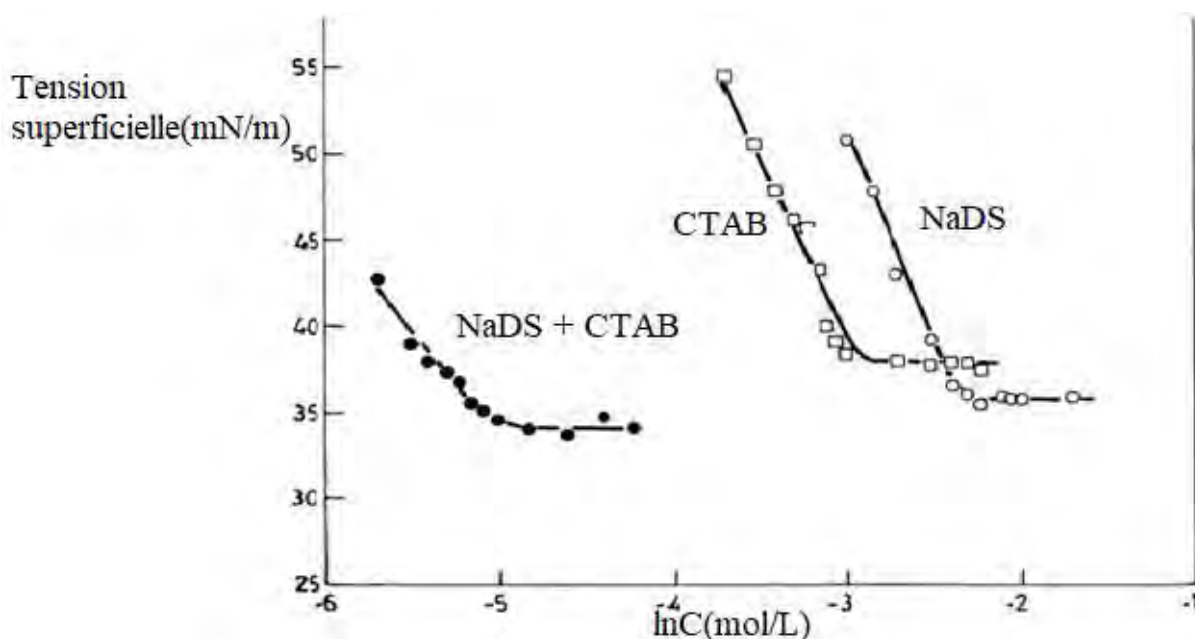


Figure 22: variation de la tension superficielle en fonction des concentrations de CTAB, NaDS et de NaDS + CTAB [69].

Par ailleurs le mélange entre le bromure hexadécyltriméthylammonium (CTAB) et le liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium octyl sulfate (bmim-octylSO₄) en solution aqueuse montre des valeurs de CMC et de tension superficielle (γ) plus faibles que pour les tensioactifs individuels. Cette découverte révèle l'activité de surface exceptionnelle de ces mélanges, attribuable à la formation du tensioactif catanionique CTA-octylSO₄ [37]. En outre, des mélanges de tensioactif cationique de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et anioniques d'octylsulfonate de sodium (SOSO) asymétriques ont été étudiés. Ainsi le tensioactif catanionique résultant, le cetyltriméthylammonium (TASo), présente des propriétés interfaciales améliorées (par exemple, une concentration micellaire critique réduite, une activité de surface plus élevée, etc.) vis-à-vis des tensioactifs individuels [49].

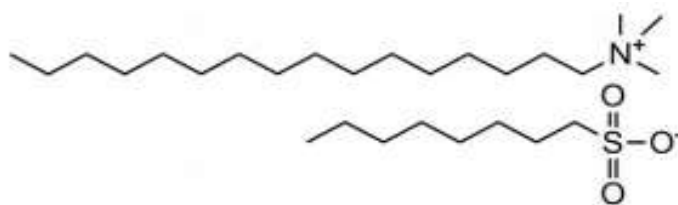


Figure 23: Structure chimique du cetyltriméthylammonium octylsulfonate (TASo)

I-1-14-2-Effet de quelques paramètres (pH, température et salinité) sur les agrégats et sur l'activité de surface des tensioactifs catanioniques

L'influence du pH, de la température et de la salinité sur l'activité de surface et l'agrégation du dodécyltriméthylammonium décanoate (DTAD) qui est un tensioactif catanionique sans sel (figure 21) montre que la température et la salinité testées n'ont pas affecté d'une façon significative les propriétés de surface du DTAD. Cependant l'activité de surface est améliorée en pH acide et légèrement diminuée en pH alcalin. La structure agrégée n'a pratiquement pas changé avec la température, mais transformée en sphères avec addition de sels inorganiques. L'effet pH montre que la formation de vésicules est améliorée dans des conditions fortement alcalines mais par contre à l'état acide, les vésicules sont transformées en grands disques ou gros cubes [94].

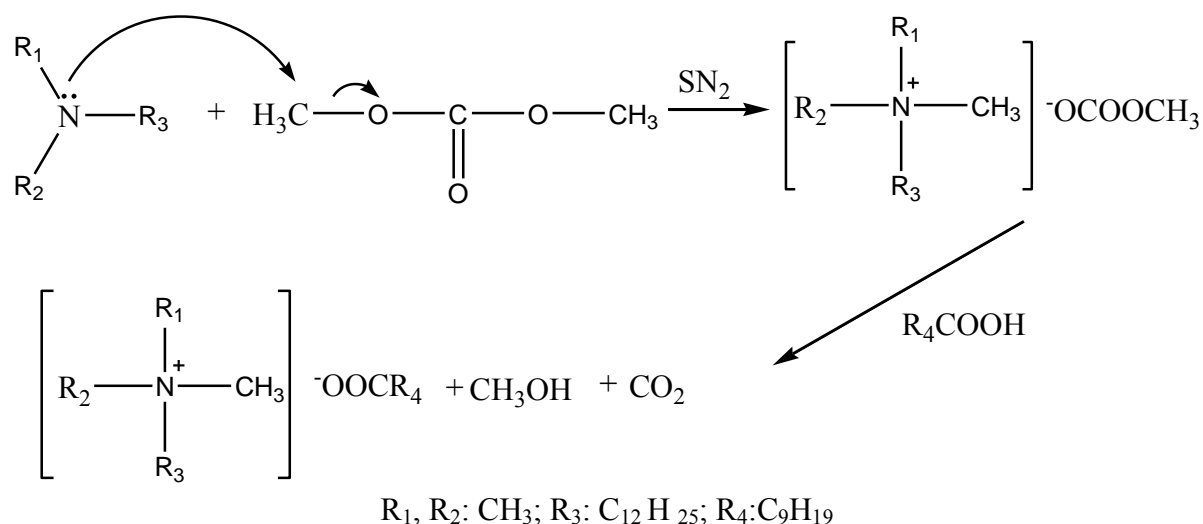


Schéma 7 : Synthèse d'un tensioactif catanionique sans sel [73].

Donc de ce qui précède, on peut conclure que les tensioactifs catanioniques sont plus efficaces et plus performants que les tensioactifs individuels en raison des fortes interactions qui règnent entre les têtes polaires.

I-1-15-Les tensioactifs siliconés

Ce sont des tensioactifs obtenus à partir des oligomères de siloxane fonctionnalisés pour produire des matériaux hydrosolubles. Ainsi les matériaux résultants présentent généralement des activités de surface intermédiaires entre les tensioactifs hydrocarbonés normaux et des composés fluorés. En raison de la nature de la liaison siloxane, ces tensioactifs ne suivent pas toujours les règles habituelles de l'activité des surfactants en ce qui concerne des choses telles que la formation de micelles et la solubilisation. Ils sont très efficaces à l'interface liquide-air, mais aussi dans de nombreux solvants non aqueux, et trouvent une large application en tant qu'agent anti-mousse [9]. Cependant, de nombreuses informations techniques sur les tensioactifs à base de siloxane ne sont pas disponibles dans la littérature ouverte, et ceci peut-être dû, en grande partie, aux difficultés rencontrées dans la caractérisation du groupement siloxane.

