



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire*

---

Présentée et soutenue par *Rawad TADMOURI*  
Le 16 décembre 2010

**Titre :** *Tensioactifs en système biphasique eau/huile : propriétés, transfert et instabilité de Marangoni*

---

### JURY

*Mme M. MAUZAC, Directeur de recherche, CNRS, Toulouse*

*Mme A. LEMARCHAND, Directeur de recherche, CNRS, Paris*

*Mr M. IN, Chargé de recherche, CNRS, Montpellier*

*Mme V. PEYRE, Maître de conférence, Université Pierre et Marie curie, Paris*

*Mr P. BACCHIN, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse*

*Mme V. PIMIANTA, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse*

*Présidente*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Examineur*

*Dir. de thèse*

---

**Ecole doctorale :** *Science de la Matière*

**Unité de recherche :** *IMRCP*

**Directeur(s) de Thèse :** *Véronique PIMIANTA*

**Rapporteurs :** *Annie LEMARCHAND et Martin IN*

A mes parents.  
A Ghinwa Hallak.

## *Remerciements*

Je voudrai remercier tout d'abord Mme Monique Mauzac pour m'avoir accueilli dans son laboratoire depuis plus de 4 ans pendant lesquels se sont succédés un stage de DEA et la thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du groupe de recherche (DMC) dont j'ai fait parti pendant ces 3 années de thèse, avec lesquels j'ai travaillé dans une ambiance très agréable. Mme Véronique Pimienta, ma directrice de thèse, dont la rigueur scientifique et la très grande pédagogie m'ont beaucoup apporté. Elle m'a fait confiance pendant ces trois ans en me laissant prendre des initiatives. Ses conseils, et ses connaissances m'ont été très utiles, tout particulièrement lors de la préparation de la soutenance. Mr Jean Claude Micheau, Mr Christophe Coudret et Mr Charles-Louis Serpentine pour leur gentillesse, leurs conseils scientifiques, et leurs encouragements. J'ai énormément appris pendant cette thèse grâce à eux, c'est pourquoi je les remercie tous sincèrement.

Mme Chantal Zedde, avec qui j'ai effectué les mesures de HPLC. Je tiens à la remercier tout particulièrement pour sa disponibilité et ses conseils qui m'ont beaucoup aidé. Je souhaite également remercier Corinne Routaboul qui a effectué les analyses en Infrarouge.

Je voudrai remercier tous les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté, Mr Martin In, Mme Annie Lemarchand, Mme Véronique Peyre, Mme Monique Mauzac pour avoir accepté la présidence du jury et Mr Patrice Bacchin.

Je remercie tous les membres, passés ou présents, du laboratoire qui ont permis de travailler dans une ambiance toujours sympathique.

Je remercie du fond du cœur toutes les personnes que j'ai côtoyé durant ces années et avec qui j'ai passé de bons moments et qui ont fait de mon séjour à Toulouse un moment de bonheur et de convivialité.

A mis hermanas y hermanos : José Biomorgi , Magaly Henriquez , Menana Haddou y Gerardo Velasquez, merci pour votre aide et tout ce que vous avez fait pour moi.

Enfin un grand merci à mes parents pour leurs soutiens et les encouragements qu'ils m'ont apportés. Votre absence à ma soutenance m'a manqué.

# Table des matières

## Liste des abréviations

## Introduction générale 1

## Chapitre 1 : Partie Bibliographique 3

### I. Introduction 5

### II. Instabilités convectives entretenues 6

II. 1. En réacteur cylindrique 6

II. 2. En cellule de Hele-Shaw 7

### III. Instabilités périodiques 9

III. 1. Systèmes initialement non homogènes 10

III. 1. a. Solubilisation d'un tensioactif à partir d'une source locale 10

III. 1. b. Injection locale d'un tensioactif en milieu biphasique 12

III. 2. Mise en contact de deux solutions initialement homogènes 13

III. 2. a. Le système réactif alkyltriméthylammonium / acide picrique 13

III. 2. b. Systèmes similaires 17

III. 2. c. Systèmes non réactifs 18

### IV. Conclusion 20

### Bibliographie du chapitre 1 22

## Chapitre 2 : Propriétés d'équilibre et de transfert de tensioactifs en système biphasique 25

### Partie A : Partage de tensioactifs en système biphasique eau/huile 28

#### I. Méthodologie 28

#### II. Tensioactif non ionique : BRij35 en système eau/hexane 29

II. 1. Isotherme d'adsorption à l'interface eau/air : modèle de Langmuir 29

II. 2. Partage d'un tensioactif non ionique 32

II. 2. a. Dosage par mesures de tension superficielle 32

II. 2. b. Dosage par HPLC couplée à un Détecteur Evaporatif à Diffusion de la Lumière (DEDL) 35

#### III. Tensioactif ionique : CTAB en système eau/chloroforme 36

III. 1. Isotherme d'adsorption à l'interface eau/air : modèle de Frumkin 36

III. 2. Partage d'un tensioactif ionique 38

#### IV. Nature de la phase organique et concentration d'agrégation critique 41

#### V. Phase organique solubilisée et taille des agrégats 44

#### VI. Isotherme d'adsorption à l'interface eau/huile 48

<b>Partie B : Etude cinétique du transfert de tensioactifs en système biphasique eau/huile</b>	55
<b>I. Transfert de la phase aqueuse vers la phase organique</b>	56
<b>II. Transfert de la phase organique vers la phase aqueuse</b>	59
II. 1. Concentration à l'équilibre en phase aqueuse inférieure à la CAC	59
II. 2. Concentration à l'équilibre en phase aqueuse supérieure à la CAC	60
II. 3. Cinétique de transfert de BRij35 et CTAB en présence de différents solvants	61
<b>III. Conclusion</b>	64
<b>Bibliographie du chapitre 2</b>	66
<b>Chapitre 3 : Instabilités périodiques</b>	69
<b>I. Introduction</b>	71
<b>II. Observation et domaine d'apparition de l'instabilité</b>	71
II. 1. Transfert de l'eau vers l'huile	72
II. 1. Transfert de l'huile vers l'eau	75
<b>III. Propriétés physico-chimiques des deux séries de tensioactifs</b>	77
III. 1. Partage et concentration d'agrégation critique (CAC)	77
III. 2. Isothermes d'adsorption à l'interface eau/huile	80
<b>IV. Relation propriétés physico-chimiques – instabilités</b>	82
IV. 1. Transfert de l'eau vers l'huile	83
IV. 2. Transfert de l'huile vers l'eau	87
<b>V. Conclusion</b>	90
<b>Bibliographie du chapitre 3</b>	92
<b>Chapitre 4 : Le système chlorure de myristoyle/hydroxyde de potassium</b>	94
<b>I. Introduction</b>	96
<b>II. Mise en évidence de l'instabilité convective</b>	97
<b>III. Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse</b>	99
III. 1. Montage expérimental	99
III. 2. Résultats expérimentaux	100
III. 2. a. Cinétique de la réaction d'hydrolyse de RCOCl	100
III. 2. b. Effet de l'addition d'ions myristates en phase aqueuse	103
III. 2. c. Cinétique de la réaction d'hydrolyse de RCOOH	104
III. 2. d. Discussion	105
<b>IV. Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse de RCOCl dans une nouvelle géométrie</b>	107
<b>V. Interprétation des observations des cellules de convection</b>	109
<b>V. Conclusion</b>	110
<b>Bibliographie du chapitre 4</b>	111

<b>Conclusion générale</b>	113
<b>Partie expérimentale</b>	115
<b>Annexe A Dosage du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (C<sub>16</sub>TAB) en phase organique par spectrophotométrie Infrarouge</b>	128
<b>Annexe B Dosage Polyoxyéthylène(23)Lauryl ether (BRij 35) en Phase aqueuse et en phase organique par HPLC/DEDL</b>	129
<b>Annexe C Dosage du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (C<sub>16</sub>TAB) en phase aqueuse et en phase organique par HPLC/DEDL</b>	130
<b>Annexe D Dosage du chlorure de myristoyle (RCOCl) et de l'acide myristique (RCOOH) en phase organique par spectrophotométrie Infrarouge</b>	131
<b>Annexe E Dosage du bromure d'octadécyltriméthylammonium (C<sub>18</sub>TAB), dodécylsulfates de tétraéthyl ammonium (TPADS) et du dodécylsulfates de tétrabuthyl ammonium (TBADS) en phase aqueuse par HPLC/DEDL</b>	133



## Liste des abréviations

BRij35 : Polyoxyéthylène (23) Lauryl ether

C<sub>n</sub>TAB : bromure de tétraalkylammonium

C<sub>12</sub>TAB : Bromure de dodécyltriméthylammonium

C<sub>16</sub>TAB (CTAB) : bromure de cétyltriméthylammonium

C<sub>18</sub>TAB : Bromure d'octadécyltriméthylammonium

CTAPi : picrate de cétyltriméthylammonium

CTA<sup>(+)</sup> : cétyltriméthylammonium

CAC : concentration d'agrégation critique

CMC : concentration micellaire critique

C<sub>8</sub>EO<sub>n</sub> : polyéthylène glycol mono-octyl éther

C<sub>8</sub>EO<sub>5</sub> : Pentaéthylène glycol mono-octyl éther

C<sub>8</sub>EO<sub>4</sub> : Tetraéthylène glycol mono-octyl éther

DDL : Diffusion Dynamique de la Lumière

DTAB : bromure de dodecyltriméthylammonium

DEP : diéthylphthalate

DS<sup>(-)</sup> : dodécylsulfate

DEHPA : di(2éthyl-hexyl)phosphorique

HPLC : chromatographie liquide haute performance

HPLC/DEDL : HPLC couplé à un détecteur Évaporatif à Diffusion de la Lumière

HPi : acide picrique

N : nombre d'Avogadro

ODTAB : bromure d'octadécyltriméthylammonium

RCOCl : Chlorure de myristole

RCOOH : acide myristique

SDS : dodécylsulfate de sodium

TMAH : hydroxyde de tétraméthylammonium

TAAB : bromure de tétraalkylammonium

TAADS : dodécylsulfate de tétraalkylammonium

TBAB : bromure de tétrabutylammonium

TBAPS : pentylsulfate de tétrabutylammonium

TEAB : bromure de tétraéthylammonium

TEAPS : pentylsulfate de tétraéthylammonium

TPAB : bromure de tétrapropylammonium

TSAC : chlorure de triméthylstéarylammonium

---

## Introduction générale

Les mélanges ternaires impliquant une phase aqueuse, une phase organique et des composés tensioactifs sont à l'origine d'innombrables applications de l'industrie chimique. Dans le domaine de la formulation (pharmaceutique, cosmétique, agricole ou agroalimentaire) ce sont les propriétés d'équilibre de ces mélanges qui sont mises à profit. Pour d'autres applications ce sont leurs propriétés de transfert (hors équilibre) qui leur confèrent de l'intérêt. Les tensioactifs sont utilisés pour leur capacité d'extraction et de solubilisation. Lors de ces procédés les ingénieurs chimistes ont, dans les années 60, mis en évidence la contribution d'instabilités hydrodynamiques induites, en situation de transfert, par des gradients de tension interfaciale. Les mouvements de convection observés dans ces conditions sont connus sous le nom d'instabilité de Marangoni. C'est ce phénomène non linéaire qui est à l'origine de l'intérêt suscité dans notre équipe de recherche pour ces systèmes.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, je présenterai certains travaux de la littérature mettant en évidence ce type d'instabilité dans des systèmes biphasiques de différentes géométries. Les comportements décrits sont similaires à ceux que nous avons observés au cours de nos expériences. L'objectif de nos travaux n'a pas cependant consisté à multiplier les exemples, déjà nombreux dans la littérature, d'un phénomène finalement relativement courant mais bien d'obtenir une compréhension plus approfondie du rôle joué par la chimie. Nous nous sommes pour cela attachés à déterminer de façon quantitative pour chacun des systèmes étudiés les propriétés d'équilibre (partage, adsorption et agrégation) et les cinétiques de transfert. Nous avons pour cela mis en œuvre une méthodologie originale basée sur la modélisation numérique des données expérimentales dont la portée dépasse le cadre de l'étude des instabilités. Cette partie du travail constitue le deuxième chapitre de la thèse qui est finalement indépendant du reste et relève du domaine plus général de l'étude des propriétés des tensioactifs en systèmes biphasiques. Nous avons pour cette étude utilisé deux tensioactifs bien connus, l'un non ionique (Brij35) et le deuxième cationique (CTAB). Le choix d'un tensioactif non ionique a été dicté par un comportement plus simple de ce type de composé. Le tensioactif ionique est quant à lui impliqué dans les systèmes décrits dans le troisième chapitre. Le transfert de tensioactif donne lieu dans les conditions expérimentales que nous avons mis en œuvre à l'observation d'une

---

instabilité périodique. Le système bascule alternativement d'un régime de diffusion à un régime convectif. Ce comportement a été mis en évidence pour deux séries de tensioactifs ioniques (bromure de tétraalkylammoniums à longue chaîne ( $C_n$ TAB) et les dodécylsulfates de tétraalkylammonium (TAADS) pour lesquels nous avons effectué une étude détaillée des propriétés d'équilibre et de transfert.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude d'un système réactif cette fois, le système chlorure de myristoyle/hydroxyde de potassium. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Kerstin Eckert dans le cadre d'un programme de recherche de l'Agence Spatiale Européenne. Notre contribution à ce travail a permis de mettre en évidence une cinétique de transfert tout à fait particulière puisque fortement accélérante. Cette propriété est un point commun avec certains des systèmes décrits au chapitre 3. Le rôle d'une cinétique de transfert de type autocatalytique à l'origine de l'instabilité est l'un des points importants soulevés par ce travail.

---

# *Chapitre 1*

## *Partie Bibliographique*



---

## I. Introduction

En l'absence d'agitation, le transfert diffusif d'un soluté induit la formation de gradients de concentration. Ces gradients peuvent entraîner localement des variations de densité, de viscosité ou de tension interfaciale et conduire, lorsqu'un seuil critique est atteint, à une instabilité de type hydrodynamique. Elle se traduit par l'apparition de mouvements de convection. De tels phénomènes sont observés dans la nature (chimie atmosphérique ou marine) et dans de nombreux procédés industriels (colonnes d'extraction polyphasiques, procédés de purification, catalyse par transfert de phase ou encore lors de l'extraction assistée du pétrole).

Les travaux présentés ici concernent plus précisément les systèmes pour lesquels l'instabilité, connue sous le nom d'instabilité de Marangoni, est induite par des gradients de tension interfaciale. Les systèmes considérés sont biphasiques (eau/huile), le siège ou non d'une réaction chimique et impliquent tous des molécules tensioactives. Pendant le transfert, des mouvements spontanés des fluides à proximité de l'interface ont pour effet de modifier notablement la vitesse de transfert (Pertler et al. 1995). Les nombreux travaux publiés dans ce domaine montrent une grande richesse de comportements, tels que l'apparition de cellules convectives périodiques ou entretenues (Orell et al. 1962), la déformation de l'interface (Kai et al. 1991), des éruptions (Maroudas et al. 1964) ou encore la formation d'émulsions (Sherwood et al. 1957). Ces manifestations traduisent, dans tous les cas, la transformation d'énergie chimique en énergie mécanique. De telles instabilités convectives peuvent avoir des origines diverses : variations de densité, de viscosité ou de tension superficielle. En systèmes réels, qu'ils soient industriels (procédés d'extraction, réacteurs polyphasiques ...) ou naturels (chimie de l'atmosphère ou marine) plusieurs effets sont en général impliqués simultanément et conduisent à une dynamique extrêmement complexe.

L'approche fondamentale de cette problématique passe par une simplification des systèmes obtenue en limitant le nombre de processus et donc d'espèces impliquées. La plupart des études expérimentales publiées ont eu pour objectif de caractériser la nature des structures convectives en fonction de contraintes expérimentales et d'en évaluer l'effet sur la vitesse de transfert. Parmi les innombrables observations expérimentales, nous avons choisi de développer ici les exemples trouvés dans la littérature ayant un lien avec nos propres recherches. Nous allons pour cela présenter des systèmes réactifs donnant lieu à un régime de convections entretenue et ceci dans deux géométries : le réacteur cylindrique et la cellule de Hele-Shaw. Nous nous sommes ensuite intéressés à des systèmes pour lesquels l'instabilité

---

n'apparaît que de façon transitoire, basculant de façon périodique d'un régime diffusif vers un régime convectif. Les exemples décrits ici mettent en jeu des systèmes réactifs ou non réactifs pour lesquels l'instabilité est :

- soit induite par une dissymétrie due à la géométrie même du système
- soit induite par des fluctuations locales dans des systèmes mettant en contact des phases initialement homogènes.

## **II. Instabilités convectives entretenues**

L'instabilité de Marangoni a été observée pour la première fois en système biphasique liquide-liquide en 1952 (Ward et al. 1952). Ces auteurs ont observé des mouvements de convection ainsi qu'une accélération de la vitesse lors du transfert d'une série d'acide carboxylique de longueur de chaîne croissante entre l'eau et le toluène. Un effet similaire a été par la suite observé dans un système mettant en jeu des composés similaires mais donnant lieu à une réaction acide-base (Sherwood et al. 1957). Les travaux concernant l'extraction liquide-liquide de l'acide acétique (Orell et al. 1961) ont permis de mettre en évidence des cellules polygonales se formant en début d'expérience et se transformant par la suite en ondulations concentriques. De nombreuses observations ont donc permis de mettre en évidence cette instabilité qui se traduit par de multiples phénomènes. Nous avons choisi de développer ici deux exemples le premier en réacteur cylindrique menant à des cellules tridimensionnelles et le second en cellule de Hele-Shaw. Ce réacteur permet de réduire le système à deux dimensions.

### **II. 1. En réacteur cylindrique**

Dupeyrat et al (1977, 1978), ont observé de fortes déformations de l'interface en mettant en contact, dans un bécher, une solution aqueuse contenant un tensioactif cationique, le bromure d'octadécyltriméthylammonium (ODTAB), avec une phase organique (nitrobenzène) contenant de l'iodure de potassium (KI) et du diiode ( $I_2$ ). Après la mise en contact des deux phases, l'instabilité apparaît formant une vague autour de l'axe du bécher. Si un des composés du système n'est pas introduit au départ, aucun mouvement n'apparaît, la réaction chimique est donc responsable de l'instabilité dans ce cas.

Yoshikawa et al (1993) ont grâce au même système expérimental montré que les mouvements induits peuvent être utilisés pour faire tourner un objet (croisillon) placé à

---

l'interface. Ces mêmes auteurs ont également décrit la trajectoire d'une goutte de solution aqueuse de tensioactif se déplaçant au-dessus de la phase organique (Magome et al. 1996).

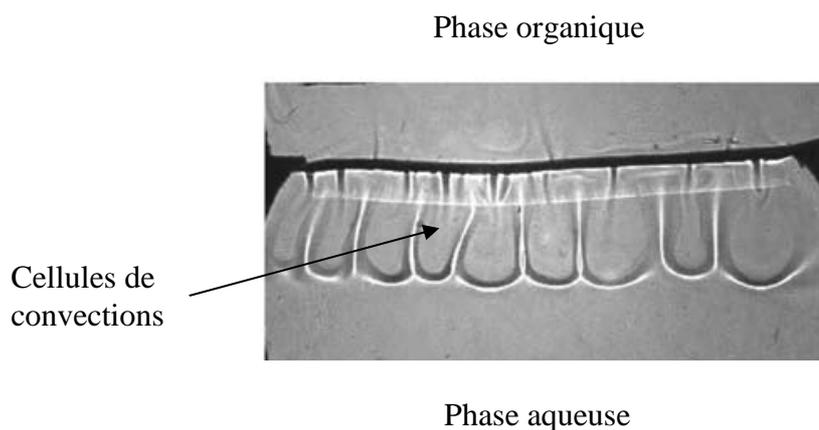
Shiochi et al. (1991) ont effectué l'étude systématique d'un système très proche pour lequel seul le tensioactif a été modifié (chlorure de triméthylstéarylammonium, TSAC). Ces études effectuées dans un réacteur annulaire ont permis d'observer de nombreux régimes dynamiques (une ou plusieurs vagues d'une hauteur d'un cm environ tournant dans un sens ou dans l'autre ou des mouvements chaotiques de l'interface) et de réaliser un diagramme de bifurcation en fonction de la concentration initiale relative des deux réactifs. Ces auteurs ont également mesuré des oscillations périodiques du potentiel électrique entre les deux phases au moment du passage de la vague près de l'électrode. Cependant, une explication quantitative du rôle des espèces impliquées n'a pas été possible à cause de la complexité du mécanisme impliquant un nombre inconnu d'intermédiaires iodés.

## **II. 2. En cellule de Hele-Shaw**

Shi et al (2006) avaient observé l'instabilité dans un système bidimensionnel contenant l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), ainsi que l'acide propionique. Dans cette expérience, l'acide propionique, qui est un composé hydrophile est dissous dans le cyclohexane alors que l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH), est dissous dans la phase aqueuse.

Ces auteurs ont utilisé une cellule de Hele-Shaw dans lequel les deux phases organique et aqueuse ont été injectées. Une cellule de Hele-Shaw est un réacteur formé de deux plaques parallèles séparées par une distance de l'ordre du mm. L'utilisation de ce réacteur permet l'étude de structures quasi-bidimensionnelles dont la caractérisation est plus aisée (Martin et al. 2002). La réaction impliquée est la formation de la paire d'ions (TMA-propionate) impliquant le cation  $\text{TMA}^{(+)}$  et l'ion propionate. Dans ces conditions, l'instabilité donne lieu à des régimes différents bien définis.

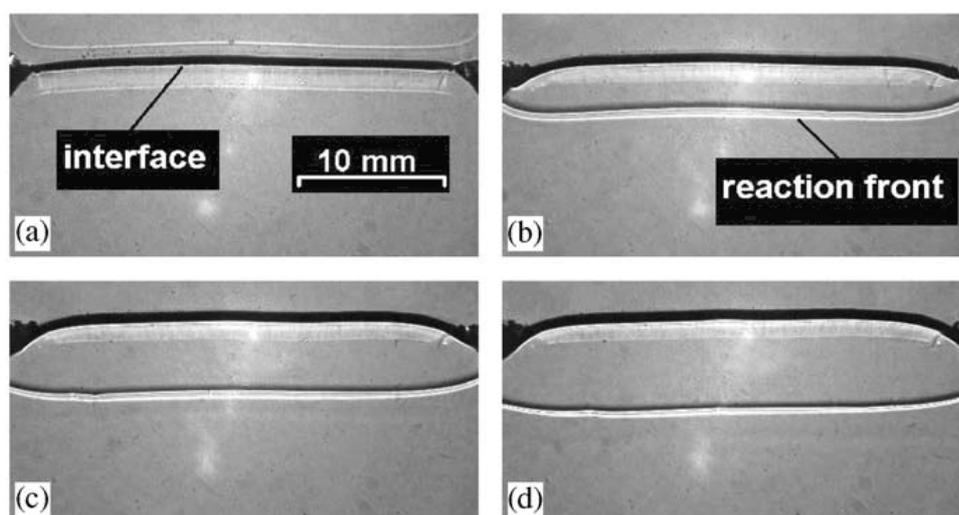
Lorsque la cellule de Hele-Shaw est placée en position verticale, le système a montré un régime de convection de Marangoni à l'interface (Figure 1).



**Figure 1 :** Instabilité observée en cellule de Hele-Shaw en position verticale.

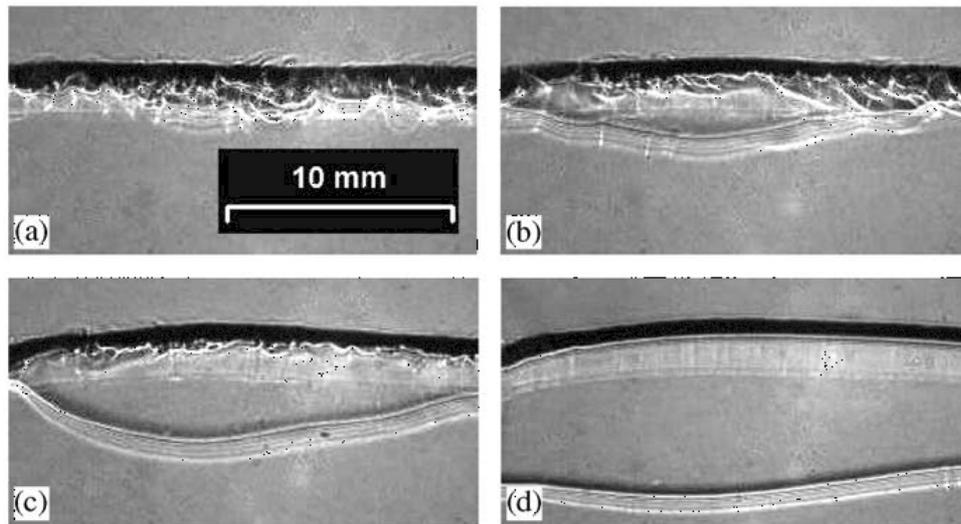
En position horizontale, ces auteurs ont observé que la dynamique du système dépend de la concentration initiale des deux réactifs et du rapport  $R = [\text{acide propionique}]_0 / [\text{TMAH}]_0$ . Ils ont également réalisé un diagramme de stabilité en fonction de la concentration initiale relative des deux réactifs.

Pour des faibles concentrations en acide, la réaction induit l'apparition du front qui se propage dans la phase aqueuse (Figure 2).



**Figure 2 :** Front réactionnel en absence des cellules de convection, observé en cellule de Hele-Shaw en position horizontale. (a)  $t = 10\text{s}$  ; (b)  $t = 5\text{ min}$  ; (c)  $t = 10\text{ min}$  ; (d)  $t = 15\text{ min}$ .

Pour des fortes concentrations en acide, un comportement différent est obtenu. Dans ce cas, des cellules de convections sont initialement formées tous le long de l'interface (Figure 3).



**Figure 3 :** Front réactionnelle en présence des cellules de convection, observé en cellule de Hele-Shaw en position horizontale. (a)  $t = 50s$  ; (b)  $t = 80s$ ; (c)  $t = 150s$ ; (d)  $t = 7 \text{ min}$ .

Après 45s, ces auteurs ont observé un front qui se détache de l'interface et interagit avec les cellules de convections. L'instabilité a pour effet d'accélérer notablement la vitesse du front. Les mouvements de convection accélèrent le transfert de l'acide dans la phase aqueuse où il réagit rapidement pour donner lieu à la formation de la paire d'ion.

Tous les cas cités ci dessus, concernent des expériences de transfert de matière en milieu biphasique liquide-liquide en présence de plusieurs solutés pouvant réagir entre eux. Les instabilités observées se traduisent dans chaque cas par des mouvements qui s'atténuent et s'arrêtent lorsque le système se rapproche de l'équilibre.

### III. Instabilités périodiques

Dans les expériences décrites dans cette partie, l'instabilité se traduit par des mouvements de convection apparaissant seulement de manière transitoire. Les mouvements ne sont pas toujours observables à l'œil nu, l'instabilité est détectée à l'aide de mesures de tension interfaciale et du potentiel électrique entre les deux phases. Elle se traduit par des oscillations pouvant durer de quelques minutes jusqu'à plusieurs heures.

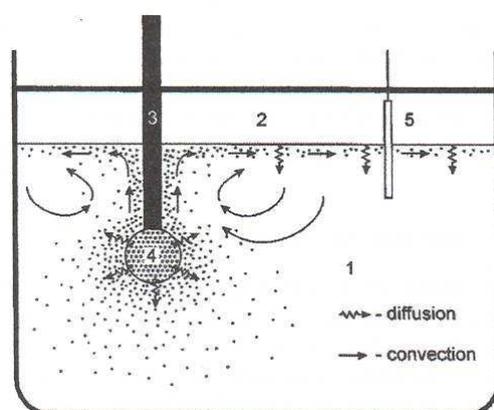
Nous distinguerons deux situations : dans le premier cas, les gradients de tension superficielle sont imposés par la dissymétrie de la géométrie du système (source de tensioactif localisée, système initialement non homogène), alors que dans le deuxième cas (système initialement homogène), ils ne peuvent être induits que par des fluctuations locales.

### III. 1. Systèmes initialement non homogènes

#### III. 1. a. Solubilisation d'un tensioactif à partir d'une source locale

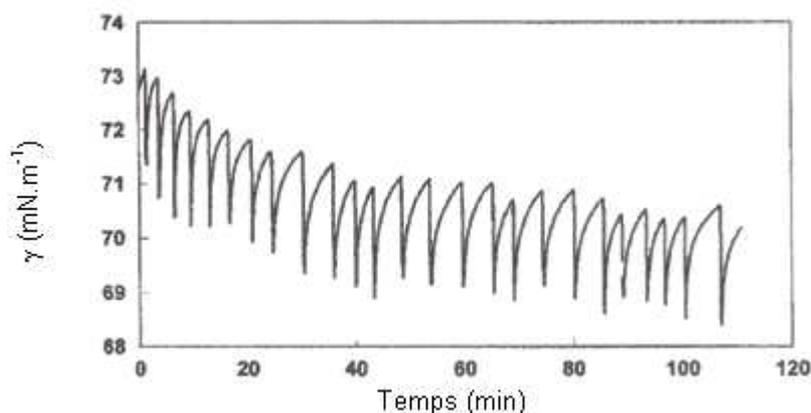
Ce système fait intervenir le diéthylphtalate (DEP), un tensioactif de faible solubilité dans l'eau (Kovalchuk et al. 1999).

Une goutte de tensioactif est formée à l'extrémité d'un capillaire immergé en phase aqueuse. La tension interfaciale est mesurée au cours du temps à l'aide d'une lame de Wilhelmy placée à l'interface eau / air à une certaine distance du capillaire (Figure 4).



**Figure 4 :** Schéma du montage : 1) phase aqueuse, 2) air, 3) capillaire, 4) goutte de DEP, 5) plaque de Wilhelmy.

Le déplacement de particules de tensioactifs déposées sur l'interface a montré des mouvements du fluide en surface corrélés à des oscillations de la tension interfaciale (Figure 5).



**Figure 5 :** Oscillations de la tension interfaciale mesurées à l'interface eau / air durant la solubilisation d'une goutte de DEP dans l'eau (Kovalchuk et al. 1999).

---

Les oscillations obtenues ont deux parties distinctes : une chute rapide suivie d'une remontée plus lente, il s'agit donc d'oscillations de relaxation. L'interprétation proposée par ces auteurs afin d'expliquer ce phénomène est la suivante : pendant le temps d'induction, la solubilisation lente du tensioactif crée une distribution non uniforme près du capillaire. Il en résulte des gradients normaux de concentration dans la direction perpendiculaire à l'interface et également des gradients tangentiels à l'interface dus à une forte concentration du tensioactif près du capillaire. L'augmentation des gradients, due à l'apport constant de tensioactif par diffusion au voisinage du capillaire, rend le système instable. Il apparaît alors des mouvements de convection qui accélèrent le transfert du tensioactif de la solution vers l'interface. Cette phase rapide correspond à la chute brutale de la tension interfaciale traduisant une augmentation de l'adsorption des tensioactifs à la surface. La distribution du tensioactif au voisinage de l'interface étant alors devenue plus homogène, les gradients normaux et tangentiels s'atténuent entraînant une diminution puis l'arrêt des mouvements. Le système retrouve alors un régime diffusif. Ce régime correspond à la partie relaxante des oscillations pendant laquelle la tension interfaciale augmente, les tensioactifs étant désorbés vers la solution. Des gradients de concentration apparaissent sur l'interface ce qui rend le système instable et entraîne une autre oscillation.

Par la suite, ces auteurs ont effectué diverses études sur des systèmes similaires faisant intervenir des alcools (Kovalchuk et al. 2000) ou des acides carboxyliques (Kovalchuk et al. 2002) à longue chaîne, et ont pu relier certaines propriétés des solutés aux oscillations. Ils ont mis par exemple en évidence la variation du temps d'induction en fonction de la solubilité, de la constante d'adsorption ( $K_L$ ) ou encore du coefficient de diffusion du tensioactif. La comparaison entre des alcools et des acides carboxyliques de même longueur de chaîne leur a permis de mettre en évidence la présence d'un phénomène supplémentaire s'ajoutant à l'instabilité de Marangoni (Kovalchuk et al. 2005). En effet, les alcools et les acides induisent des variations différentes de la densité de la phase aqueuse, entraînant une diminution du temps d'induction pour les composés de plus faible densité. Dans ce cas, les gradients se formeraient plus rapidement pour le produit le plus léger.

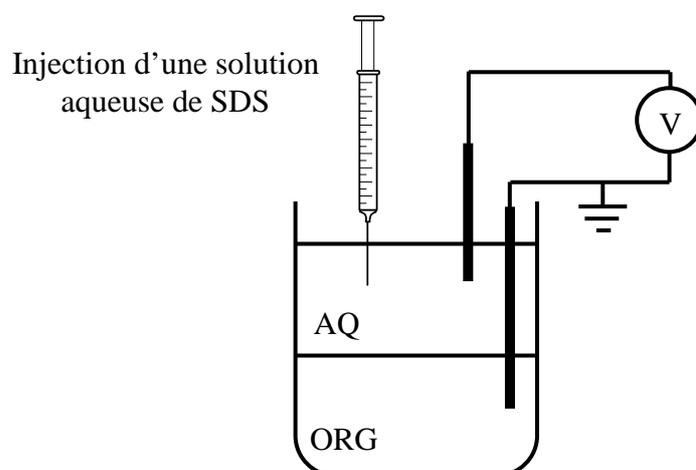
Toutes ces observations ont permis d'effectuer une modélisation numérique prenant en compte les propriétés des tensioactifs ou la géométrie du système utilisé (Kovalchuk et al. 2001a, 2001b, 2003). En accord avec leurs résultats expérimentaux, l'augmentation de la solubilité du tensioactif ou de son activité de surface (constante de Langmuir) ont entraîné une

---

diminution du temps d'induction. Ils ont également simulé les processus de convection/diffusion et d'adsorption du tensioactif et ont obtenu des cartographies de concentration et des champs de vitesse permettant de confirmer leur interprétation.

### III. 1. b. Injection locale d'un tensioactif en milieu biphasique

Dans ce système (Takahashi et al. 2002), un tensioactif anionique, le Dodécylsulfate de Sodium (SDS) est injecté à l'aide d'une seringue, dans la phase aqueuse d'un système biphasique eau / nitrobenzène (Figure 6). Comme précédemment, ce système n'est pas homogène, le tensioactif étant injecté localement.