I-1-16-Le rôle des tensioactifs hydrocarbonés en électrochimie

Les tensioactifs hydrocarbonés classiques ont été utilisés par plusieurs chercheurs en raison de l'important rôle qu'ils jouent dans certains domaines tels qu'en électrochimie ou ils contribuent entre autres à la diminution du potentiel d'oxydation des polymères organiques conducteurs. Ainsi, c'est dans cette optique que Fall et *al.* ont utilisé le SDS comme tensioactif dans le but d'optimiser la synthèse de bon nombre de polymères conducteurs intrinsèques notamment les dérivés thiophéniques tels que le 3-méthoxythiophène [7] ainsi que Sakmeche et *al.* ont électropolymerisé le 3,4-éthylènedioxythiophène en présence du SDS [74].

Par ailleurs, les tensioactifs contribuent à l'amélioration de la conductivité des polymères conducteurs organiques [80].

Les tensioactifs au-delà des utilités précitées ci-dessus, ont une importance capitale en électrochimie car ils permettent :

- de bloquer les surfaces métalliques, justifiant leur utilisation pour inhiber la corrosion par électrodéposition
- de jouer le rôle de catalyseur dans le cas des surfactants ioniques
- d'améliorer les propriétés de l'interface métal-solution, l'adsorption des surfactant sur l'électrode dans les systèmes aqueux permettant de changer complètement la nature hydrophile de la surface en nature hydrophobe.
- de dissoudre dans l'eau des composés à priori insoluble en créant des cavités hydrophiles et hydrophobes qui tendent à modifier la structure et les propriétés du milieu aqueux [77 ,78].

CHAPITRE II : LES TENSIOACTIFS FLUORES

II-Définition

Par rapport aux tensioactifs hydrocarbonés traditionnels, les tensioactifs fluorés ont des propriétés physico-chimiques exceptionnelles déterminées par les propriétés très spéciales du fluor. Les tensioactifs fluorés ont une stabilité thermique et chimique élevées en raison de la stabilité très forte de la liaison C-F. A l'interface, les tensioactifs fluorés présentent généralement des courbures moindres que celles trouvées pour les analogues non fluorés, favorisant ainsi, par exemple, d'une part la formation des vésicules sur les micelles et d'autre part la formation des tubules sur les vésicules. En plus les agrégats fluorés sont également moins dynamiques que ceux fabriqués à partir des analogues non fluorés. Autrement dit l'échange de composants parmi les micelles ou les vésicules est nettement plus lent par conséquent la perméabilité à travers les membranes fluorées a tendance à être plus faible que celle de leurs homologues hydrogénés.

Le fluor a une taille plus grande que l'hydrogène et est plus électronégatif, mais sa polarisabilité est plus petite. En raison de sa faible polarisabilité, l'interaction entre les chaînes fluorées est faible, ce qui entraîne la faible énergie cohésive des fluorocarbures et par conséquent la faible tension superficielle et de la concentration micellaire critique (CMC). C'est ainsi que RUIGUO et *al.* ont réussi à synthétiser des tensioactifs fluorocarbonés non ioniques susceptibles de diminuer la tension superficielle jusqu'à 17,89mN/m [79, 80, 81].

CHEN et *al.* ont synthétisé des tensioactifs fluorés anioniques perfluorononyloxy benzène sulfonate (SPBS) plus performant que le SDS.

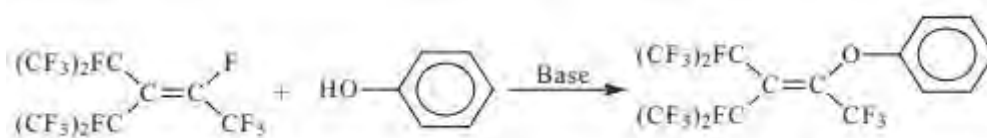


Schéma 8: voie de synthèse du p-perfluoro phényle éther (PPE)

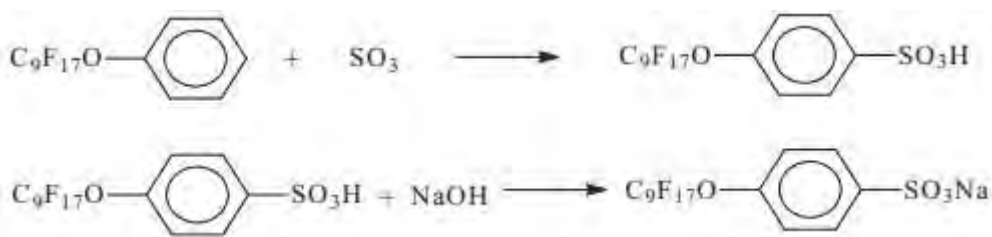


Schéma 9: voie de synthèse du SPBS [82]

Les tensioactifs fluorés constituent une classe importante utilisés dans des applications telles que la lutte contre l'incendie, les formulations d'herbicides et d'insecticides, les cosmétiques, les graisses et lubrifiants, peintures, vernis et adhésifs. Par exemple, le sulfonate de perfluorooctane est un surfactant ainsi que précurseur d'autres tensioactifs fluorés et pesticides [83]. Mais ils sont utilisés aussi comme revêtements, agents mouillants, nettoyeurs pour les surfaces durs, fluides hydrauliques plans, agents émulsionnants et dispersants, protecteurs de surface, etc [84].

Les tensioactifs fluorés se comportent typiquement comme leurs homologues hydrocarbonés, sauf que la réduction des propriétés telles que la tension superficielle et la CMC sont plus importantes pour les tensioactifs fluorés que ceux hydrocarbonés [9].

Ainsi il convient de noter que la performance et l'efficacité de ces tensioactifs fluorés par rapport à leurs homologues hydrocarbonés est dû au fait que le groupement CF_2 est plus hydrophobe que le groupement CH_2 . En effet, RAVEY *et al.* ont démontré qu'un groupe CF_2 est 1.7 fois plus hydrophobes que celui de CH_2 dans une série de tensioactifs qui ne diffèrent que par leur partie hydrophobe (perfluorée ou perhydrogénée). Cependant La grande hydrophobie des chaînes perfluorées est également illustrée par le fait que le groupement CF_4 est 7 fois moins soluble dans l'eau que le groupement CH_4 .

L'une des conséquences de cette hydrophobie est la capacité des tensioactifs fluorés à réduire la tension superficielle de l'eau jusqu'à environ $15\text{--}20 \text{ mN m}^{-1}$ contre $30\text{--}40 \text{ mN m}^{-1}$ pour les tensioactifs hydrocarbonés [81,85].

Le fait que le groupement CF_2 soit 1.7 fois plus hydrophobe que le groupement CH_2 justifie la raison pour laquelle la CMC des tensioactifs fluorocarbonés est inférieure à la CMC des tensioactifs hydrocarbonés homologues [86]. Ainsi SZONYI et *al.* ont synthétisé des tensioactifs non ioniques fluorés par une méthode simple pour avoir des microémulsions fluorées d'huiles avec un bon rendement sans utilisation de cotensioactifs [90].

Par ailleurs, dans le but d'avoir des tensioactifs qui diminuent plus la tension superficielle ($15,7-18,7 \text{ mNm}^{-1}$) et qui ont le pouvoir de former des systèmes vésiculaires stables en solution aqueuse, KRIER et *al.* ont réussi à synthétiser des tensioactifs cationiques gémini hautement fluorés à partir des isothiocyanates de 2-F-alkyléthylméthylether [91].

II-1- Tensioactifs cationiques fluorés

Les tensioactifs cationiques fluorés sont obtenus à partir d'un mélange stœchiométrique de tensioactifs cationiques et anioniques, ou les contre ions inorganiques sont éliminés laissant ainsi deux ions amphiphiles de charges opposées. Ces tensioactifs sont connus pour leurs propriétés particulières telles que : concentration d'agrégation faible, activité de surface élevée et la formation spontanée de vésicules. Diouf et *al.* ont synthétisé des tensioactifs notes F_nQN_m (voir schéma 11), qui possèdent dans la même structure une tête d'ammonium quaternaire polaire et deux chaînes hydrophobes dont l'une hydrocarbonée et l'autre semi-fluorée.

Ces structures hybrides sont connues pour combiner les propriétés de surfaces particulières généralement induites à la fois par la queue fluorée et la structure gémini des tensioactifs sans faire face à la faible solubilité dans l'eau souvent rencontrée pour les composés hautement fluorés [89].

Les tensioactifs perfluorés à longues chaînes alkyles sont trop stables autrement-dit qu'ils ne sont pas suffisamment biodégradables. Par exemple : chaque carbone supplémentaire dans la chaîne perfluoroalkyle augmente la demi-vie des tensioactifs fluorés de 2,8 à 3,8 jours. Ainsi pour palier à ce problème sans compromettre l'efficacité et la performance du tensioactif, des tensioactifs fluorocarbonés à courte chaîne ont été proposés [90].

Ainsi DIENG et *al.* ont réussi à synthétiser des tensioactifs bifides fluorés ou mixtes (une queue hydrophobe F-alkylée et une queue hydrophobe hydrocarbonée) provoquant un abaissement maximal des tensions superficielles et interfaciales correspondant aux deux types de chaîne notamment celle fluorée (qui abaisse la tension superficielle de $(14-18 \text{ mNm}^{-1})$ et celle hydrocarbonée (qui diminue la tension interfaciale entre deux liquides non miscibles de 3 à 1 mNm^{-1} [89].

Par ailleurs des tensioactifs catanioniques fluorés sans sels ont été synthétisés dans le but de substituer les tensioactifs perfluorés à longue chaîne comme les acides perfluorooctanoïque (PFOA) et les perfluorooctane sulfonate (SPFO) sans compromettre leur performance mais aussi leur efficacité. Néanmoins, on constate que la substitution d'un atome de fluor par un atome d'hydrogène sur le carbone terminale affecte négativement la micellisation et l'adsorption de ces tensioactifs. De surcroît, cette substitution rend les agents tensioactifs fluorés inférieurs aux analogues non fluorés voir (tableau 4). On note que parmi ces tensioactifs synthétisées, le $[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{mim}][\text{C}_6\text{F}_{13}\text{S}]$ s'avère être plus performant car susceptible de diminuer la tension superficielle jusqu'à 15.5 mN.m^{-1}

Tableau 4 : Concentration micellaire critique (CMC) mesurée par interface tension (IFT) et spectroscopie RMN ^{19}F , limitant la tension superficielle (γ_{CMC}) à 23°C de solutions aqueuses fluorosurfactants [84].

Tensioactifs	CMC/mM		$\gamma_{\text{CMC}}/$ mN m^{-1}	g F par dm^3 à la CMC
	IFT	^{19}F NMR		
$[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{mim}][\text{C}_6\text{F}_{13}\text{S}]$	0.08–0.11	0.045–0.065	13.5	0.05
$[\text{C}_5\text{F}_{11}\text{mim}][\text{C}_5\text{F}_{11}\text{S}]$	0.7	0.69	15.3	0.3
$[\text{C}_4\text{F}_9\text{mim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{S}]$	4.5	4.5	16.1	1.5
$[\text{HC}_4\text{F}_8\text{mim}][\text{HC}_4\text{F}_8\text{S}]$	Ph. separ.	—	—	—
$[\text{HC}_4\text{F}_8\text{N}_{112}][\text{HC}_4\text{F}_8\text{S}]$	30	—	26	9.1
PFOA ³⁷	8.5	—	20	2.4

MASANOBU et *al.* ont réussi à stabiliser des microémulsions d'eau et du CO_2 par des tensioactifs catanioniques fluorés. Ainsi ils ont pu mettre en évidence des tensioactifs catanioniques fluorés susceptibles de diminuer la tension superficielle jusqu'à 13.5 mN.m^{-1} et une valeur de CMC variant entre 0.08 à 0.11mM [91].

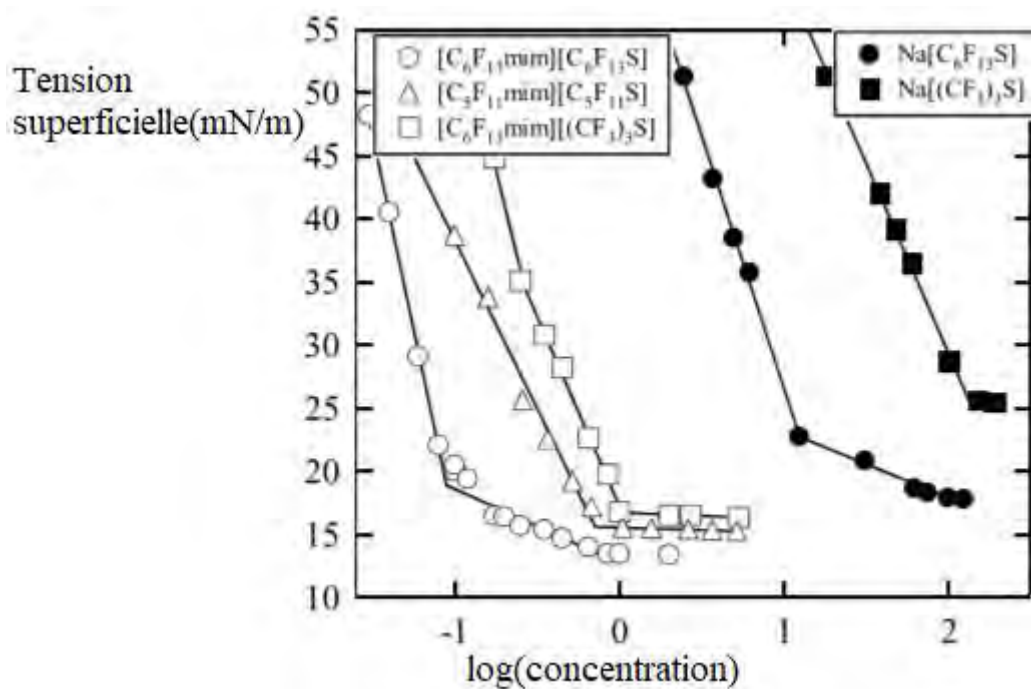
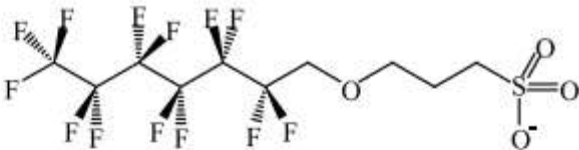
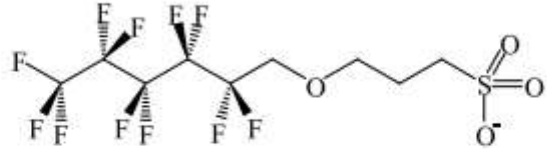
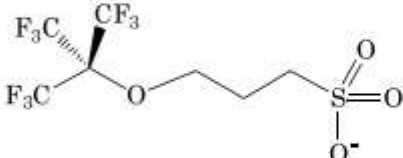
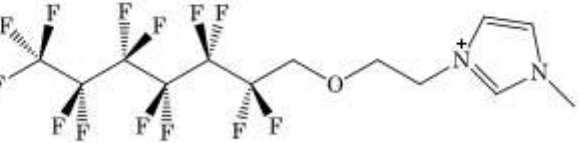
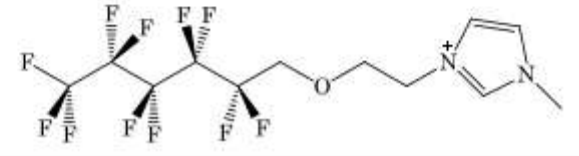