**Figure 6 :** Schéma du montage expérimental (Takahashi et al. 2002), mesure du potentiel électrique (électrodes de références AgCl / Ag / Cl<sup>-</sup>).

L'instabilité se manifeste cette fois à l'interface eau/huile. Des mesures du potentiel électrique entre les deux phases ainsi que des mesures de Diffusion Laser Quasi Elastique (QELS) ont été réalisées. Dans le cas où une injection est effectuée, une seule oscillation a été observée. La forme de l'oscillation est similaire à celle décrite précédemment par Kovalchuk et al., elle présente une chute rapide suivie d'une remontée relaxante plus lente. Les mesures de QELS étant proportionnelles à la tension superficielle (Zhang et al. 1997), la chute est également attribuée à une adsorption rapide de tensioactif sur l'interface et la partie relaxante à une désorption.

Des travaux complémentaires (Ikezoe et al. 2004), ont montré par la suite, des oscillations périodiques de la tension interfaciale et du potentiel électrique accompagnés de mouvements

---

de convection grâce à une injection continue de faible débit. Dans le cas où une injection de haut débit est effectuée, aucun phénomène périodique n'a eu lieu après la première oscillation.

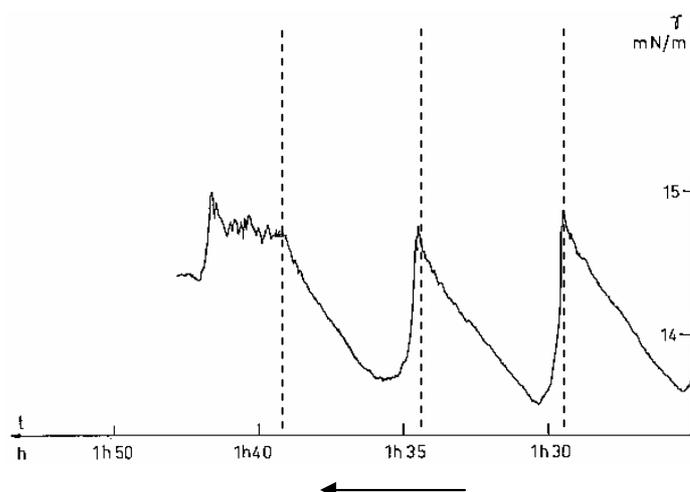
### **III. 2. Mise en contact de deux solutions initialement homogènes.**

#### **III. 2. a. Le système réactif alkyltriméthylammonium / acide picrique**

Ce système est celui qui depuis sa découverte a donné lieu de loin aux plus grand nombre d'études. Il a été découvert par Dupeyat et al (1977 ; 1978). Ces auteurs, comme nous l'avons indiqué précédemment ont tout d'abord mis en évidence l'instabilité pour le système bromure d'octadécyltriméthylammonium (ODTAB)/ diiode - iodure de potassium. A cause de la complexité du mécanisme mis en jeu par la présence d'espèces iodées, ces auteurs ont étudié un autre système en remplaçant le couple iodure de potassium / diiode par de l'acide picrique (HPi).

Dans cette expérience, l'acide picrique, qui est un composé plutôt hydrophile est dissous dans le nitrobenzène alors que le tensioactif, le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTACl), est dissous dans la phase aqueuse (Nakache et al. 1982a ; 1982b ; 1983). La réaction impliquée est la formation de la paire d'ions CTAPi à partir du cation CTA<sup>(+)</sup> et de l'ion picrate. Dans ces conditions, l'instabilité se traduit également par une déformation de l'interface mais qui n'apparaît cette fois que de façon périodique.

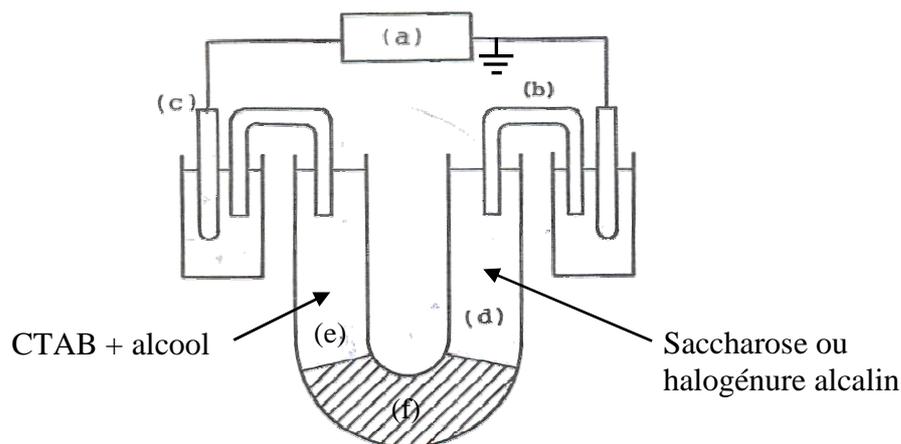
Pendant les mouvements, des enregistrements de la tension interfaciale entre les deux phases ont été effectués et ont montré les oscillations représentées sur la Figure 7.



**Figure 7 :** Oscillations de la tension superficielle pour le système CTAB / acide picrique dans la géométrie du bécher ;  $[CTAB] = 4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans la phase aqueuse,  $[PiH] = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le nitrobenzène. Noter l'échelle de temps de droite à gauche.

Les auteurs ont fait la distinction entre deux régimes : un régime convectif rapide correspondant à la chute brutale de la tension interfaciale et un régime diffusif plus lent correspondant à la phase lente de l'oscillation. Durant la phase rapide, les mouvements de convection sont clairement visibles à l'œil nu. Ils entraînent une grande quantité de tensioactif de la solution aqueuse vers l'interface ce qui induirait alors la chute brutale de la tension interfaciale. Les auteurs attribuent la phase rapide des oscillations à une forte adsorption de tensioactif sur l'interface (Dupeyrat et al. 1979). La phase lente, lorsque la tension superficielle remonte, correspondrait à la période pendant laquelle les conditions d'apparition de l'instabilité sont restaurées.

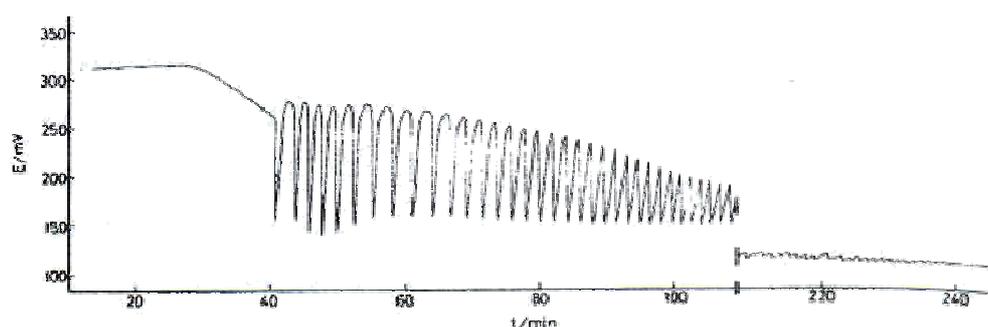
Quelques années plus tard, d'autres travaux ont été effectués sur ce système par des chercheurs japonais (Yoshikawa et al. 1983a). Ceux-ci n'ont pas utilisé le réacteur cylindrique mais un tube en forme de U de 12 mm de diamètre dans lequel une phase organique est surmontée par deux phases aqueuses différentes (Figure 8).



**Figure 8 :** Réacteur en forme de tube en U : a) voltmètre ; b) ponts électrolytiques ; c) électrodes de références ; d) 1<sup>ère</sup> phase aqueuse ; e) 2<sup>ème</sup> phase aqueuse, f) phase organique (nitrobenzène). (Yoshikawa et al. 1983a)

L'acide picrique est toujours dissous dans la phase organique. Le tensioactif ionique utilisé (Bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB) est le même à l'exception du contre-ions (bromure). Un alcool aliphatique est également présent dans cette phase aqueuse. Dans ce nouveau réacteur, une deuxième phase aqueuse est donc présente dans laquelle est dissous un sel d'halogénure alcalin ou bien du saccharose (Yoshikawa et al. 1984).

Dans leurs expériences, ils n'ont mesuré que le potentiel électrique entre les deux phases aqueuses, et ont pu observer des oscillations plus régulières sur une durée plus longue que lorsque le réacteur utilisé est un bécher (Figure 9).



**Figure 9 :** Oscillations du potentiel électrique obtenues par Yoshikawa et al (1983a) dans le tube en U avec le système CTAB / Acide Picrique.  $[CTAB] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et 5 % (v/v) d'éthanol dans la 1<sup>ère</sup> phase aqueuse,  $[PiH] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans le nitrobenzène,  $[KCl] = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$  dans la 2<sup>e</sup> phase aqueuse.

Dans ces conditions expérimentales, aucun mouvement n'a été détecté pendant les oscillations et celles-ci n'apparaissent qu'en présence d'alcool en solution. Yoshikawa et al (1983b), se

---

basant uniquement sur les mesures du potentiel électrique, ont alors proposé une nouvelle interprétation des oscillations, totalement différente de la précédente.

La phase rapide, correspondrait à une « désorption coopérative » de paires d'ions CTAPi adsorbés sur l'interface vers la phase organique entraînant la formation de micelles inverses. Cette désorption interviendrait lorsqu'une concentration critique des espèces adsorbées serait atteinte à l'interface.

La phase lente correspondrait alors à un apport de tensioactif (CTAB) sur l'interface provenant de la phase aqueuse. La présence d'acide picrique près de l'interface entraînerait la formation de paires d'ions CTAPi également adsorbées à l'interface.

En ne se basant que sur les mesures de potentiel, l'interprétation de Yoshikawa ne fait plus intervenir l'instabilité de Marangoni. Elle implique une « désorption coopérative » des paires d'ions adsorbées sur l'interface et la formation de micelles inverses dans la phase organique.

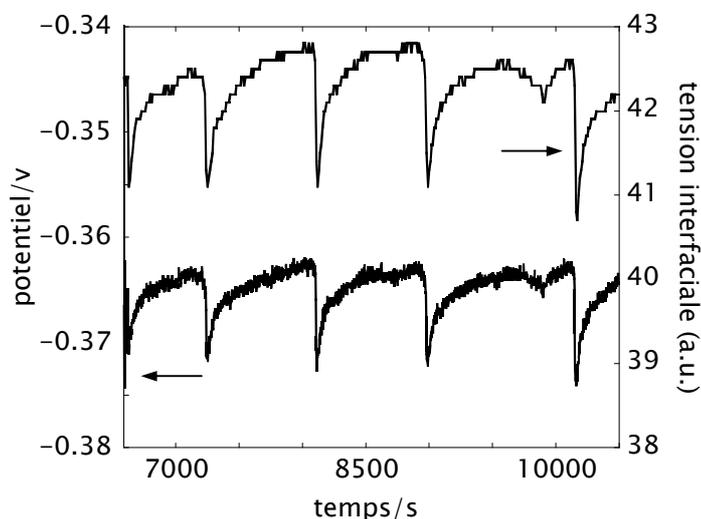
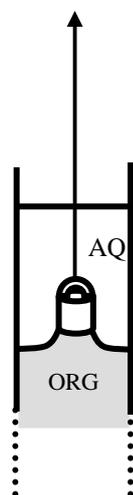
Beaucoup de travaux ont ensuite été effectués en vue de confirmer et de compléter l'une ou l'autre des deux interprétations. Des études ont été réalisées en couplant la technique de Diffusion Laser Quasi Elastique (QELS) aux mesures du potentiel électrique (Takahashi et al. 1998). En s'appuyant sur leurs observations, les auteurs proposent une interprétation légèrement différente de celle de Yoshikawa. Deux phénomènes se succèderaient pendant la phase rapide : une adsorption rapide de tensioactif provenant de la déstructuration des micelles présentes dans la phase aqueuse (adsorption sur l'interface) suivie d'une « désorption brutale » des paires d'ions CTAPi dans la phase organique conduisant à la formation de micelles inverses.

D'autres auteurs ont travaillé par la suite sur ce même système (Sutou et al. 1997 ; Yoshihisa et al. 1998), ils ont fait varier en particulier la géométrie, la taille et le matériau du réacteur (téflon). Leur interprétation du phénomène reprend les hypothèses de Yoshikawa sans apporter d'éléments nouveaux prouvant la « formation coopérative » de micelles inverses en phase organique.

Dans notre groupe de recherche (Pimienta et al. 2004) les travaux concernant ce système ont été effectués dans la géométrie du tube en U en utilisant le dichlorométhane comme phase organique. La mesure du potentiel électrique a été effectuée entre les deux phases aqueuses. Ces mesures ont été couplées à des mesures de la tension interfaciale effectuées à l'interface

en contact avec la solution de tensioactifs avec un petit cylindre en verre adapté à la taille de l'interface. Les mesures ont montré des signaux du potentiel électrique et de la tension superficielle parfaitement corrélés et sans décalage de phase (Figure 10).

### Tension interfaciale



**Figure 10 :** Mesures simultanées de la tension superficielle et du potentiel électrique dans le tube en U (géométrie eau/huile/eau) : (a) entre 6500 et 10500 s. courbe du bas : potentiel électrique (axe de gauche). Courbe du haut: tension superficielle en unité arbitraire (axe de droite).

En accord avec l'interprétation de Nakache et al. (1982a ; 1982b ; 1983 ; 1984), la chute du potentiel correspond à un abaissement brutal de la tension superficielle et donc à une adsorption de tensioactif sur l'interface. Le potentiel électrique et la tension interfaciale traduisent le même phénomène. La chute rapide de la tension interfaciale et du potentiel électrique sont parfaitement corrélées et sont reliées à une adsorption rapide de tensioactifs sur l'interface. Cette interprétation, met en défaut l'interprétation de Yoshikawa et al (1983b) qui repose sur une désorption brutale des tensioactifs accumulés à l'interface pendant la phase de diffusion. Bien que dans la géométrie du tube en U aucun mouvement n'ait pu être détecté à l'interface, la corrélation entre les deux signaux serait en accord avec l'hypothèse d'une instabilité hydrodynamique donnant lieu à des mouvements de très faible amplitude.

### III. 2. b. Systèmes similaires

Des nouveaux systèmes faisant intervenir des espèces chimiques différentes mais ayant des propriétés similaires, ont été rapportés dans la littérature.

---

Shioi et al (2000 ; 2002) ont étudié un système constitué d'une solution aqueuse de chlorure de calcium surmontée d'une phase organique contenant le tensioactif di(2ethyl-hexyl)phosphorique (DEHPA). Ces auteurs ont mesuré des oscillations de tension interfaciale similaires à celles décrites pour les systèmes précédents. Ces auteurs attribuent l'abaissement de la tension interfaciale à un processus de désorption en se basant sur la forme très particulière de l'isotherme d'adsorption de leur tensioactif à l'interface eau/air. En effet, aux fortes concentrations, l'isotherme d'adsorption montre une augmentation de la tension interfaciale (et non pas une diminution) lorsque la concentration de tensioactif augmente. Les auteurs concluent qu'à forte concentration, le tensioactif peut induire une augmentation de la tension interfaciale ce qui les conduit à attribuer la chute de tension interfaciale observée pendant la phase rapide des oscillations à une désorption coopérative des tensioactifs.

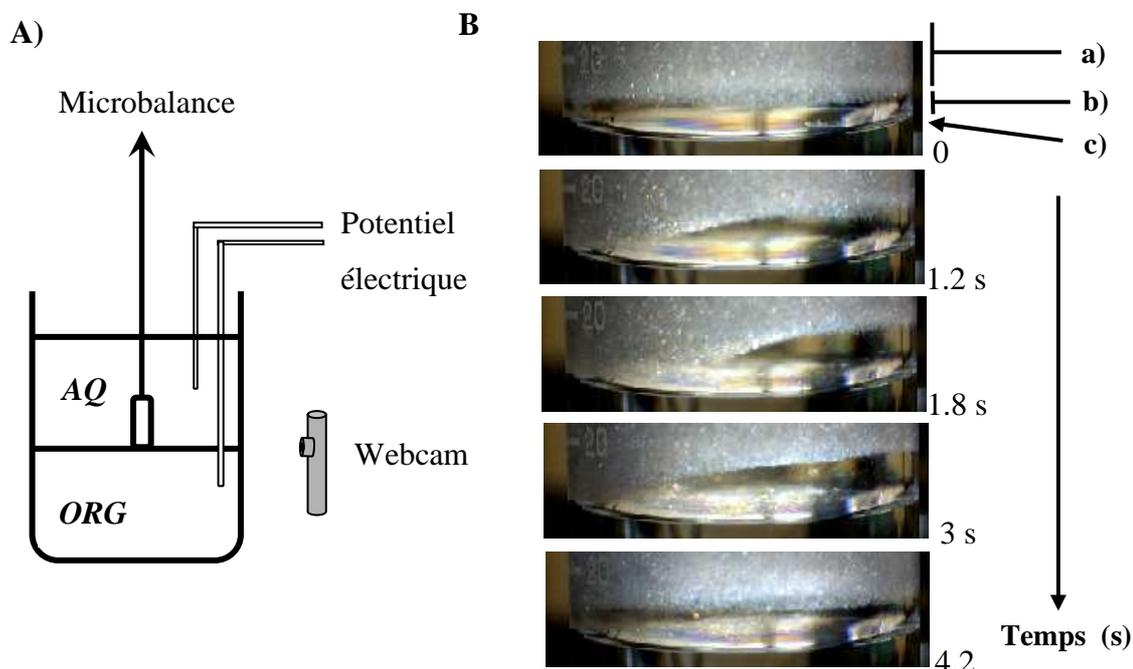
### III. 2. c. Systèmes non réactifs

Bekki et al (1990) ont décrit le seul exemple dans la littérature pour lequel le transfert d'un sel alkyltriméthylammonium à longue chaîne a donné lieu à une instabilité. Ces auteurs ont observé un mouvement périodique d'une goutte nitroéthane située sur la surface d'une solution aqueuse de bromure de dodecyltriméthylammonium (DTAB). Les auteurs ont souligné le fait que l'instabilité a été observée lorsque le DTAB diffuse de la phase aqueuse vers la phase organique et pour des concentrations initiales de DTAB inférieures ou à proximité de la concentration micellaire critique (CMC). Selon ces auteurs, pour des concentrations plus élevées, les monocouches condensées adsorbées à l'interface empêchent la formation des gradients de tension interfaciale.

Dans les systèmes où les deux couches de liquides sont entièrement superposées et mettent en jeu du CTAB (tube en U ou bécher), des oscillations n'avaient jamais été observées en l'absence d'un second réactif (acide picrique) dissous dans la phase organique.

C'est en 2005, que des travaux effectués dans notre équipe (Lavabre et al. 2005) nous ont permis, pour le système simplifié n'impliquant que le transfert du CTAB seul, d'observer des oscillations similaires à celles obtenues en système réactif. Le réacteur utilisé est un réacteur cylindrique (Figure 11) dans lequel le CTAB est initialement dissous dans la phase aqueuse placée au contact d'une phase organique ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Dans ces conditions expérimentales aucune déformation de l'interface n'est observée (tout comme dans le tube en U) mais nous avons pu visualiser l'apparition périodique des flux convectifs en mettant à profit une propriété particulière du CTAB qui est la valeur relativement élevée de la température au point de Krafft. En dessous de ce point, la solubilité du tensioactif est limitée. Les monomères

en solution sont en équilibre avec des particules cristallines hydratées. Des mesures ont donc été effectuées à basse température (18 °C) et la présence de cristaux a permis de mettre en évidence les mouvements induits dans le fluide à proximité de l'interface.



**Figure 11 :** A) système expérimental. B) Images enregistrées au cours de la phase convective  $[CTAB]_0 = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ . a) phase aqueuse contenant des cristaux de CTAB ; b) front diffusif de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans l'eau ; c) interface eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Lorsque les deux phases sont mises en contact, les cristaux sont distribués de façon homogène dans la phase aqueuse. Pendant la phase d'induction, une zone limpide, attribué au front de solubilisation du dichlorométhane dans l'eau, apparaît près de l'interface (figure 11). Lorsque l'instabilité démarre, on observe tout d'abord le déplacement de petites bulles de gaz, piégées à l'interface, du centre vers le bord du becher. Simultanément des mouvements des cristaux se déplaçant dans la direction opposée apparaissent juste au dessus de la zone limpide. Le mouvement semble alors accélérer et s'amplifier jusqu'à ce qu'un effondrement soudain de la zone limpide ait lieu au voisinage de la paroi du becher.

Le signal de tension interfaciale, enregistré dans ces conditions, est similaire à celui obtenu pour le système réactif (CTAB / acide picrique) dans le tube en U (Pimenta et al. 2004). L'abaissement de la tension interfaciale démarre avec les tout premiers mouvements détectés, l'amplification des flux se traduit, par la suite, par la chute soudaine du signal. La vitesse maximum est observée lorsque la tension interfaciale atteint sa valeur minimum. La tension interfaciale croit ensuite lentement. La désorption du tensioactif commence, alors que

---

quelques mouvements résiduels sont encore observables dans la phase aqueuse. Finalement le système retourne à un régime plus calme, aucun mouvement n'est observé jusqu'à l'oscillation suivante. La phase de mouvement correspond à la chute de tension superficielle, et donc, à un apport rapide de tensioactif à l'interface.

Récemment, Kovalchuk et al (2008) ont mis en évidence le même type d'instabilité lors du transfert de tensioactifs non-ioniques, le polyéthylène glycol mono-octyl éther ( $C_8EO_4$  ou  $C_8EO_5$ ) à travers l'interface eau/heptane. Dans ces conditions expérimentales, aucun mouvement n'a été détecté. Les mesures de tension interfaciale ont montré des oscillations similaires à celles obtenues lors du transfert de CTAB.

Nous avons eu la chance de collaborer à ces travaux (Tadmouri et al. 2010). Notre contribution a consisté en la détermination du domaine d'apparition de l'instabilité pour chacun des tensioactifs. Nous avons également déterminé les propriétés physico-chimiques (partage, adsorption, agrégation) utiles à la simulation numérique. La modélisation numérique effectuée par Nina Kovalchuk, prenant en compte les propriétés des tensioactifs a permis de mettre en évidence l'effet de ces paramètres physico-chimiques sur le domaine d'apparition de l'instabilité. Les oscillations sont favorisées par un coefficient de partage proche de 1. L'activité de surface est également déterminante et l'effet des paramètres d'adsorption (constante d'équilibre et concentration de surface) a été testé. Une augmentation de ces deux paramètres entraîne un ralentissement du développement de l'instabilité et résulte en un régime non-oscillatoire.

#### **IV. Conclusion**

L'instabilité de Marangoni est donc finalement un phénomène relativement courant observé dans des situations multiples impliquant tous les types de tensioactifs (cationiques, anioniques et non ioniques) dans des systèmes réactifs ou non et des situations expérimentales très diverses (2D en cellule de Hele-Shaw, 3D en tube en U ou en réacteur cylindrique). La compréhension de l'origine de ce phénomène et sa prise en compte est donc indispensable pour la mise en œuvre de procédés industriels ou la compréhension de phénomènes naturels. La plupart des études expérimentales publiées ont eu cependant pour objectif de caractériser la nature des structures convectives en fonction de contraintes expérimentales et d'en évaluer l'effet sur la vitesse de transfert. Peu de recherches ont, en revanche, porté sur la connaissance précise des processus chimiques à l'origine de l'instabilité. Cette méconnaissance des

---

propriétés chimiques est à l'origine de la difficulté à rapprocher études théoriques et expérimentales. Notre objectif est d'apporter une compréhension approfondie des propriétés chimiques induisant l'apparition de ces flux convectifs. Nous avons pour cela développé une méthodologie originale afin de déterminer les propriétés importantes de ces systèmes : partage, adsorption, agrégation et cinétique de réaction.

---

## Bibliographie du chapitre 1

**Bekki, S.; Vignes-Adler, M.; Nakache, E.; Adler, P. M.** "Solutal Marangoni Effect I. Pure Interfacial Transfer." *J. Colloid and Interface Sci.* **1990**, *140*, 492.

**Dupeyrat, M.; Nakache, E.** *Sur l'Origine d'Instabilités Chimiques et Hydrodynamiques à l'Interface Huile/Eau; Synergetics Far From equilibrium*; Ed Springer-Verlag. 1979, pp 156.

**Dupeyrat, M.; Nakache, E.** *Hydrodynamical Instabilities of some Interfaces as Biological Membrane Models : Correlation with Electrical Interfacial Phenomena; Electrical Phenomena at the Biological Membrane Level*; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1977, pp 377.

**Dupeyrat, M.; Nakache, E.** "205 - Direct Conversion of Chemical Energy Into Mechanical Energy at an Oil Water Interface." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1978**, *5*, 134.

**Ikezoe, Y.; Ishizaki, S.; Takahashi, T.; Yui, H.; Fujinami, M.; Sawada, T.** "Hydrodynamically Induced Chemical Oscillation at a Water/Nitrobenzene Interface." *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 298.

**Kovalchuk, V. I.; Kamusewitz, H.; Vollhardt, D.; Kovalchuk, N. M.** "Auto-Oscillation of Surface Tension." *Phys. Rev. E.* **1999**, *60*, 2029.

**Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D.** "Autooscillations of Surface Tension in Water-Alcohol Systems." *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 7987.

**Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D.** "Comparaison of Surface Tension Auto-Oscillations in Fatty Acid Water and Aliphatic Alcohol-Water Systems." *Mater. Sci. Eng. C.* **2002**, *22*, 147.

**Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D.** "Effect of Buoyancy on Appearance and Characteristics of Surface Tension Repeated Auto-oscillations." *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 15037.

**Kovalchuk, N. M.; Kovalchuk, V. I.; Vollhardt, D.** "Numerical Study of the Marangoni Instability Resulting in Surface Tension Auto-Oscillations: General Regularities of the System Evolution." *Phys. Rev. E.* **2001a**, *63*, 031604.

**Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D.** "Influence of the System Geometry on the Characteristics of the Surface Tension Auto-oscillations: A Numerical Study." *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 8439.

**Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D.** "A Numerical Study of Surface Tension Auto-Oscillations. Effect of Surfactant Properties." *J. Phys. Chem. B.* **2001b**, *105*, 4709.

**Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D.** " Oscillation of interfacial tension produced by transfer of nonionic surfactant through liquid/liquid." *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 9016.

**Kai, S.; Muller, S. C.; Mori, T.; Miki, M.** "Chemically driven nonlinear waves and oscillations at an oil-water interface." *Physica D.* **1991**, *50*, 412.

---

**Lavabre, D.; Pradines, V.; Micheau, J.-C.; Pimienta, V.** "Periodic Marangoni Instability in Surfactant (CTAB) Liquid/Liquid Mass Transfer." *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 7582.

**Magome, N.; Yoshikawa, K.** "Nonlinear Oscillation and Ameba-like Motion in an Oil/Water System." *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19102.

**Maroudas, N. G.; Sawistowski, H.** "Simultaneous Transfer of Two Solutes across Liquid-Liquid Interfaces." *Chem. Eng. Sci.* **1964**, *19*, 919.

**Martin, J.; Rakotomalala, N.; Salin, D.; Bäöckmann, M.** "Buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a Hele-Shaw cell." *Phys. Rev. E*, **2002**, *65*, 051605.

**Nakache, E.; Dupeyrat, M.** "Chemical Reactions and Oscillating Potential Difference Variations at an Oil-Water Interface." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1982a**, *9*, 583.

**Nakache, E.; Dupeyrat, M.; Vignes-Adler, M.** "Experimental and Theoretical Study of an Interfacial Instability at some Oil-Water Interfaces involving a Surface-Active Agent I. Physicochemical Description and Outlines for a Theoretical Approach." *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *94*, 187.

**Nakache, E.; Dupeyrat, M. ; Vignes-Adler, M.** "The Contribution of Chemistry to New Marangoni Mass-Transfer Instabilities at the Oil/Water Interface." *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1984**, *77*, 189.

**Nakache, E.; Dupeyrat, M.** "Instabilités Interfaciales Liées à des Réactions Chimiques : un Mécanisme Réactionnel Fondé sur une Etude Expérimentale." *J. Chim. Phys.* **1982b**, *79*, 563.

**Orell, A.; Westwater, J. W.** "Spontaneous Interfacial Cellular Convection Accompanying Mass Transfer : Ethylène Glycol - Acide Acétique- Acétate d'éthyle." *A. I. C. h. E. J.* **1962**, *8*, 350.

**Orell, A.; Westwater, J. W.** "Natural Convection Cells accompanying Liquid-Liquid Extraction." *Chem. Eng. Sci.* **1961**, *16*, 127.

**Pimienta, V.; Lavabre, D.; Buhse, T.; Micheau, J.-C.** "Correlation between Electric Potential and Interfacial Tension Oscillations in a Water-Oil-Water System." *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 7331.

**Pertler, M.; Haberl, M.; Rommel, W.; Blass E.** "Mass transfer across liquid-phase boundaries." *Chemical Engineering and Processing.* **1995**, *34*, 269.

**Sherwood, T. K.; Wei, J. C.** "Interfacial Phenomena in Liquid Extraction." *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 1030.

**Shiochi, K.; Muller, S. C.; Mori, T.; Miki, M.** "Chemically Driven Nonlinear Waves and Oscillations at an Oil-Water Interface." *Physica D.* **1991**, *50*, 412.

---

**Sutou, S.; Yoshihisa, H.; Miyamura, K.; Gohshi, Y.** "Correlation between Oscillation Modes and Penetration Rate of Protons in the Three-Phase-Liquid-Membrane Oscillation System." *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *187*, 544.

**Shioi, A.; Kumagai, H.; Sugiura, Y.; Kitayama, Y.** "Oscillation of Interfacial Tension and Spontaneous Interfacial Flow at a Water/Oil Interface Composed of Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid." *Langmuir.* **2002**, *18*, 5516.

**Shioi, A.; Sugiura, Y.; Nagaoka, R.** "Oscillation of Interfacial Tension at a Liquid/Liquid Interface Composed of Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid and Calcium Chloride." *Langmuir.* **2000**, *16*, 8383.

**Shi, Y.; Eckert, K.** "Acceleration of reaction fronts by hydrodynamic instabilities in immiscible systems." *Chemical Engineering Science.* **2006**, *61*, 5523.

**Takahashi, S.; Tsuyumoto, I.; Kitamori, T.; Sawada, T.** "Monitoring of Molecular Behavior of a Chemical Oscillation System at a Liquid/Liquid Interface using a Time-Resolved Quasi-Elastic Laser Scattering Method." *Electrochim. Acta.* **1998**, *44*, 165.

**Takahashi, T.; Yui, H.; Sawada, T.** "Direct Observation of Dynamic Molecular Behaviour at a Water/Nitrobenzene Interface in a Chemical Oscillation System." *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 2314.

**Tadmouri, R.; Kovalchuk, N. M.; Pimienta, V.; Vollhardt, D.; Micheau, J.-C.** "Transfer of oxyethylated alcohols through water/heptane interface: Transition from non-oscillatory to oscillatory behaviour." *Colloids Surf. A.* **2010**, *354*, 134.

**Ward, A. F. H.; Brooks, L. H.** "Diffusion Across Interfaces." *Trans. Farad. Soc.* **1952**, *48*, 1124.

**Yoshikawa, K.; Magome, N.** "Chemomechanical Transduction in an Oil-Water System. Regulation of the Macroscopic Mechanical Motion." *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1993**, *66*, 3352.

**Yoshikawa, K.; Matsubara, Y.** "Spontaneous Oscillation of Electrical Potential across Organic Liquid Membranes." *Biophys. Chem.* **1983a**, *17*, 183.

**Yoshikawa, K.; Matsubara, Y.** "Chemoreception by an Excitable Liquid Membrane : Characteristic Effects of Alcohols on the Frequency of Electrical Oscillation." *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4423.

**Yoshikawa, K.; Matsubara, Y.** "Spontaneous Oscillation of pH and Electrical Potential in an Oil-Water System." *J. Am. Chem. Soc.* **1983b**, *105*, 5967.

**Yoshihisa, H.; Sutou, S.; Miyamura, K.; Gohshi, Y.** "Effect of the Boundary of the Interface on the Oscillation Mode in the Three-Phases Liquid Membrane System." *Anal. Sci.* **1998**, *14*, 133.

**Zhang, Z. H.; Tsuyumoto, I.; Takahashi, S.; Kitamori, T.; Sawada, T.** "Monitoring of Molecular Collective Behavior at a Liquid/Liquid Interface by a Time-Resolved Quasi-Elastic Laser Scattering Method." *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 4163.

---

## *Chapitre 2*

# *Propriétés d'équilibre et de transfert de tensioactifs en système biphasique*



---

Eau, huile et tensioactifs sont associés dans de nombreuses applications comme la récupération assistée du pétrole, l'industrie alimentaire, l'extraction, les processus de purification ou de synthèse. L'intérêt de ces mélanges résulte de leurs propriétés d'adsorption, de partage et d'agrégation. Ce dernier aspect étant de loin celui qui a été le plus largement étudié (Schwuger et al. 1995). Concernant les propriétés d'adsorption, la plupart des données expérimentales disponibles sont consacrées à l'interface eau/air alors qu'un nombre limité des recherches ont été consacrées à l'interface eau/huile. Dans ces études, une hypothèse simplificatrice est généralement appliquée : le tensioactif est considéré être uniquement soluble dans l'une des deux phases. Les solvants organiques choisis sont des alcanes non polaires à longue chaîne. Lorsque les tensioactifs sont ioniques, ils sont considérés comme étant soluble uniquement dans la phase aqueuse (Gillap et al. 1968 ; Oh et al. 1993 ; Medrzycka et al. 2000 ; Volkova-Gugeshashvili et al. 2006 ; Ivanov et al. 2006), alors que les tensioactifs non ioniques sont supposés n'être présents que dans la phase organique (Peltonen et al. 2001 ; Abécassis et al. 2003 ; Di Lorenzo et al. 2001). De cette façon, les auteurs éliminent la contribution du partage qui est pourtant un processus essentiel dans plusieurs applications comme l'extraction ou la catalyse par transfert de phase. Les exemples de détermination des paramètres d'adsorption obtenus à l'interface eau/huile (et comparables à ceux obtenus à l'interface eau/air) en tenant compte du partage sont extrêmement rares, les seuls exemples concernent des tensioactifs non ioniques (Ferrari et al. 1998).

Dans ce chapitre, notre objectif est de déterminer les propriétés de partage, d'adsorption à l'interface eau/huile et d'agrégation pour des composés tensioactifs. La méthodologie proposée est appliquée à deux tensioactifs : un tensioactif non ionique le Polyoxyéthylène (23) lauryl ether (Brij35) et un tensioactif cationique bien connu le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB). Une première partie concerne les propriétés d'équilibre de ces composés. La deuxième partie est consacrée à l'étude cinétique du transfert dans les deux directions de la phase aqueuse vers la phase organique, puis en sens inverse. Nous allons montrer que la dynamique du transport dépend de cette direction et également des propriétés d'agréations mises en évidence dans la première partie.