Figure 24: variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de tensioactifs à $23 \pm 0,5$ °C et 1 bar

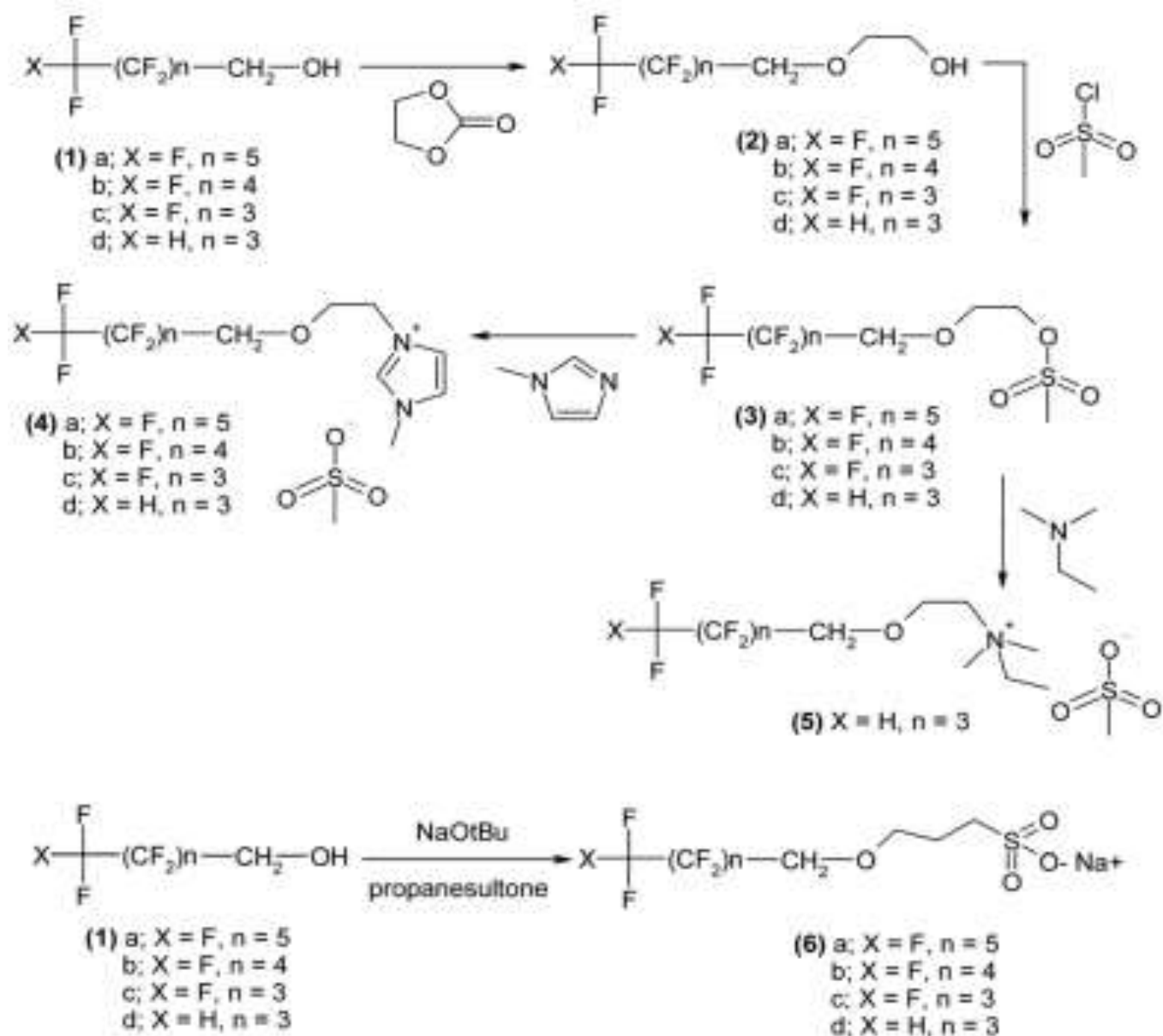
Tableau 5: Propriétés des solutions aqueuses de tensioactifs à 25 °C et 1 bar

Tensioactif	CMC /mM	γ_{CMC} (mN/m)
$[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{mim}] [\text{C}_6\text{F}_{13}\text{S}]$	$(0,8 - 1,1) \cdot 10^{-1}$	13,5
$[\text{C}_5\text{F}_{11}\text{mim}] [\text{C}_5\text{F}_{11}\text{S}]$	$7 \cdot 10^{-1}$	15,3
$[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{mim}] [(\text{CF}_3)_3\text{S}]$	1,0	16,8
$\text{Na}[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{S}]$	$1,3 \cdot 10^1$	22,6
$\text{Na}[(\text{CF}_3)_3\text{S}]$	$1,3 \cdot 10^2$	25,7

Tableau 6: structures chimiques des tensioactifs ioniques cités ci-dessus

[C ₆ F ₁₃ S]	
[C ₅ F ₁₁ S]	
[(CF ₃) ₃ S]	
[C ₆ F ₁₃ mim]	
[C ₅ F ₁₁ mim]	

II-2-Procédure de synthèse de quelques tensioactifs catanioniques fluorés



Metathesis:



Schéma 10: synthèse de quelques tensioactifs catanioniques fluorés

Procédure de synthèse générale et abréviations de fluorosurfactants cationiques à courte chaîne [92].

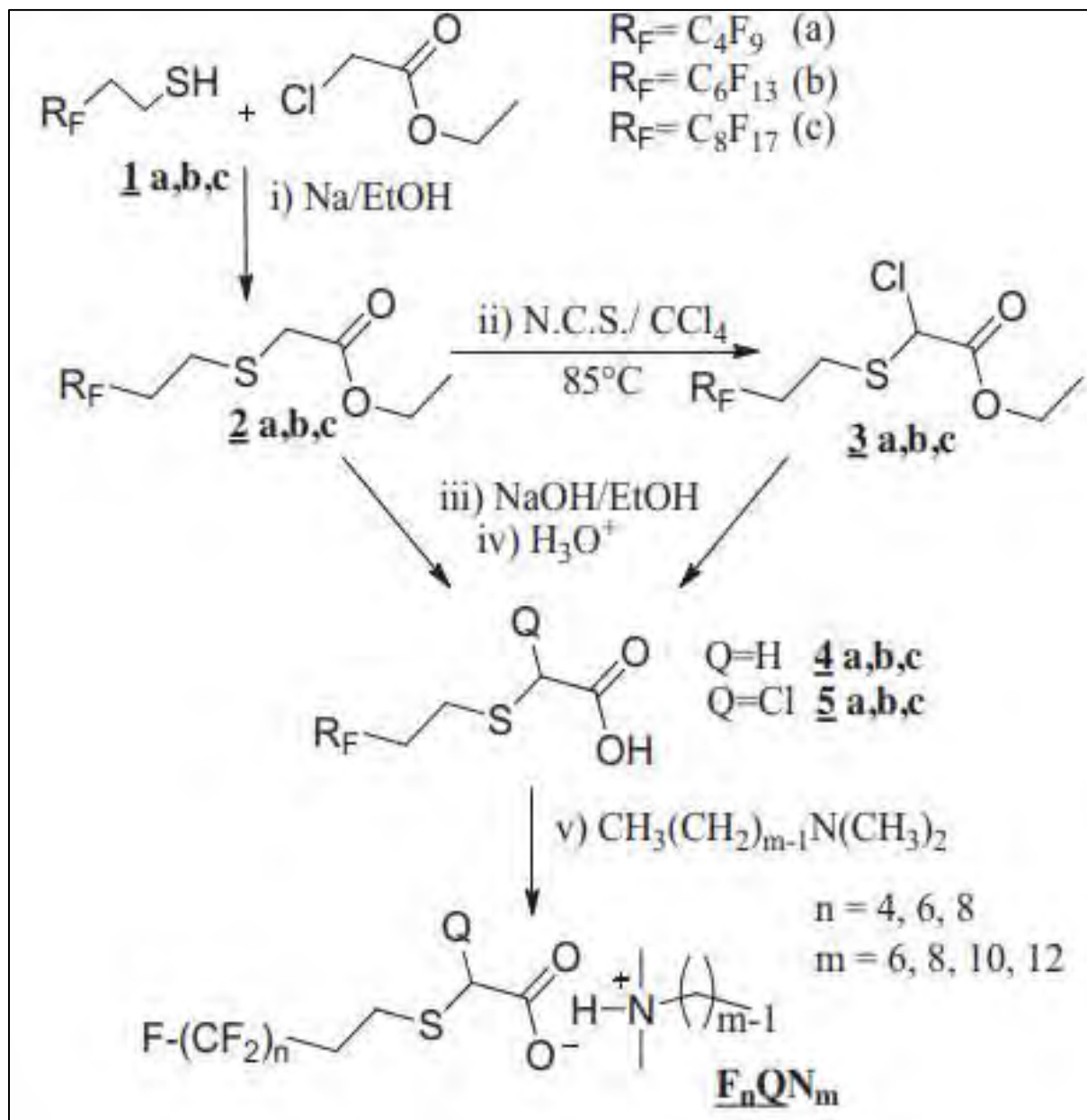


Schéma 11: voie de synthèse des tensioactifs cationiques fluorés hybrides [89]

II-3- Domaine d'application des tensioactifs

II-3-1-Secteur de la détergence

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

II-3-2-Secteur du cosmétique

On distingue dans cette partie deux grands domaines :

- ❖ **le cosmétique rincé** (produits d'hygiène tels que les shampooings, gels douches, dentifrices)
- ❖ **le cosmétique blanc** (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant.

II-3-3-Secteur industriel

Hormis les domaines de la détergence et de la cosmétique, nous avons d'autres domaines d'application des tensioactifs tels-que : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile [20].

II-3-4-Secteur pharmaceutique

Les systèmes d'administration de médicaments basés sur des tensioactifs montrent non seulement des performances cliniques améliorées, mais rendent également l'administration des médicaments économique. Les tensioactifs, en tant que vecteurs de médicaments, ont un avantage supplémentaire en solubilisant les médicaments insolubles, améliorant ainsi la

disponibilité de ces médicaments. En effet De nombreux médicaments et espèces chimiques qui ne peuvent normalement pas traverser les membranes cellulaires peuvent facilement traverser différentes membranes biologiques en étant encapsulés dans une micelle. Ainsi en plus d'améliorer la solubilité et la biodisponibilité des médicaments, l'utilisation de micelles comme transporteurs de médicament présentent également d'autres avantages tels que la réduction de la toxicité, l'amélioration de la perméabilité et le temps de séjour plus long [60]. Lors de la solubilisation, les composés polaires sont hébergés principalement dans la région polaire des micelles tandis que les groupes non polaires sont encapsulés dans le noyau non polaire des micelles montrant ainsi la double fonction de ces dernières [48].

II-3-5-Le rôle des tensioactifs dans les systèmes biologiques

La compréhension du système tensioactif pulmonaire, bien que découverte en 1929, n'a été appliquée cliniquement qu'aux alentours des années 1990 pour le traitement du syndrome de détresse respiratoire. Un surfactant substitutif peut également être utilisé pour traiter d'autres formes de maladie pulmonaire, comme le syndrome d'aspiration méconiale, la pneumonie néonatale et la hernie diaphragmatique congénitale. Le rôle des tensioactifs pulmonaires, composés de phospholipides et de protéines, est de maintenir une faible tension superficielle à l'interface air-liquide alvéolaire. En effet, lorsqu'il y a une carence en tensioactif, l'élévation de la tension superficielle de la couche mince aqueuse tapissant l'épithélium respiratoire des poumons provoquerait un collapsus alvéolaire à la fin de l'expiration. Par contre une tension superficielle réduite a tendance à garder les espaces alvéolaires petits, elle s'oppose à l'expansion alvéolaire pendant l'inspiration et soutient la rétraction alvéolaire pendant l'expiration. En fait, la tension superficielle répond dynamiquement aux changements du rayon alvéolaire, à une valeur de plateau inférieure à 10 mN.m^{-1} , afin de maintenir une pression alvéolaire constante tout au long du cycle ventilatoire. Le système de surfactant pulmonaire peut également protéger le poumon contre les blessures et les infections causées par l'inhalation de particules et de micro-organismes [93].

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

CONCLUSION GENERALE

Les tensioactifs hydrocarbonés diminuent moins la tension superficielle et la CMC comparés aux tensioactifs fluorés. Donc sur ce, on peut affirmer que les tensioactifs fluorés sont plus performants et plus efficaces que leurs homologues hydrocarbonés. En effet, ces améliorations par rapport à la diminution de la tension superficielle et de la CMC seraient indubitablement liées à la présence d'atomes de fluor qui s'avèrent être plus hydrophobes que les atomes d'hydrogène.

Dans une perspective de mieux diminuer ces deux propriétés, des tensioactifs mixtes ont été proposés. Sur ce, les tensioactifs catanioniques sont considérés comme plus performants et plus efficaces en raison des fortes interactions qui règnent entre les parties cationiques et anioniques qui s'avèrent être supérieurs aux autres types de mélange. Néanmoins, ces diminutions par rapport à la CMC et à la tension superficielle est accentuée pour les tensioactifs catanioniques fluorés que pour ceux hydrocarbonés.

L'étude thermodynamique de la micellisation et de l'adsorption de ces tensioactifs montre que ces deux processus sont de nature spontanée et que la micellisation peut être sous contrôle entropique ou enthalpique selon les valeurs de $|\Delta H_{mic}|$ et $|T\Delta S_{mic}|$.

On constate que tous les facteurs qui entraînent une augmentation de la CMC compromettent la micellisation et réciproquement.

Les tensioactifs hydrocarbonés favorisent l'électropolymérisation des POC notamment les thiophènes et leurs dérivés en milieux aqueux. Néanmoins, cette électropolymerisation serait plus intéressante en utilisant les tensioactifs fluorés vu l'efficacité et la performance attribuée à ces derniers.

REFERENCES

- [1] U. Merrettig-Bruns, E. Jelen, Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants, *Materials*, **2** (2009) 181–206. doi.org/10.3390/ma2010181
- [2] D. W. G. Develter, L. M. L. Lauryssen, Properties and industrial applications of sphorolipids, *European Journal of Lipid Science and Technology*, **112** (2010) 628–638. doi.org/10.1002/ejlt.200900153
- [3] A. Bera, A. Mandal, B. B. Guha, Synergistic Effect of Surfactant and Salt Mixture on Interfacial Tension Reduction between Crude Oil and Water in Enhanced Oil Recovery, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **59** (2013) 89–96. doi.org/10.1021/je400850c
- [4] J. Liu, Z. Liu, T. Yuan, C. Wang, R. Gao, G. Hu... J. Zhao, Synthesis and properties of zwitterionic gemini surfactants for enhancing oil recovery, *Journal of Molecular Liquid*. **311** (2020) 113-179. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113179
- [5] A. M. Mazen, J. Radzuan, Investigating Synergism in Critical Micelle Concentration of Anionic-Nonionic Surfactant Mixtures before and after Equilibration with Shale, *Journal of Applied Sciences Research*, **5** (2009) 181-189
- [6] A. K. D. Diaw, D. G. Sall, A. Koné et M. M. Dieng, electropolymerisation du N-phenylpyrrole dans différents milieux : caractérisation électrochimique et spectroscopique, *Journal Société Ouest-Africaine de Chimie*, **24** (2007) 7-19
- [7] M. Fall, M. Dieng, J.-J. Aaron, S. Aeiyaich, P. Lacaze, Role of surfactants in the electrosynthesis and the electrochemical and spectroscopic characteristics of poly(3-methoxythiophene) films in aqueous micellar media, *Synthetic Metals*, **118** (2001) 149–155. [doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00402-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00402-1)
- [8] Nakano et al., U.S. Patent Nov. 24, 1998 Sheet 1 of 4 5,840,214
- [9] J. Farn, J. Richard (Ed.), *Chemistry and Technology of Surfactants*, (2006)
[doi:10.1002/9780470988596](https://doi.org/10.1002/9780470988596)
- [10] R. Bordes, Synthèse physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornène, *thèse de doctorat l'université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2007