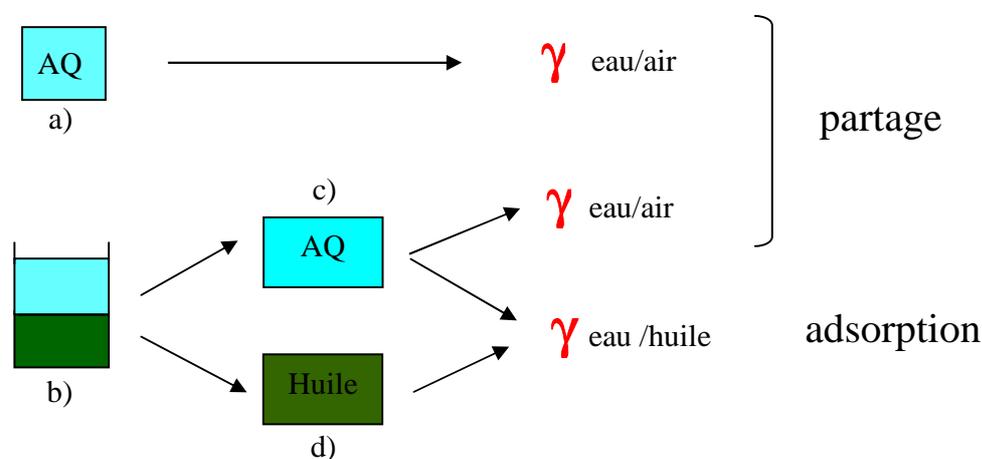
---

## Partie A :

### Partage de tensioactifs en système biphasique eau/huile.

#### I. Méthodologie

Concernant la détermination du coefficient de partage, la méthode proposée ici est basée sur une étude effectuée par Ravera et al (1997) pour la détermination du partage de composés non ioniques. Nous l'avons étendue à l'étude des composés ioniques pour lesquels le partage est couplé à un processus de dissociation en phase aqueuse. La technique utilisée dans tous les cas pour le dosage des tensioactifs est la mesure de tension interfaciale. La série de mesure proposée permet de déterminer l'isotherme d'adsorption à l'interface eau/air, la CMC, le coefficient de partage et l'isotherme d'adsorption à l'interface eau/huile. Elle nous a de plus permis de mettre en évidence dans certains cas, une forte variation de la concentration d'agrégation critique (CAC) en présence de solvant organique lié à la formation d'agrégats mixtes solvant/tensioactifs en phase aqueuse. Les étapes de mesures sont schématisées ci-dessous :



**Schéma 1 :** Schéma de la méthode de détermination du partage et de l'adsorption à l'interface eau/huile. a) tensioactif dans l'eau ; b) partage du tensioactif dans un système eau/huile ; c) phase aqueuse séparée après partage ; d) phase huile séparée après partage.

Dans un premier temps, des mesures de tension superficielle sont effectuées par la technique de la goutte pendante sur une série de solutions aqueuses de concentration croissante. Les données obtenues sont modélisées, l'isotherme d'adsorption à l'interface eau/air est ainsi établie. Pour le

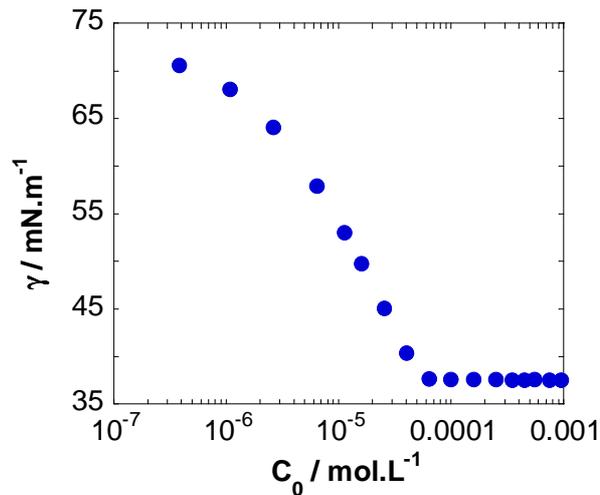
---

tensioactif non ionique, le modèle idéal de Langmuir permet de reproduire les données alors que pour le tensioactif ionique les données ne sont reproduites de façon satisfaisante qu'avec l'utilisation du modèle non idéal de Frumkin. Les isothermes d'adsorption ainsi établies constituent en fait les courbes de calibration qui permettent le dosage de tensioactifs en phase aqueuse. Les solutions aqueuses sont ensuite mises en contact d'un volume égal de phase organique jusqu'à ce que l'équilibre de partage soit atteint. Les phases sont ensuite séparées. Les fractions aqueuses ainsi récupérées ont deux rôles à jouer. Pour le premier, leur dosage par mesure de tension superficielle eau/air permet de déterminer la concentration de tensioactif en phase aqueuse après partage. Ces mêmes fractions sont par la suite utilisées pour les mesures à l'interface eau/huile. Elles jouent le rôle de phase réceptrice lorsque la phase organique est la plus dense (dichlorométhane et chloroforme) ; dans le cas contraire (hexane) des gouttes de phase aqueuse sont formées dans l'huile. La détermination de l'isotherme d'adsorption à l'interface eau/huile par ajustement des données expérimentales ne peut être obtenue qu'en connaissant les propriétés de partage.

## **II. Tensioactif non ionique : Brij35 en système eau/hexane**

### **II. 1. Isotherme d'adsorption à l'interface eau/air : modèle de Langmuir**

Nous avons réalisé des mesures de tension superficielle à l'interface eau/air de solutions aqueuses de Brij35. Les valeurs de tension superficielle  $\gamma$  sont portées dans la Figure 1 en fonction de la concentration initiale de Brij35,  $C_0$ , en phase aqueuse.



**Figure 1 :** Tension superficielle  $\gamma$  à l'interface eau/air en fonction de la concentration  $C_0$  en Brij35.

La courbe montre le caractère tensioactif du Brij35, la tension superficielle varie de 71 à 42 mN.m<sup>-1</sup> jusqu'à ce que la concentration micellaire critique (CMC =  $5,7 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> à 22°C) soit atteinte. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature (Patist et al. 2000).

Afin de déterminer les paramètres d'adsorption du Brij35, nous avons effectué un ajustement de la courbe de pression de surface  $\Pi$  en fonction de  $C_0$  (Figure 2) pour les concentrations inférieures à la CMC. Pour cela, nous avons utilisé le modèle idéal de Langmuir.

D'une part, l'adsorption est définie par la relation de Gibbs (Chattoraj et al. 1984) :

$$\Gamma = - \frac{\partial \gamma}{RT \partial \ln C_0} \quad (1)$$

Elle relie la concentration surfacique  $\Gamma$  à la variation de tension superficielle  $\partial \gamma$  imposée par une variation de la concentration  $C_0$  en espèce tensioactive de la solution. R est la constante des gaz parfaits et T la température.

---

D'autre part, l'isotherme de Langmuir (1917) est déduite de l'équilibre entre la concentration de tensioactif (S) en solution et la concentration de tensioactif ( $S_{\text{adsorbé}}$ ) à l'interface (\* représentant les sites libres sur l'interface).



L'isotherme de Langmuir est définie dans des conditions d'équilibre, lorsque le processus d'adsorption est rapide, et en supposant que la monocouche formée est idéale, c'est-à-dire sans interactions latérales entre les tensioactifs adsorbés. La relation suivante traduit alors l'équilibre (3).

$$K_L C_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma_m - \Gamma} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3)$$

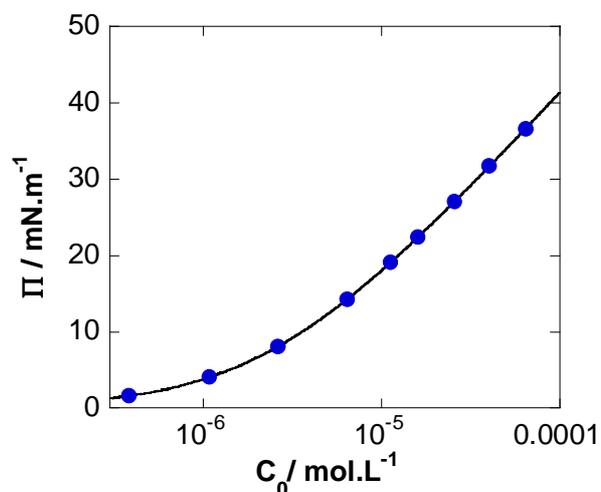
avec  $\theta = \Gamma / \Gamma_m$  et  $\Gamma_m = \Gamma + [*]$ .  $\theta$  représente le taux de recouvrement de l'interface ( $\theta \leq 1$ ) et  $\Gamma_m$  la concentration surfacique maximum de tensioactif adsorbé sur l'interface.

La combinaison et l'intégration des équations (1) et (3) conduit à la relation de Szyszkowski (1908) et permet d'exprimer directement la pression de surface  $\Pi$  en fonction de la concentration de tensioactif en solution ( $C_0$ ) (équation 4).

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma = R T \Gamma_m \cdot \ln (1 + K_L C_0) \quad (4)$$

En toute rigueur, la relation (4) s'applique aux tensioactifs non ioniques. Des études ont cependant montré que cette expression peut être utilisée pour des tensioactifs ioniques en la multipliant par un facteur 2 pour prendre en compte l'adsorption du contre ion (équation 5) (Chang et al. 1995 ; Ravera et al. 2000 ; Prosser et al. 2001).

$$\Pi = 2 R T \Gamma_m \cdot \ln (1 + K_L C_0) \quad (5)$$



**Figure 2 :** ajustement de la courbe de pression de surface du Brij35,  $\Pi = f(C_0)$ . ●●● : points expérimentaux ; — : modèle de Langmuir.

Les paramètres d'adsorption ( $K_F$ ,  $\Gamma_m$ ) obtenus sont reportés dans le Tableau 1. A partir de la concentration maximale de tensioactifs adsorbés sur l'interface  $\Gamma_m$ , nous avons calculé l'aire minimum par molécule adsorbée ( $A_{\min} = 1/\Gamma_m N$  où  $N$  est le nombre d'Avogadro).

**Tableau 1 :** Paramètres d'adsorption du Brij35 à l'interface eau/air obtenus par le modèle de Langmuir.

	$K_L / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Gamma_m / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$A_{\min} / \text{Å}^2$
Brij35	$4,1 \times 10^2$	$4,6 \times 10^{-6}$	36

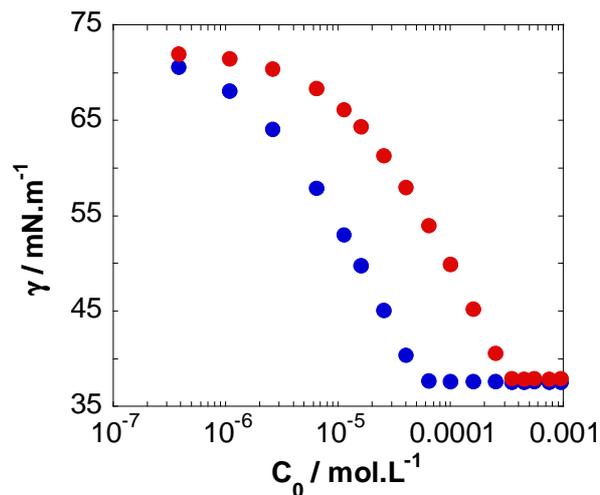
Le modèle d'adsorption va nous permettre maintenant de comparer les isothermes obtenues, à l'interface eau/air avant et après partage.

## II. 2. Partage d'un tensioactif non ionique

### II. 2. a. Dosage par mesures de tension superficielle

Les différentes solutions aqueuses de Brij35 utilisées précédemment sont mises au contact d'un volume égal d'hexane. Lorsque l'équilibre est atteint, les deux phases sont séparées. Avant

de procéder aux mesures de tension superficielle des échantillons aqueux obtenus après partage, il est important de procéder à un bullage de ces fractions afin de chasser le solvant organique dont la présence perturbe les mesures. Un bullage de 10 min à l'air permet d'obtenir des mesures parfaitement reproductibles. Afin de comparer les mesures de tension superficielle à l'interface eau/air avant et après partage, nous avons porté sur le même graphe les deux séries de points (Figure 3).



**Figure 3 :** comparaison des courbes de tension superficielle  $\gamma$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  en phase aqueuse. ●●● : avant partage ; ●●● : après partage (bullage 10 min).

La courbe obtenue après partage (●●●) est au-dessus de courbe mesurée avant partage (●●●). Cette augmentation de la tension superficielle s'explique par une diminution de la concentration de Brij35 en phase aqueuse, ce composé ayant été en partie extrait par la phase organique.

Dans un système biphasique, constitué d'eau et d'un solvant organique non miscible, le coefficient de partage  $K_P$  d'un soluté S (cas du Brij35) est défini comme le rapport des concentrations du soluté dans la phase organique et dans la phase aqueuse (Pollard et al.2006), lorsque le système est à l'équilibre :



Avec :  $C_{org}$  = concentration du soluté dans la phase organique.

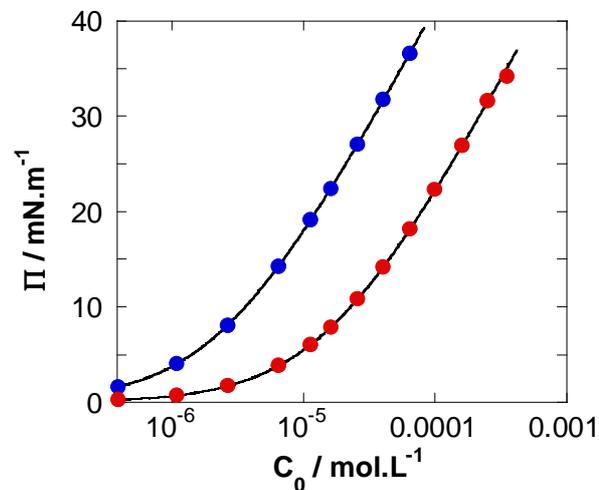
$C_{aq}$  = concentration du soluté dans la phase aqueuse.

La concentration dans la phase aqueuse à l'équilibre de partage, peut être exprimée en fonction de la concentration initiale  $C_0$  :

$$C_{\text{aq}} = \frac{C_0}{1 + K_p} \quad (7)$$

Pour la courbe obtenue après partage (Figure 3), la concentration  $C_0$  portée en abscisse ne correspond plus à la concentration réelle en phase aqueuse, celle-ci vaut en fait  $C_{\text{aq}}$  définie dans l'expression (7). Dans ce cas, la variation de la concentration à l'équilibre dans chacune des phases est linéaire en fonction de la concentration initiale.

La distance entre les deux courbes est constante, ce qui confirme que le partage est proportionnel à la concentration initiale en phase aqueuse  $C_0$ . Pour reproduire la courbe obtenue après partage, nous avons couplé les modèles d'adsorption (équations 4) et de partage (équation 7). Les paramètres d'adsorption ( $K_L$ ,  $\Gamma_m$ ) sont fixés aux valeurs déterminées avant partage (Tableau 1), l'optimisation numérique permet d'obtenir la valeur de  $K_p$  donnant la concentration réelle  $C_{\text{aq}}$  en phase aqueuse à l'équilibre de partage.

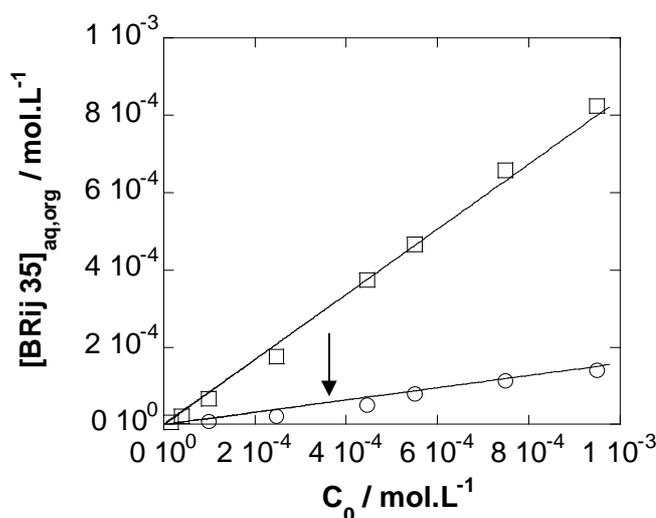


**Figure 4 :** pression de surface  $\Pi$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  en phase aqueuse. ●●● : points expérimentaux avant partage ; ●●● : points expérimentaux après partage ; — : ajustement par le modèle.

Le modèle permet de reproduire la courbe expérimentale, la valeur de la constante de partage obtenue est  $K_p = 5,3$ . Ce résultat montre que le partage du Brij35 est en faveur de la phase organique.

## II. 2. b. Dosage par HPLC couplée à un Détecteur Evaporatif à Diffusion de la Lumière (DEDL)

Afin de valider notre méthode et de confirmer les résultats obtenus, nous avons effectué de nouvelles mesures en utilisant une autre technique de dosage (HPLC couplé à un détecteur Evaporatif à Diffusion de la Lumière (DEDL)). Grâce à ces mesures nous allons, de plus, pouvoir explorer un domaine de concentration initiale  $C_0$  plus étendu, au-delà de la concentration d'apparition des agrégats (CMC). Les résultats sont représentés dans la Figure 5.