- [11] I. Sarah, Etude de stabilité de détergent gel javel D'OZ, *Rapport de soutenance*, 2019
- [12] N. N. Dave, Characteristic of Surfactant and Block Copolymer in Controlled Drug Delivery, *Journal of Basic and Applied Engineering Research Print*, **2** (2015) 34-37
- [13] X. Li, H. Kunieda, Catanionic surfactants: microemulsion formation and solubilization, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **8** (2003) 327–336.
doi:10.1016/s1359-0294(03)00081-5
- [14] K. Kosswig, Surfactants, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **35** (2000).
doi.10.1002/14356007.a25_747
- [15] A. Helenius, K. Simons, solubilization of membranes by detergents, *Biochimica et Biophysica Acta*, **415** (1975) 29-79. **doi.org/10.1016/0304-4157(75)90016-7**
- [16] H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2003
- [17] J. B. Engberts, J. Kevelam, Formation and stability of micelles and vesicles, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1** (1996) 779–789.
doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80082-3
- [18] A. Seweryn, Interactions between surfactants and the skin – Theory and practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, **256** (2018) 242–255.
doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.002
- [19] N. Jalšenjak, Đ. Težak, A New Method for Simultaneous Estimation of Micellization Parameters from Conductometric Data, *Chemistry - A European Journal*, **10** (2004) 5000–5007. **doi.org/10.1002/chem.200400415**
- [20] V. Neto, Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire, *Université de Limoges*, 2007
- [21] R. Zana, Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, **246** (2002) 182–190. **doi.org/10.1006/jcis.2001.7921**
- [22] C.Huang, Q. Li, M. Li, J. Niu, J. Song, Synthesis and Properties of Guerbet Hexadecyl Sulfate, *Tenside Surfactants Detergents*, **51** (2014) 506–510. **doi :103139/113.110335**

- [23] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants, *Thermochimica Acta*, **428** (2005) 147–155. [doi.10.1016/j.tca.2004.11.009](https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.009)
- [24] G. Chen, J. Yan, Y. Bai, S. Dong, D.Liu, J. Zhang, C... Qu Synthesis of two chiral surfactants by a simple method and the surface activity evaluation, *Journal of Molecular Liquids*, **316** (2020) 113892. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113892
- [25] M. A. Migahed, M. M. Attya, S. M. Rashwan, M. Abd El-Raouf, & A. M. Al-Sabagh, Synthesis of some novel non ionic surfactants based on tolyltriazole and evaluation their performance as corrosion inhibitors for carbon steel, *Egyptian Journal of Petroleum*, **22** (2013) 149–160. doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.09.006
- [26] N. Bizmark, Dynamic Surface Tension as a Probe of Irreversible Adsorption of Nanoparticles at Fluid-Fluid Interfaces, *UWSpace*, (2013). hdl.handle.net/10012/7456
- [27] Y. Zheng, X. Lu, L. Lai, L.Yu, H. Zheng, C. Dai, The micelle thermodynamics and mixed properties of sulfobetaine-type zwitterionic Gemini surfactant with nonionic and anionic surfactants, *Journal of Molecular Liquids*, **9** (2019) 112108. doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112108
- [28] J.-M. Cases, J. Mielczarski, E. Mielczarska, L. J. Michot, F. Villiéras, F.Thomas, Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces, *Comptes Rendus Geoscience*, **334** (2002) 675–688. [doi.10.1016/s1631-0713\(02\)01798-4](https://doi.org/10.1016/s1631-0713(02)01798-4)
- [29] C. Tsai, H. L. Lin, C.-C. Kwan, Surface properties and morphologies of pheohydrane/liquid crystal moisturizer product. *International Journal of Cosmetic Science*, **32** (2010) 258–265. [doi.10.1111/j.1468-2494.2010.00537.x](https://doi.org/10.1111/j.1468-2494.2010.00537.x)
- [30] A. Safer, introduction à la chimie des surfaces, (2016)
- [31] N. Kumar, R. Tyagi, Synthesis of anionic carboxylate dimeric surfactants and their interactions with electrolytes, *Journal of Taibah University for Science*, **9** (2015) 69–74. doi.org/10.1016/j.jtusci.2014.06.005
- [32] A. Rodri'guez, M. M. Graciani, G. del, M. Fernández, L. Moyá, Effects of glycols on the thermodynamic and micellar properties of TTAB in water, *Journal of Colloid and Interface Science*, **338** (2009) 207-215. [doi.10.1016/j.jcis.2009.06.005](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.005)

- [33] J. Wiley & Sons, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Second Edition, *Drew Myers Copyright*, (1999)
- [34] C. Sirine, Evaluation des risques toxiques liés à l'utilisation des produits cosmétiques contenant du laureth sulfate de sodium (Application cutanée chez les rattes Wster Albinos, *Memoir Université Echahid Hamma Lakhdar -El OUED*, 2019
- [35] M. mishra, P. Muthuprasanna, K. Surya prabha, P. Sobhita rani, I. A. Satish babu, I. Sarath Chandiran, G. Arunachalam and S. Shalini, Basics and Potential Applications of Surfactants, *A Review, /Int.J. PharmTech Res*, **1** (2009) 1354-1365. [doi.10.1.1.545.7183](https://doi.org/10.1.1.545.7183)
- [36] A. M. Seddon, P. Curnow, P. J. Booth, Membrane proteins, lipids and detergents: not just a soap opera, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, **1666** (2004) 105–117. [doi.10.1016/j.bbamem.2004.04.011](https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2004.04.011)
- [37] F. Comelles, I. Ribosa, J. J.Gonzalez, M. T. Garcia, Catanionic surfactant formation from the interaction of the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium octyl sulfate (bmim-octyl SO₄) in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **484** (2015) 136–143. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.07.051
- [38] S. Younis, M. Usman, A. ul Haq, N. Akram, M. Saeed, S. Raza, ... F. Bukhtawar, Solubilization of reactive dyes by mixed micellar system: Synergistic effect of nonionic surfactant on solubilizing power of cationic surfactant, *Chemical Physics Letters*, (2019). [doi.10.1016/j.cplett.2019.136890](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136890)
- [39] A. Dey, N. Patra, A. Mal, S. Ghosh, Impact of organic polar solvents (DMSO and DMF) on the micellization and related behavior of an anionic (AOT), cationic (CEM2AB) and cationic gemini surfactant(16-5-16), *Journal of Molecular Liquids*, **244** (2017) 85–96. doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.094
- [40] M. S. Alam, A. M. Siddiq, R. Ragupathy, A. B. Mandal, Micellization and mixed micellization of cationic gemini (dimeric) surfactants and cationic conventional (monomeric) surfactants: Conductometric, dye solubilization, and surface tension studies, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **38** (2016) 280–287.