**Figure 5:** Concentration du Brij35 à l'équilibre de partage en phase aqueuse (○) et en phase organique (□) en fonction de la concentration initiale en phase aqueuse  $C_0$ . — : simulation en prenant  $K_p = 5,3$ , valeur déterminée par les mesures de tension superficielle. La flèche indique la limite du domaine de concentration exploré par la mesure de tension superficielle (CMC).

Sur le même graphe, nous avons porté les valeurs expérimentales obtenues grâce à cette nouvelle technique, la droite en trait plein correspond au résultat obtenu par modélisation des données de tension superficielle (extrapolée ici au-delà de la CMC). La très bonne concordance des points expérimentaux et de la droite confirme la valeur de  $K_p$  déterminée précédemment, ceci indique que notre méthode basée sur les mesures de tension superficielle donne la constante de partage avec une bonne précision.

Nous avons indiqué par une flèche verticale la limite du domaine de concentration exploré lors des mesures de tension superficielle. Les valeurs obtenues en DEDL montrent qu'il n'y a pas de modification du partage au delà de la CMC, le partage est indépendant de l'état d'agrégation dans

la phase aqueuse et l'équilibre d'agrégation est continuellement déplacé vers la formation des monomères qui sont eux même soumis au partage.

### III. Tensioactif ionique : CTAB en système eau/chloroforme

#### III. 1. Isotherme d'adsorption à l'interface eau/air : modèle de Frumkin

Afin de déterminer les paramètres d'adsorption du CTAB à l'interface eau-air, nous avons effectué un ajustement de la courbe de pression de surface  $\Pi$  en fonction de  $C_0$ . L'ajustement de la courbe de pression de surface avec le modèle de Langmuir ne permet pas de reproduire les données expérimentales de façon satisfaisante. Nous avons alors utilisé le modèle non idéal de Frumkin. En effet, il est nécessaire de prendre en compte les interactions latérales entre les tensioactifs adsorbés pour obtenir un ajustement correct. Le modèle de Frumkin (1925) permet de prendre en compte les interactions latérales, les équations (5) et (3) devenant alors :

Equation d'état :

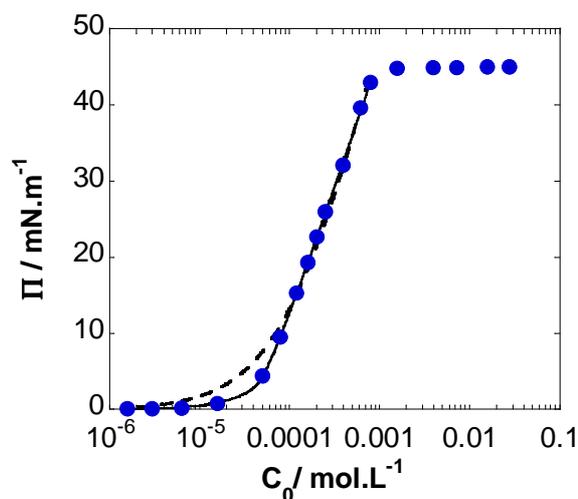
$$\Pi = - \underbrace{2 R T \Gamma_m}_{\text{modèle idéal}} \ln \underbrace{[(1 - \theta) + a\theta^2]}_{\text{Interactions latérales}} \quad (8)$$

Isotherme :

$$K_F C_0 = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad (9)$$

A partir des équations (8) et (9), on ne peut plus exprimer directement la pression de surface en fonction de la concentration de tensioactif en solution comme dans la relation de Szyszkowski. Il s'agit maintenant d'un système d'équations non linéaires et implicites qui ne peut être résolu que numériquement.

Dans le modèle de Frumkin, le paramètre « a » tient compte des interactions entre les tensioactifs adsorbés. Quand il est positif, il traduit des interactions attractives (généralement entre les chaînes carbonées), lorsqu'il est négatif, des interactions répulsives. La constante de Frumkin  $K_F$  garde la même signification que la constante de Langmuir ( $K_L$ ), elle correspond à l'équilibre reliant la concentration de tensioactifs adsorbés sur l'interface et en solution.



**Figure 6 :** ajustement de la courbe de pression de surface du CTAB,  $\Pi = f(C_0)$ . ●●● : points expérimentaux ; — : modèle de Frumkin ; --- ajustement non satisfaisant obtenu par le modèle de Langmuir.

La valeur de concentration micellaire critique (CMC) pour CTAB qui vaut  $8,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  est en accord avec la littérature (Adamczyk et al. 1999). Les paramètres d'adsorption ( $K_F$ ,  $\Gamma_m$  et  $a$ ) obtenus pour le CTAB sont reportés dans le Tableau 2 :

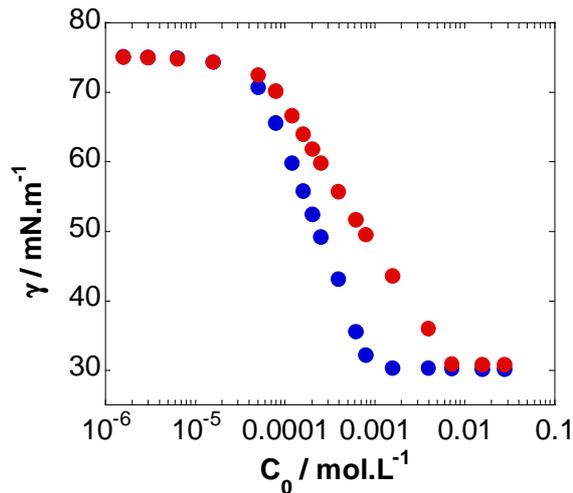
**Tableau 2 :** Paramètres d'adsorption du CTAB à l'interface eau / air obtenues par le modèle de Frumkin.

	$K_F / \text{m}^3.\text{mol}^{-1}$	$\Gamma_m / \text{mol.m}^{-2}$	$a$	$A_{\text{min}} / \text{Å}^2$
CTAB	3,7	$3,1 \times 10^{-6}$	1,8	53

A partir de la concentration maximale de tensioactifs adsorbés à l'interface,  $\Gamma_m$ , nous avons calculé l'aire de la tête polaire des tensioactifs adsorbés qui est en accord avec les résultats donnés dans la littérature (Stubenrauch et al. 2005). Le paramètre de Frumkin positif ( $a = 1,8$ ) indique la présence d'interactions attractives entre les tensioactifs adsorbés à l'interface eau/air.

### III. 2. Partage d'un tensioactif ionique

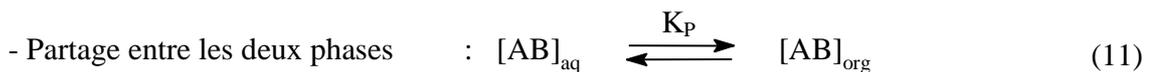
Comme pour le Brij35, les différentes solutions aqueuses de CTAB sont mises au contact d'un volume égal de chloroforme jusqu'à ce que l'équilibre de partage soit atteint. Des mesures de tension superficielle à l'interface eau/air après partage ont été ensuite effectuées. Nous avons porté sur le même graphe les deux séries de points (Figure 7).



**Figure 7 :** comparaison des courbes de tension superficielle  $\gamma$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  en phase aqueuse. ●●● : avant partage ; ●●● : après partage (bullage 10 min).

Dans le cas du CTAB, le partage est couplé à un processus de dissociation dans la phase aqueuse, ce qui conduit à la déformation de l'isotherme. La distance entre les deux courbes augmente avec la concentration initiale, ce qui indique, aux fortes concentrations, une augmentation de la proportion de tensioactifs partagés vers la phase organique.

Les processus d'équilibre peuvent être représentés en deux étapes :



Les constantes d'équilibres sont définies par :

---


$$K_d = [A^+]_{aq} \cdot [B^-]_{aq} / [AB]_{aq} = x_1^2 / y_1 \quad (12)$$

$$K_p = [AB]_{org} / [AB]_{aq} = y_2 / y_1 \quad (13)$$

Où  $x_1 = [A^+]_{aq} = [B^-]_{aq}$  ;  $y_1 = [AB]_{aq}$  ;  $y_2 = [AB]_{org}$

L'équation de bilan matière est la suivante :  $n_t = (x_1 + y_1) V_1 + y_2 V_2$  (14)

où  $n_t$  est le nombre de moles total,  $V_1$  et  $V_2$  les volumes de chaque phase.

Dans le cas où  $V_1 = V_2$ , l'équation (12) peut être exprimée en fonction des concentrations :

$$x_1 + y_1 + y_2 = C_0 \quad (15)$$

Où  $C_0$  représente la concentration initiale (avant partage) de tensioactif en phase aqueuse.

En tenant en compte des équations (12) et (13), l'équation bilan (15) peut être réduite à une équation du second degré avec comme seule variable  $x_1$  :

$$x_1 + x_1^2 \left( \frac{1 + K_p}{K_d} \right) - C_0 = 0 \quad (16)$$

La solution positive de (14) est : 
$$x_1 = K_d \cdot \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot C_0 \cdot \frac{1 + K_p}{K_d}}}{2 \times (1 + K_p)}$$

(17)

Les variables  $y_1$ , et  $y_2$  peuvent être exprimées en fonction de  $x_1$  et de la concentration initiale  $C_0$ .

$$y_1 = \frac{C_0 - x_1}{1 + K_p} \quad (18)$$

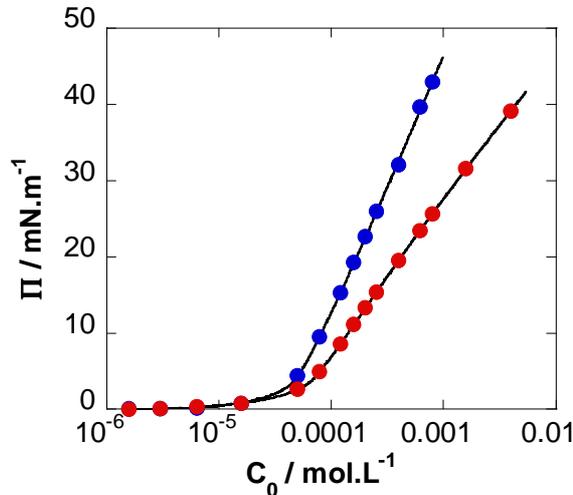
$$y_2 = K_p y_1 = K_p \cdot \frac{C_0 - x_1}{1 + K_p} \quad (19)$$

La détermination de la constante de partage  $K_p$  nécessite la connaissance de la constante de dissociation dans l'eau. Dans le cas du CTAB, qui est considéré comme étant complètement dissocié en phase aqueuse, la concentration  $y_1$  devient négligeable ( $y_1 = 0$ ) et le modèle peut être réduit à :



On ne peut atteindre alors que la constante apparente  $K_{\text{app}} = y_2 / x_1^2 = K_p / K_d$  (21)

Pour reproduire la courbe obtenue après partage, nous avons couplé les modèles d'adsorption (équations 8 et 9) et de partage (équation 17). Les paramètres d'adsorption ( $K_F$ ,  $\Gamma_m$  et  $a$ ) étant fixés (Tableau 2), l'optimisation numérique permet d'obtenir la valeur de  $K_{\text{app}}$  déterminant la concentration réelle  $[\text{CTA}^+]_{\text{aq}}$  en phase aqueuse à l'équilibre de partage. Le modèle permet de reproduire la courbe expérimentale (Figure 8).

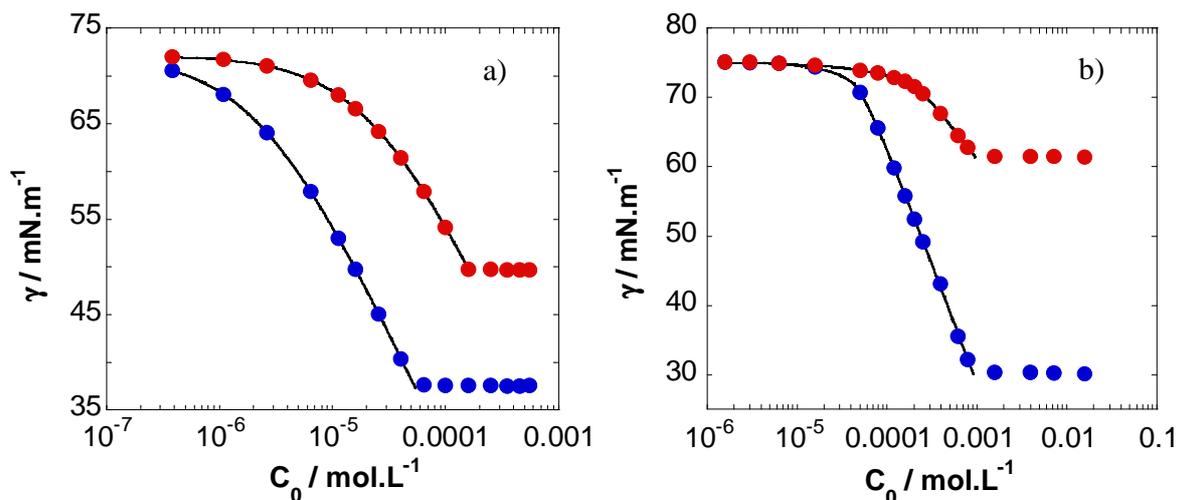


**Figure 8 :** pression de surface  $\Pi$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  en phase aqueuse. ●●● : points expérimentaux avant partage ; ●●● : points expérimentaux après partage (bullage 10 min) ; — : ajustement par le modèle.

La valeur de la constante apparente obtenue est  $K_{\text{app}} = 8,9 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ce résultat montre que le partage du CTAB est largement en faveur de la phase organique.

#### IV. Nature de la phase organique et concentration d'agrégation critique

Pour cette étude, nous avons suivi le même protocole basé sur des mesures de tension superficielles à l'interface eau/air avant et après partage. Le partage du Brij35 a été effectué cette fois en présence de  $\text{CHCl}_3$  et de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Pour le CTAB le  $\text{CHCl}_3$  a été remplacé par le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nous avons représenté dans la Figure 9, les résultats obtenus avant et après l'équilibre de partage avec le  $\text{CHCl}_3$  pour le Brij35 et avec le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour le CTAB.

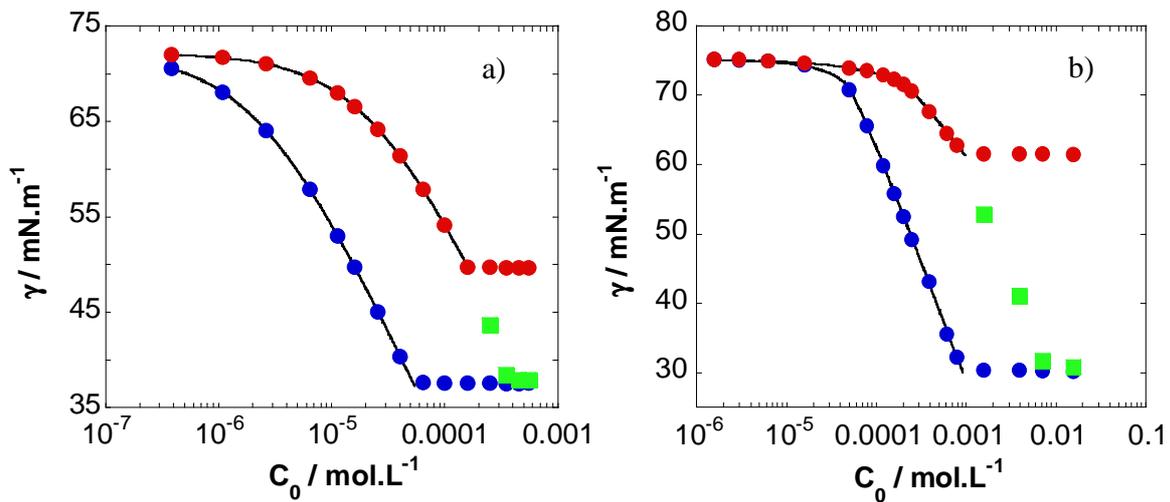


**Figure 9 :** Tension superficielle à l'interface eau/air en fonction de la concentration initiale en phase aqueuse  $C_0$ . a) Brij35,  $\bullet\bullet$  : avant partage ;  $\bullet\bullet$  : après partage dans le  $\text{CHCl}_3$  + bullage 10 minutes ; — : ajustement par le modèle. b) CTAB,  $\bullet\bullet$  : avant partage ;  $\bullet\bullet$  : après partage dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + bullage 10 minutes ; — : ajustement par le modèle.

Pour les deux tensioactifs, une différence notable apparaît en fonction de la nature de la phase organique. Précédemment pour Brij35 en présence d'hexane (Figure 3) et pour CTAB en présence de  $\text{CHCl}_3$  (Figure 6), la CMC n'était pas modifiée et la valeur de  $\gamma$  à la CMC était la même avant et après partage. Par contre ici, l'utilisation de  $\text{CHCl}_3$  (Figure 9, a) et de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (non montré) dans le cas de Brij35 conduit à un comportement différent, qui est également observé pour le CTAB en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Figure 9, b).

La rupture de pente correspondant à la formation d'agrégats est atteinte pour une valeur plus élevée de tension superficielle : l'agrégation se produit à une concentration d'agrégation critique (CAC) inférieure à la CMC dans l'eau pure. Il est connu dans la littérature (Christian et al. 1995) que l'ajout d'un composé hydrophobe, ici le solvant organique, à une solution de tensioactif entraîne la formation d'agrégats mixtes (tensioactif / solvant) dont la concentration d'agrégation

critique (CAC) est inférieure à la CMC. Le rôle joué par le solvant peut être mis en évidence en procédant à un bullage prolongé, pendant 15 h, des échantillons de concentration supérieure à la CAC. Les points correspondant à ces nouvelles mesures (■■■) viennent alors se placer dans le prolongement de la courbe obtenue après partage (Figure 10).



**Figure 10 :** Tension superficielle à l'interface eau/air en fonction de la concentration initiale en phase aqueuse  $C_0$ . a) Brij35, ●●● : avant partage ; ●●● : après partage dans le  $\text{CHCl}_3$  + bullage 10 minutes ; ■■■ : après partage + bullage 15 heures ; — : ajustement par le modèle. b) CTAB, ●●● : avant partage ; ●●● : après partage dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + bullage 10 minutes ; ■■■ : après partage + bullage 15 heures.

La valeur de la CMC en phase aqueuse est également ramenée à sa valeur d'origine, ce qui confirme le rôle de la phase organique dans la formation d'agrégats mixtes. Le bullage court de 10 min effectué sur tous les points permet donc de chasser le solvant solubilisé dans la phase continue (indispensable à la reproductibilité des mesures), chasser le solvant piégé au cœur des agrégats demande un temps beaucoup plus long.

Les résultats obtenus pour les deux composés en présence des différentes phases organiques sont donnés dans le Tableau 3.

**Tableau 3 :** CMC et valeur de  $\gamma$  (eau/air) correspondantes dans l'eau pure ; CAC et valeur de  $\gamma$  (eau/air) correspondantes en système biphasique eau/solvant organique ; Valeurs des constantes de partage ( $K_p$ ) ou des constantes de partage apparentes ( $K_{app} = K_p/K_d$ ) obtenues par ajustement des données de tension superficielle pour Brij35 et CTAB.

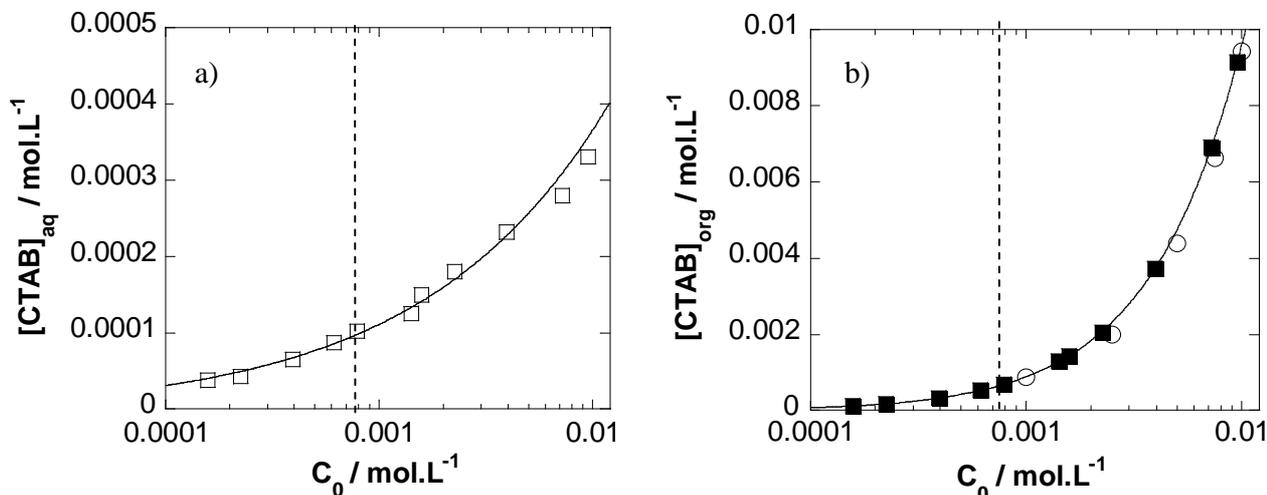
Avant partage			Après partage			
Tensioactifs	CMC / mol.L <sup>-1</sup>	$\gamma_{cmc}$ / mN.m <sup>-1</sup>	Solvant	$K_p$ ou $K_{app}$ / m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	CAC / mol.L <sup>-1</sup>	$\gamma_{cac}$ / mN.m <sup>-1</sup>
BRij35	$5,7 \times 10^{-5}$	37,6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5,3	= CMC	= $\gamma_{cmc}$
			CHCl <sub>3</sub>	9,0	$1,6 \times 10^{-5}$	49,7
			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,7	$1,5 \times 10^{-5}$	50,2
CTAB	$8,9 \times 10^{-4}$	30,2	CHCl <sub>3</sub>	8,9	= CMC	= $\gamma_{cmc}$
			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	73	$1,1 \times 10^{-4}$	61,5

Pour le Brij35, l'augmentation de polarité des solvants n'est pas directement liée aux propriétés de partage. Par rapport à l'hexane, le partage augmente (en faveur de la phase organique) en présence de CHCl<sub>3</sub> alors que la tendance est inversée en présence de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, pour lequel le partage est alors en faveur de la phase aqueuse. Ces deux solvants légèrement polaires donnent cependant tous les deux lieu à la formation d'agrégats mixtes. Ces deux solvants montrent cependant un effet similaire sur la concentration d'agrégation critique. Dans des conditions biphasiques, la concentration micellaire critique est divisée respectivement par un facteur de 3,6 et 3,8.

Pour le CTAB, la constante de partage apparente augmente de façon importante en présence de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. L'effet induit par la formation d'agrégats mixtes entraîne une variation importante de la concentration micellaire critique qui est dans ce cas est divisée par un facteur de 8,1.

Nous avons montré, pour le tensioactif non ionique que la formation d'agrégats ne joue aucun rôle sur les propriétés de partage. Nous avons voulu vérifier que ceci est également le cas lorsque le système présente une CAC et donc la formation d'agrégats mixtes. Nous avons alors, pour le

CTAB cette fois, comme précédemment utilisé d'autres techniques de dosage nous permettant d'élargir le domaine d'exploration au-delà de la CAC (Figure 11).



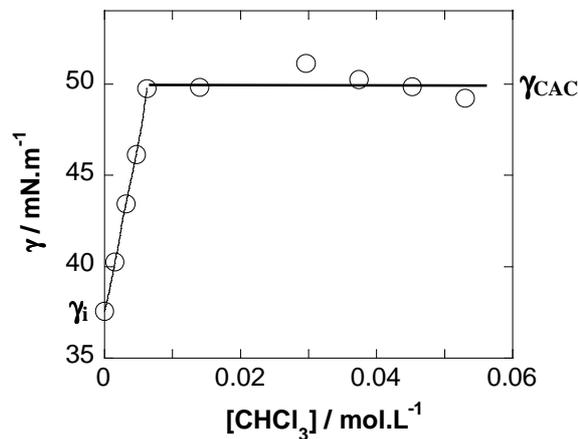
**Figure 11:** a) : Concentration de CTAB en phase aqueuse à l'équilibre de partage en fonction de  $C_0$ .  $\square\square$  : dosage par DEDL ; — : simulation en prenant les paramètres résultant de l'ajustement des données de tension superficielle. b) : Concentration de CTAB en phase organique à l'équilibre de partage en fonction de  $C_0$ .  $\blacksquare\blacksquare$  : calculées à partir des résultats en phase aqueuse en tenant compte du bilan;  $\circ\circ$  : dosage par IR — : simulation résultant de l'ajustement des données de tension superficielle.

Les phases aqueuses ont été dosées par HPLC couplée à un détecteur DEDL. En phase organique le dosage a été effectué par des mesures de spectrophotométrie InfraRouge. Nous avons également porté sur ce graphe les points calculés grâce au bilan matière. Nos résultats montrent une parfaite corrélation entre les points expérimentaux et les courbes simulées obtenues en prenant les paramètres extraits grâce aux mesures de tension interfaciale. Cette observation confirme d'une part la validité de nos mesures mais montre qu'également dans ce cas, la formation d'agrégats en phase aqueuse (indiquée par le trait pointillé) ne modifie pas le partage.

## V. Phase organique solubilisée et taille des agrégats

La détermination de la quantité de solvant organique solubilisé au cœur des agrégats de tensioactifs est une indication importante qui permet de déterminer la nature des agrégats formés. Là encore, les mesures de tension superficielle, nous ont permis d'atteindre cette information en utilisant cette technique simple, fiable et peu coûteuse.

Pour cela, on ajoute à une solution aqueuse de tensioactifs de concentration supérieure à la CAC et de tension superficielle à l'interface eau/air  $\gamma_i$ , des quantités connues de phase organique. A chaque ajout, la tension superficielle  $\gamma$  est mesurée. Les premiers ajouts donnent lieu à une variation linéaire de  $\gamma$  avec la concentration en solvant organique ajouté. Il est à noter que les valeurs mesurées sont alors parfaitement reproductibles bien qu'effectuées en présence de solvant organique. Lorsque la tension superficielle se rapproche de la valeur  $\gamma_{CAC}$  correspondant à la concentration d'agrégation critique, les mesures bien que beaucoup moins reproductibles indiquent que la tension superficielle est devenue indépendante de la quantité de solvant introduite. Les résultats représentés dans la Figure 12 ont été obtenus pour le Brij35 en présence de  $\text{CHCl}_3$ .



**Figure 12 :** Tension superficielle à l'interface eau/air d'une solution de Brij35 ( $C_0 = 5,5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) en fonction de la concentration en solvant organique ajouté.

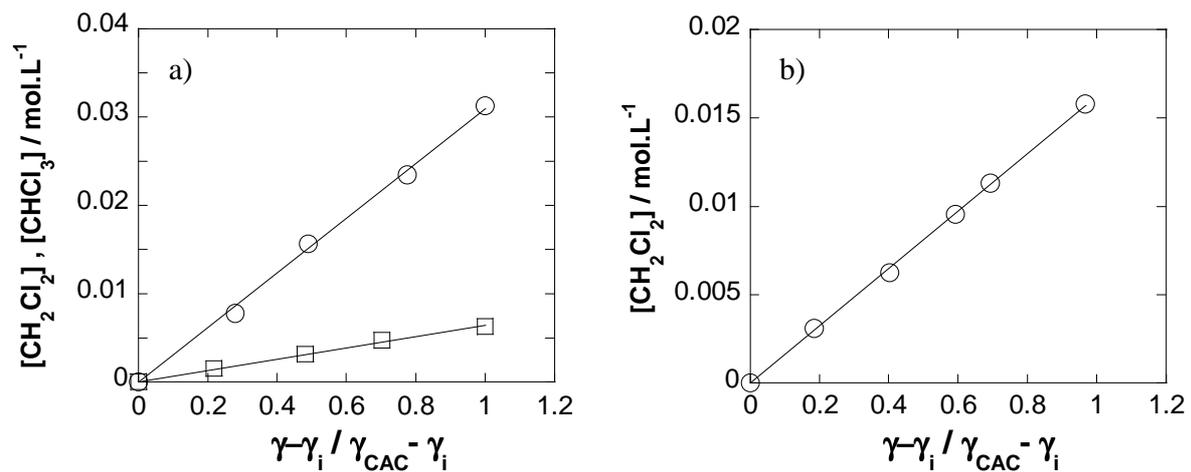
Le changement de pente observé lorsque est atteinte correspond donc à la limite de solubilisation du solvant organique dans les agrégats ( $[\text{CHCl}_3]_{\text{agreg}} = 6,2 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>). La solubilité de  $\text{CHCl}_3$  en phase aqueuse (0,06 mol.L<sup>-1</sup>) est en fait presque 10 fois supérieure à la quantité solubilisée en ce point.

Du point de vue qualitatif, ces observations indiquent donc que le chloroforme est dans un premier temps préférentiellement solubilisé dans les agrégats. Au sein de la phase aqueuse, le partage du solvant est largement en faveur des agrégats. Le solvant organique piégé au cœur des agrégats ne perturbe pas les mesures de tension superficielle ( $\Delta\gamma = 0,1$  mN.m<sup>-1</sup>). Lorsque les agrégats sont saturés, la solubilisation du solvant se poursuit dans la phase continue. Lors des

mesures de tension superficielle l'évaporation du solvant organique perturbe les mesures qui ne sont alors plus reproductibles ( $\Delta\gamma = 2 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Ces observations sont à mettre en regard du processus inverse, le bullage, utilisé précédemment lors des mesures de partage. Il s'agissait en effet dans ce cas de chasser le solvant solubilisé dans les phases aqueuses. Un bullage court de 10 minutes permettait d'obtenir des mesures reproductibles en chassant le solvant de la phase continue. L'extraction du solvant stabilisé par les agrégats demandait un temps de barbotage beaucoup plus long (15 heures) et ne jouait aucun rôle sur la reproductibilité des mesures.

D'un point de vue quantitatif, les données obtenues par cette méthode sont plus facilement exploitables en représentant la variation de tension superficielle, normalisée à sa valeur maximum ( $\gamma_{CAC}$ ), en fonction de la concentration en solvant organique.

Les résultats obtenus pour le Brij35 en présence de  $\text{CHCl}_3$  et de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et pour le CTAB en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont représentés sur la Figure 13.



**Figure 13 :** Concentration en solvant solubilisé dans les agrégats en fonction de la variation normalisée de tension superficielle. a) Brij35 ( $C_0 = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de : ooo :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ; □□□ :  $\text{CHCl}_3$ . b) CTAB ( $C_0 = 6,27 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de : ooo :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En ce qui concerne le Brij35 les concentrations initiales de tensioactif utilisées en phase aqueuse sont de  $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  pour respectivement  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ces concentrations correspondent à 33 fois la CAC, elles sont dans ce cas également supérieures à la CMC (multipliée par 9,6 et 8,7 respectivement). Pour le CTAB, la concentration initiale de tensioactif est de  $6,27 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , soit 5,7 fois la CAC, cette concentration est dans ce cas inférieure à la CMC. Il suffit donc pour observer la formation d'agrégats mixtes de se placer initialement à une concentration supérieure à la CAC. Ce sont donc les monomères solubilisés en

phase aqueuse qui jouent un rôle dans la formation, en présence de solvant organique, d'agrégats mixtes. On observe également pour le Brij35 une solubilisation plus importante en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à peu près d'un facteur 2, ce qui indique certainement une taille des agrégats plus importante en présence de ce solvant. Nous avons également effectué des mesures par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) qui confirment ce résultat.

**Tableau 4 :** Concentration initiale en phase aqueuse  $C_0$ , concentration de solvant organique solubilisé dans les agrégats, rapport solvant/tensioactif et taille des agrégats mesurée par Diffusion Dynamique de la Lumière.

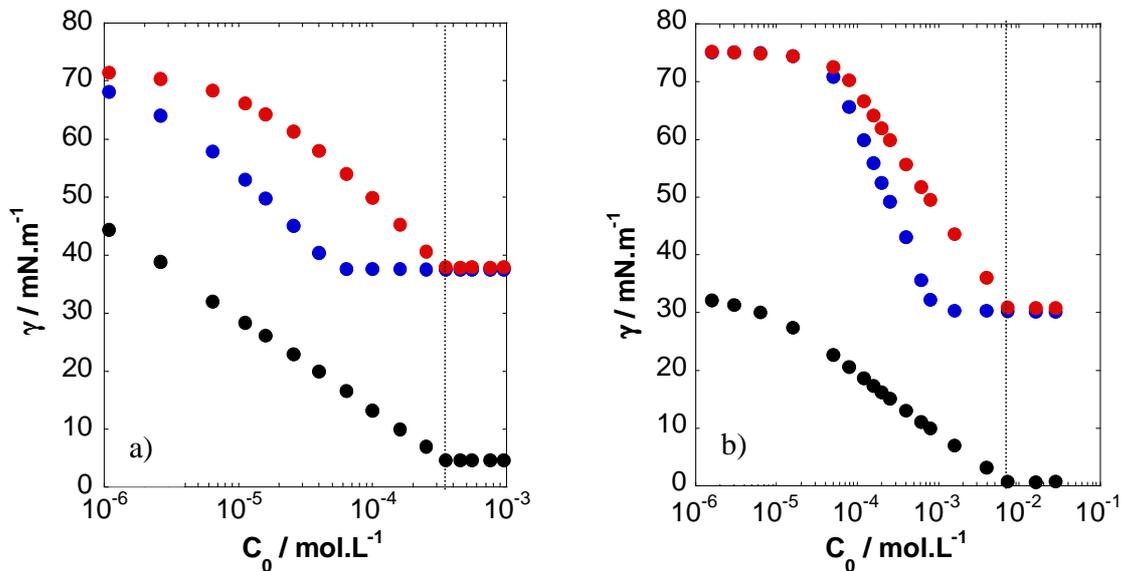
	$C_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{Solvant}]_{\text{Agreg}} / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{solvant}]_{\text{Agreg}} / ([C_0] - [\text{CAC}])$	Diamètre des agrégats par DDL / nm
Brij35 / $\text{CHCl}_3$	$5,5 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-3}$	11,5	19
Brij35 / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$5 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-2}$	64	419
CTAB / $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$6,27 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-2}$	30,9	57

Les valeurs obtenues par tension superficielle permettent d'évaluer le rapport solvant/tensioactifs pour les agrégats formés. Dans tous les cas la quantité de solvant est supérieure à celle des tensioactifs servant à stabiliser les gouttelettes de solvant dans la phase aqueuse. Cette valeur passe de 11,5 à 64 pour Brij35 en présence respectivement de  $\text{CHCl}_3$  et de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , elle est de 30,9 pour le CTAB en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ces valeurs sont qualitativement en accord avec les tailles des agrégats obtenus par des mesures de Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL). En effet, lorsque le rapport solvant/tensioactif augmente ceci se traduit par une augmentation de la taille des agrégats. Les valeurs obtenues par ces deux techniques sont en fait typiques de la formation de microémulsions (Giustini et al. 2004). En ce qui concerne le Brij35 en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , les agrégats de diamètre 419 nm sont en fait visibles à l'œil. Les agrégats formés sont

stables tant que les deux phases sont en contact, ce qui confirme encore la formation de microémulsions.