doi.org/10.1080/01932691.2016.1163719

[41] A. Fluksman, O. Benny, A robust method for critical micelle concentration determination using coumarin-6 as a fluorescent probe, *Analytical Methods*, (2019). **[doi.10.1039/c9ay00577c](https://doi.org/10.1039/c9ay00577c)**

[42] S. Mondal, S. Ghosh, Role of curcumin on the determination of the critical micellar concentration by absorbance, fluorescence and fluorescence anisotropy techniques, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **115** (2012) 9–15.

doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2012.06.004

[43] Z. Wei, D. Yi, X. Hu, C. Sun, Y. Long, H. Zheng, Determining the Critical Micelle Concentrations of Cationic Surfactants Based on the Visible-Light-Induced Oxidase-like Activity of Fluorescein, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **595** (2020) 124-698. **[10.1016/j.colsurfa.2020.124698](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124698)**

[44] S. Wu, F. Liang, D. Hu, H. Li, W. Yang, Q. Zhu, Development of Determining the Critical Micelle Concentration of Surfactants by Simple and Fast Titration Method, *Analytical Chemist*, **92** (2019) 4259-4265. **[doi.10.1021/acs.analchem.9b04638](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04638)**

[45] L. L. Schramm, *Surfactants: Fundamentals and Applications in Petroleum Industry*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000)

[46] Y. Zheng, X. Lu, L. Lai, L. Yu, H. Zheng, C. Dai, The micelle thermodynamics and mixed properties of sulfobetaine-type zwitterionic Gemini surfactant with nonionic and anionic surfactants, *Journal of Molecular Liquids*, **299** (2019) 112-108

doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112108

[47] G. D. Noudeh, M. Housaindokht and B. Sedigeh Fazly Bazzaz, the effect of temperature on thermodynamic parameters of micellization of some surfactants, *journal of applied sciences*, **7** (2007) 47-52. **doi.eprints.mums.ac.ir/id/eprint/17088**

[48] S. Fayyaz, R. Talat, S. Ali, N. Khalid, A. Shah, F. Ullah, Synthesis, Characterization, and Micellization Behavior of Cationic Surfactants: n-Alkyl-3-Methylpyridinium Bromides and Their Drug Interaction Study by UV-Visible Spectroscopy and Conductometry, *Journal of Surfactants and Detergents*, **22** (2019) 625-632. **doi.org/10.1002/jsde.12263**

- [49] R. M. F. Fernandes, E. F. Marques, B. F. B. Silva, Y. Wang, Micellization behavior of a cationic surfactant with high solubility mismatch: Composition, temperature, and salt effects, *Journal of Molecular Liquids*, **157** (2010) 113–118. [doi.10.1016/j.molliq.2010.08.014](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.08.014)
- [50] D. Bajani, D. Gharai, J. Dey, A comparison of the self-assembly behaviour of sodium N-lauroyl sarcosinate and sodium N-lauroyl glycinate surfactants in aqueous and aqueo-organic media, *Journal of Colloid and Interface Science*, **529** (2018) 314–324. doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.026
- [51] J. Jiao, B. Han, M. Lin, N. Cheng, L. Yu, M. Liu, Salt-free cationic surface active ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium alkylsulfate: Aggregation behavior in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **412** (2013) 24-30. doi.org/10.1016/j.jcis.2013.09.001
- [52] F. M. Elarbi1, A. A. Janger1, L. M. Abu-sen 1, Z. O. Ettarhouni1, Determination of CMC and interfacial properties of anionic (SDS) and cationic (CPB) surfactants in aqueous solutions, *American Journal of Engineering Research*, **9** (2020) 118-126
- [53] B. Hayet, Système micélaire mixte DTAB/SFO100 : relation structure/propriétés de surface, *thèse de doctorat Université d'Oran*, 2014
- [54] C. Ludot, développement de methodologies de synthese de tensioactifs glycosidiques a partir de biomasse lignocellulosique, *l'université de reims champagne-ardenne*, 2013
- [55] A. Ghosh, J. Dey, Physicochemical Characterization and Tube-like Structure Formation of a Novel Amino Acid-Based Zwitterionic Amphiphile N-(2-Hydroxydodecyl)-l-valine in Water, *The Journal of Physical Chemistry B*, **112** (2008) 6629–6635. [doi.10.1021/jp712111d](https://doi.org/10.1021/jp712111d).
- [56] N. Azum, M. A. Rub, A. M Asiri, W. A. Bawazeer, Micellar and interfacial properties of amphiphilic drug–non-ionic surfactants mixed systems: Surface tension, fluorescence and UV–vis studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **522** (2017) 183–192. doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.093
- [57] J. E. Moore, T. M. Mc Coy, A. V. Sokolova, L. de Campo, G. R. Pearson, B. L. Wilkinson, R. F. Tabor, *Journal of Colloid and Interface Science*, **547** (2019) 275-290

doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.068

[58] W. Moussa, Etude multi-echelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne, *Université du Maine*, 2010

[59] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, (2020). **[doi.10.1002/9781119465829](https://doi.org/10.1002/9781119465829)**

[60] N. Seedher, M. Kanojia, Micellar Solubilization of Some Poorly Soluble Antidiabetic Drugs: A Technical Note, *AAPS PharmSciTech*, **9** (2008) 431–436

doi.org/10.1208/s12249-008-9057-5

[61] T. T. Boukerche, synthese de nouvelles molecules tensioactives non ioniques par voie enzymatique, *Universite d'Oran Es-Senia*,

[62] F. Testard, T. Zemb, Understanding solubilisation using principles of surfactant self-assembly as geometrical constraints, *Comptes Rendus Geoscience*, **334** (2002) 649–663.

[doi.org/10.1016/S1631-0713\(02\)01803-5](https://doi.org/10.1016/S1631-0713(02)01803-5)

[63] L. J. N. Duarte, & J. P. Canselier, Oxo-Alcohol Ethoxylates: Surface and Thermodynamic Properties and Effect of Various Additives on the Cloud Point, *Tenside Surfactants Detergents*, **42** (2005) 5. **doi.org/10.3139/113.100272**

[64] A. Tehrani-Bagha, K. Holmberg, Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions, *Materials*, **6** (2013) 580–608. **[doi:10.3390/ma6020580](https://doi.org/10.3390/ma6020580)**

[65] R. Chaghi, etude de la solubilisation des produits organiques a faible masse moleculaire dans un systeme micellaire, *Université Montpellier II*, 2007

[66] A. Tayeb, C. Chfaira, 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), **6** (2015) 491-498

[67] G. Kume, M. Gallotti, G. Nunes, Review on Anionic/Cationic Surfactant Mixtures, *Journal of Surfactants and Detergents*, **11** (2007) 1–11. **doi.org/10.1007/s11743-007-1047-1**

[68] S. Ghosh, D. Khatua, J. Dey, Interaction Between Zwitterionic and Anionic Surfactants: Spontaneous Formation of Zwitterionic Vesicles, *Langmuir*, **27** (2011) 5184–5192. **doi.org/10.1021/la1040147**

- [69] V. Tomašić, I. Štefanić, N. Filipović-Vinceković, Adsorption, association and precipitation in hexadecyltrimethylammonium bromide/sodium dodecyl sulfate Mixtures, *Colloid & Polymer Science*, **277** (1999) 153-163. [doi.10.1007/s003960050380](https://doi.org/10.1007/s003960050380)
- [70] Y. Wang, C. M. Pereira, E. F. Marques, R. O. Brito, E. S. Ferreira, F. Silva, Catanionic surfactant films at the air–water interface, *Thin Solid Films*, **515** (2006) 2031–2037. [doi:10.1016/j.tsf.2006.04.044](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.044)
- [71] H. Ju, Y. Jiang, T. Geng, Y. Wang, A green and easy synthesis method of catanionic surfactant ammonium benzenesulfonate and its surface properties and aggregation behaviors, *Journal of Molecular Liquids*, **264** (2018) 306–313. [doi.10.1016/j.molliq.2018.05.034](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.034)
- [72] A. Khan, E. F. Marques, Synergism and polymorphism in mixed surfactant systems, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4** (1999) 402–410. [doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00017-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00017-0)
- [73] Y. Jiang, T. Geng, Q. Li, G. Li, & H. Ju, H. Influences of temperature, pH and salinity on the surface property and self-assembly of 1:1 salt-free catanionic surfactant, *Journal of Molecular Liquids*, **199** (2014) 1–6. doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.045 0167-7322
- [74] N. Sakmeche, J.-J. Aaron, S. Aeiyaich, P.-C. Lacaze, Usefulness of aqueous anionic micellar media for electrodeposition of poly-(3,4-ethylenedioxythiophène) films on iron, mild steel and aluminium, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 1921–1931. [doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00417-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00417-X)
- [75] A. Gök, M. Omastová, A. G. Yavuz, Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants Synthetic, *Metals*, **15** (2007) 23–29. doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.11.012
- [76] D. G. Sall, M. Fall, M.M. Dieng, J.J. Aaron, P.C. Lacaze Phys, *Chem.Phys* **1** (1999) 29. [doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00417-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00417-X)
- [77] M. Fall, L. Assogba, J.J. Aaron, & M. Dieng, N. Revisiting the electropolymerization of 3,4-dimethoxythiophene in organic and micellar media, *Synthetic Metals*, **123** (2001) 365–372. [doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00344-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00344-7)

- [78] M. Fall, M. Dieng, J.J. Aaron, S. Aeiya, P. Lacaze, Role of surfactants in the electrosynthesis and the electrochemical and spectroscopic characteristics of poly(3-methoxythiophene) films in aqueous micellar media, *Synthetic Metals*, **118** (2001) 149–155. [doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00402-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00402-1)
- [79] R. Wang, L. Song, Y. Guo, J. Kou, H. Song, Y. Liu, ... Q. Wang, Synthesis and structure–activity relationships of nonionic surfactants with short fluorocarbon chains, *Journal of Molecular Liquids*, (2020) 114–486. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114486
- [80] M. Sagisaka, T. Fujii, D. Koike, S. Yoda, Y. Takebayashi, T. Furuya, ... K. Otake, Surfactant-Mixing Effects on the Interfacial Tension and the Microemulsion Formation in Water/Supercritical CO₂ System, *Langmuir*, **23** (2007) 2369–2375. [10.1021/la062789i](https://doi.org/10.1021/la062789i)
- [81] M. P. Krafft, Highly fluorinated compounds induce phase separation in, and nanostructuring of liquid media. Possible impact on, and use in chemical reactivity control, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **44** (2006) 4251–4258. [doi.10.1002/pola.21508](https://doi.org/10.1002/pola.21508)
- [82] L. Chen, H. Shi, H. Wu, J. Xiang, Synthesis and combined properties of novel fluorinated anionic surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **384** (2011) 331–336. [doi:10.1016/j.colsurfa.2011.04.008](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.04.008)
- [83] C. A. Moody, J. A. Field, Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams, *Environmental Science & Technology*, **34** (2000) 3864–370. doi.org/10.1021/es991359u
- [84] P. Verdia, H. Q. N. Gunaratne, T. Y. Goh, J. Jacquemin, M. Blesic, A class of efficient short-chain fluorinated cationic surfactants, *Green Chemistry*, **18** (2016) 1234–1239). [doi:10.1039/c5gc02790j](https://doi.org/10.1039/c5gc02790j)
- [85] M. Pabon, J. M. Corpart, Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment, *Journal of Fluorine Chemistry*, **114** (2002) 149–156.

[doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00038-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00038-6)

[86] A. Kotzev, P. Laschewsky, Adriaensens, J. Gelan, Micellar Polymers with Hydrocarbon and Fluorocarbon Hydrophobic Chains, *A Strategy to Multicompartment Micelles Macromolecules*, **35** (2002) 1091–1101. **[doi. 10.1021/ma011047n](https://doi.org/10.1021/ma011047n)**

[87] S. Y. Dieng, L. Roman, F. Szönyi, A. Cambon, Synthèse D'α-chloro (2-F-alkyl ethyl thio) acetates d'ethyle en vue de l'obtention de precurseurs de tensio-actifs bicaudaux F-alkyles, *Journal of Fluorine Chemistry*, **51** (1991) 155–164.

[doi:10.1016/s0022-1139\(00\)80286-9](https://doi.org/10.1016/s0022-1139(00)80286-9)

[88] V. Krier, M. A. Jouani, A. Cambon, Synthèse de nouveaux tensioactifs cationiques à partir des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther et évaluation de leur pouvoir d'agrégation en vésicules, *Journal of Fluorine Chemistry*, **92** (1998) 95–99.

[doi.org/10.1016/S0022-1139\(98\)00236-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(98)00236-X)

[89] A. Diouf, E. Taffin de Givenchy, S. Y. Dieng, A. Dramé, S. Amigoni, T. Darmanin, F. Guittard, Surface properties of new cationic semi-fluorinated hybrid surfactants, *Journal of Fluorine Chemistry*, **161** (2014) 60–65. **doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.004**

[90] E. Kang, G. Y. Jung, S. H. Jung, & B. M. Lee, Synthesis and surface active properties of novel anionic surfactants with two short fluoroalkyl groups, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **61** (2018) 216–226. **doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.019**

[91] M. Sagisaka, T. Saito, A. Yoshizawa, S. E. Rogers, F. Guittard, C. Hill, ... M. Blesic, Water-in-CO₂ microemulsions stabilized by fluorinated cation-anion surfactant pairs, *Langmuir*, **35**(2019)3445-3454. **[doi.10.1021/acs.langmuir.8b03942](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03942)**

[92] H. Q. N. Verdia, T. Y. Gunaratne, Goh, J. Jacquemin, and M. Blesic, *journal of Royal Society of Chemistry*, 2015

[93] L. L. Schramm, Elaine N. Stasiuk and D. Gerrard Marangoni, Surfactants and their applications, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **99** (2003) 3–48. **[doi: 10.1039/b208499f](https://doi.org/10.1039/b208499f)**

[94] L. Kernen & R. Cintrat, tensioactifs et agrégats en solution, *Rapport de stage en laboratoire Licence de Physique Université de Nice*, 2011

RESUME

Dans ce mémoire, nous avons présenté à travers une étude bibliographique une discussion sur la performance et l'efficacité non seulement des tensioactifs fluorés et hydrocarbonés, mais aussi de certains mélanges de tensioactifs, en particulier les catanioniques fluorés et hydrocarbonés. Au cours de cette discussion, nous avons également réussi à faire une étude comparative entre les tensioactifs hydrocarbonés et les tensioactifs fluorés en termes d'efficacité et de performance basée principalement sur deux propriétés: la CMC et la tension superficielle. Nous avons également mis en évidence certains domaines d'application de ces tensioactifs. Les autres propriétés physico-chimiques de ces tensioactifs ont également fait l'objet d'études, notamment (adsorption, mouillabilité, pouvoir moussant et émulsifiant, etc.).
Mots clés: tensioactifs catanioniques, concentration micellaire critique, tension superficielle, solubilité

ABSTRACT

In this thesis we have presented through a bibliographic study a discussion of the performance and efficiency not only of fluorinated and hydrocarbon surfactants but also of certain mixtures of surfactants, in particular fluorinated and hydrocarbon catanionics. During this discussion, we also succeeded in making a comparative study between hydrocarbon surfactants and fluorinated surfactants with respect to efficiency and performance based primarily on two properties: CMC and surface tension. We have also highlighted some areas of application of these surfactants. The other physicochemical properties of these surfactants have also been the subject of study, in particular (adsorption, wettability, foaming and emulsifying power, etc.).
Keywords: catanionic surfactants, critical micellar concentration, surface tension, solubility