## VI. Isothermes d'adsorption à l'interface eau/huile

Après mesure du partage par dosage des phases aqueuses avant et après contact avec les solvants organiques, les deux phases aqueuses et organiques pré-équilibrées sont utilisées afin d'effectuer les mesures de tension interfaciale (eau/huile) par la méthode de la goutte pendante. A l'interface eau/hexane, une goutte d'eau (solvant le plus lourd) est formée dans la phase organique; dans les autres cas ( $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) la goutte est formée par le solvant organique, la phase aqueuse étant la phase réceptrice. Nous avons porté sur la Figure 14, l'ensemble des courbes (eau/air avant et après partage et eau/huile) pour les deux tensioactifs.

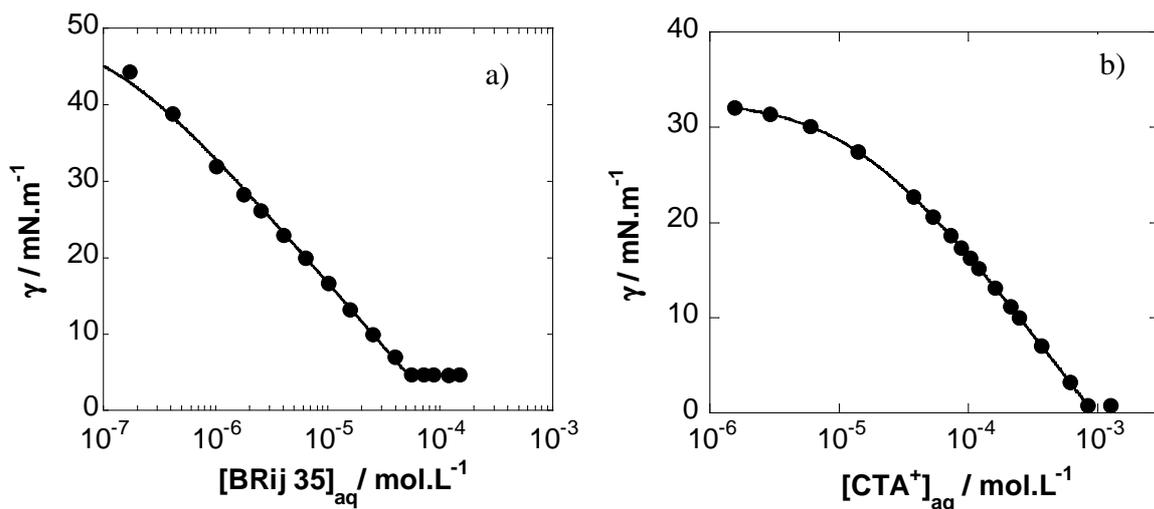


**Figure 14 :** Tension superficielle  $\gamma$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  en phase aqueuse. ●●● : eau/air avant partage ; ●●● : eau/air après partage ; ●●● : eau/huile. La droite en trait pointillée indique la concentration d'apparition d'agrégats après partage. a) Brij35 en système eau/hexane ; b) CTAB en système eau/ $\text{CHCl}_3$ .

Les Figures ci-dessus présentent les résultats obtenus pour Brij35 en présence d'hexane et pour CTAB en présence de  $\text{CHCl}_3$ . Ces deux exemples sont ceux pour lesquels nous n'avons pas observé de formation de microémulsions, les observations effectuées à l'interface eau/huile restent cependant valables dans tous les cas. La courbe obtenue à l'interface eau/huile présente les mêmes caractéristiques qu'à l'interface eau/air : une diminution de la tension interfaciale

suivie d'un plateau caractéristique de la formation d'agrégats. Cette concentration critique apparaît pour la courbe à l'interface eau/huile exactement à la même valeur  $C_0$  qu'à l'interface eau/air pour la courbe obtenue après partage (droites verticales en pointillés). Cette observation est importante car elle indique que seul les tensioactifs solubilisés en phase aqueuse contribuent à la variation de tension interfaciale. La rupture de pente à l'interface eau/huile a la même origine qu'à l'interface eau/air : l'agrégation en phase aqueuse. Dans l'hypothèse de la formation d'agrégats en phase organique, il est en effet peu probable que ceux-ci apparaissent à la même concentration initiale  $C_0$ . En outre, des mesures de spectrophotométrie InfraRouge n'ont pas montré d'augmentation de la teneur en eau dans la phase organique relative à la formation d'agrégats (Quan et al. 1998). La corrélation entre les courbes à l'interface eau/huile et eau/air indiquent donc que l'adsorption à l'interface eau/huile est représentative de ce qui produit dans la phase aqueuse (Dupeyrat et al. 1979). Les tensioactifs solubilisés dans la phase organique ne contribuent pas à la diminution de la tension interfaciale, la concentration en phase aqueuse après partage est celle qui doit être prise en compte pour la détermination des paramètres d'adsorption à l'interface eau/huile.

Le partage étant connu, la concentration réelle en tensioactif en phase aqueuse ( $C_{aq}$ ), peut être calculée. L'ajustement de la courbe de tension interfaciale en fonction de la concentration en phase aqueuse après partage (Figure 15) nous a permis d'obtenir les propriétés d'adsorption à l'interface eau/huile (Tableau 5).



**Figure 14 :** Tension interfaciale en fonction de la concentration en phase aqueuse ( $C_{aq}$ ) après partage. ●●● : points expérimentaux ; — : ajustement par le modèle de Langmuir. a) Brij35 en système eau/hexane ; b) CTAB en système eau/ $\text{CHCl}_3$ .

---

A l'interface eau/huile, le modèle de Frumkin ne permet pas d'améliorer l'ajustement des points expérimentaux. Nous avons donc utilisé l'isotherme de Langmuir. Pour le tensioactif non ionique l'isotherme de Langmuir peut être utilisée aux deux interfaces eau/air et eau/huile. Par contre, pour le tensioactif ionique nous avons du utiliser l'isotherme de Frumkin à l'interface eau/air alors que le modèle de Langmuir est suffisant à l'interface eau/huile. Ce comportement, non idéal (Frumkin) à l'interface eau/air et idéal (Langmuir) à l'interface eau/huile, est souvent mentionné dans la littérature (Lucassen et al. 1996). Ceci s'explique par une meilleure solvation des chaînes carbonées dans la phase organique que dans l'air.

Dans un tel système biphasique, toutes les concentrations sont couplées par les relations d'équilibre, la tension interfaciale pourrait donc également être exprimée en fonction de la concentration dans la phase organique,  $C_{org}$ . Dans le cas de tensioactifs non ioniques, la relation linéaire entre  $C_{aq}$  et  $C_{org}$  donne lieu à une équation d'état similaire à l'équation (4) dans laquelle  $C_{aq}$  est remplacé par  $C_{org} / K_p$ . Si on représente  $\gamma$  en fonction de  $C_{org}$ , l'ajustement des données permet d'atteindre la valeur de  $K_L / K_p$  (Miller et al. 1991). Pour les tensioactifs ioniques, l'adsorption et le partage sont couplés à la dissociation en phase aqueuse. La relation de  $C_{org} / C_{aq}$  n'est plus linéaire. Dans ce cas, la relation (22) permet d'exprimer la tension interfaciale en fonction de  $C_{org}$ . La relation obtenue est alors :

$$\Pi = \gamma^0 - \gamma = R T \Gamma_m \cdot \ln [1 + (K_L / K_p)^{1/2} C_{org}^{1/2}] \quad (22)$$

Selon l'équation (22), pour obtenir les paramètres d'adsorption, les données expérimentales devraient être représentées en fonction de la racine carrée de  $C_{org}$ . Ceci a été vérifié pour nos résultats expérimentaux. Si les points sont représentés en fonction de  $C_{org}$ , l'isotherme de Langmuir ne donne pas un ajustement satisfaisant, le modèle de Frumkin peut reproduire les données expérimentales mais nous avons obtenu des valeurs non réalistes de  $\Gamma_m$  et du paramètre d'interaction  $a$  (valeur négative). Par contre, quand nous avons représenté les données en fonction de la racine carré de  $C_{org}$ , un ajustement parfait a été obtenue en utilisant le modèle idéal de Langmuir et les valeurs de  $\Gamma_m$  et de  $K_L$  sont identiques à celles obtenues précédemment en fonction de  $C_{aq}$ . Ces résultats confirment la validité de notre approche.

Nous avons effectué ces mesures pour les deux tensioactifs en présence des différents solvants, les résultats des ajustements sur les courbes expérimentales sont rassemblés dans le Tableau 5.

**Tableau 5 :** Paramètres d'adsorption du Brij35 et du CTAB aux interfaces eau/air et eau/huile.

		modèle	$K_{F\text{ ou }L} / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Gamma_m / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	a	$A_{\text{min}} / \text{\AA}^2$
BRij35	eau/air	Langmuir	$4,1 \times 10^2$	$4,6 \times 10^{-6}$	-	36
	eau/ hexane	Langmuir	$8,8 \times 10^3$	$3,3 \times 10^{-6}$	-	50
	eau/ $\text{CHCl}_3$	Langmuir	$6,3 \times 10^3$	$2,8 \times 10^{-6}$	-	59
	eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Langmuir	$4,4 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-6}$	-	79
CTAB	Eau/air	Frumkin	3,65	$3,1 \times 10^{-6}$	1,8	53
	eau/ $\text{CHCl}_3$	Langmuir	72,5	$1,6 \times 10^{-6}$	-	104
	eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Langmuir	$1,1 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-6}$	-	79

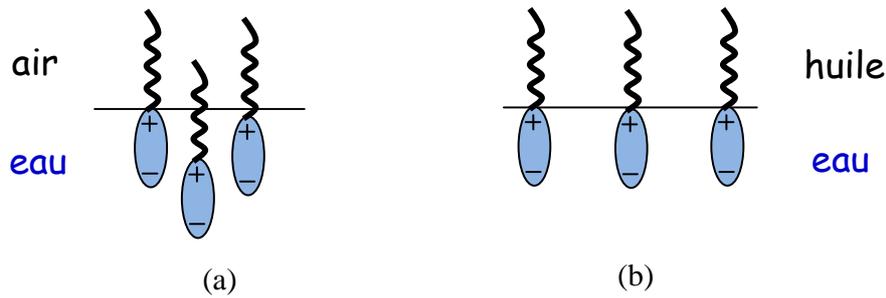
La comparaison des paramètres obtenus aux deux interfaces montre une tendance similaire pour les deux types de tensioactifs. Globalement pour les deux composés, les valeurs de  $\Gamma_m$  sont inférieures et les valeurs de  $K_L$  supérieures à l'interface eau/huile par rapport à l'interface eau/air. Dans le cas de tensioactifs non ioniques, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de données permettant la comparaison entre les deux interfaces. Nos résultats sont cependant comparables aux études effectuées sur des tensioactifs ioniques, bien que les auteurs n'aient pas tenu compte du partage. Ils ont dans tous les cas choisi des systèmes pour lesquels ils peuvent considérer que le tensioactif est présent uniquement en phase aqueuse. Concernant la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_L$ ), des études consacrées aux dodécylsulfate de sodium (SDS) ont montré une augmentation de cette constante à l'interface eau/huile par rapport à l'interface eau/air d'un facteur 2 et 10 lors respectivement de l'utilisation d'heptane (Borwankar et al. 1988) ou d'heptadecane (Ivanov et al. 2006) comme solvant organique. Cette tendance se confirme pour

---

nos systèmes. En effet, pour Brij35 on observe une augmentation de  $K_L$  d'un facteur 21 en présence d'hexane et d'un facteur 15 en présence de  $\text{CHCl}_3$ . La seule exception concerne l'interface eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour laquelle l'augmentation est très faible. Ce système présente toutefois une particularité puisque c'est le seul pour lequel le tensioactif se partage en faveur de la phase aqueuse et qui donne lieu également à la formation d'une émulsion spontanée visible à l'œil. La valeur de tension interfaciale obtenue à la CAC est dans ce cas relativement élevée ( $\gamma_{\text{CAC}} = 18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) alors que pour tous les autres systèmes cette valeur atteint des valeurs beaucoup plus basses de 1 à  $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  selon les cas. Pour le CTAB, la constante d'adsorption  $K_L$  augmente pour les deux systèmes biphasiques, on retrouve un facteur 20 en présence de  $\text{CHCl}_3$  (comme pour le Brij35) ce facteur atteint une valeur de 30 à l'interface eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Cette augmentation est ici également liée à une augmentation nette de la constante de partage. Les concentrations maximales à l'interface,  $\Gamma_m$ , sont elles toujours inférieures à l'interface eau/huile. Pour comparer ce paramètre, les auteurs préfèrent généralement d'utiliser l'aire minimum par molécule adsorbée à l'interface ( $A_{\text{min}}$ ), grandeur qui est plus pratique pour une description au niveau moléculaire.

Toujours dans le cas du SDS en présence d'heptane, d'après Borkwankar et al (1988),  $A_{\text{min}}$  est augmenté d'un facteur 2 par rapport à l'interface eau/air. A l'interface eau/hexane, Ivanon et al (2006) ont trouvé une augmentation d'un facteur 1,3, en accord avec les valeurs obtenue par Oh et al (1993). Medrycka et al (2000) ont observé un comportement similaire pour la série des bromures d'alkyltriméthylammonium à longue chaîne. Ils ont observé une augmentation de  $A_{\text{min}}$  d'un facteur de 1,4 pour le CTAB à l'interface eau/hexadécane. Cette valeur est comparable à celles que nous avons obtenu pour ce même composé puisque elle est de 1,9 en présence de  $\text{CHCl}_3$  et de 1,5 pour le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Pour le tensioactif non ionique, les trois systèmes biphasiques donne une variation de  $A_{\text{min}}$  du même ordre de grandeur variant d'un facteur 1,4 à 2,2.

Dans la littérature, plusieurs interprétations sont proposées pour expliquer la différence de comportement obtenue à l'interface eau/air et eau/huile. D'après Ivanov et al (2006), pour les tensioactifs ioniques, la résultante entre énergie d'adsorption (relié à la constante d'adsorption) et les interactions électrostatiques entre les tensioactifs adsorbés serait à l'origine de cette différence (schéma 2).

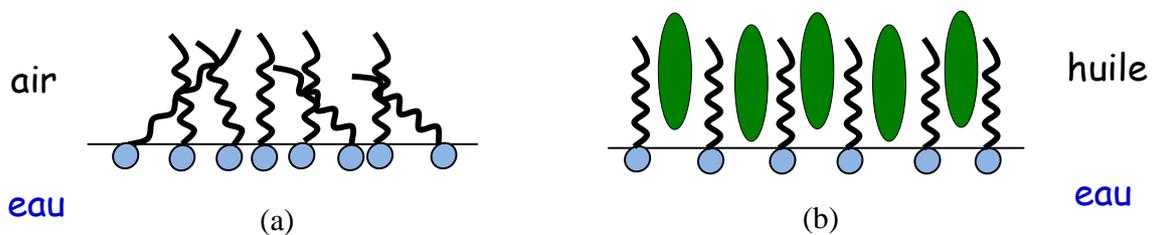


**Schéma 2 :** Représentation schématique des tensioactifs adsorbés à l'interface (a) eau/air et (b) eau/huile.

A l'interface eau/air, les interactions électrostatiques répulsives dominent l'énergie d'adsorption et certains tensioactifs sont expulsés du plan interfacial, les têtes polaires de ces tensioactifs se décalent de façon à réduire les interactions (Schéma 2a). Les tensioactifs peuvent ainsi présenter un empilement plus compact et donc une valeur de  $A_{\min}$  plus petite.

A l'interface eau/huile, une énergie d'adsorption plus élevée induirait le maintien des tensioactifs dans le plan interfacial (Schéma 2b), augmentant ainsi la répulsion directe entre les têtes polaires, et résultant en une valeur plus grande de  $A_{\min}$ . Cependant cette interprétation basée sur les interactions électrostatiques, ne peut s'appliquer qu'aux tensioactifs ioniques (CTAB dans notre cas), elle ne peut pas expliquer la variation de  $A_{\min}$  observée pour le tensioactif non ionique BRij35.

Une autre interprétation, proposée par Medrzycka et al (2000), basée cette fois, sur des interactions hydrophobes peut être appropriée pour les deux tensioactifs ioniques et non ioniques. D'après ces auteurs, la solvation des chaînes alkyles des tensioactifs par la phase organique conduit à l'intercalation de molécules de solvant entre les chaînes, ce qui entraîne une augmentation de la distance entre les molécules adsorbées (schéma 3).



**Schéma 3 :** Représentation schématique des tensioactifs adsorbés à l'interface (a) eau/air et (b) eau/huile.

---

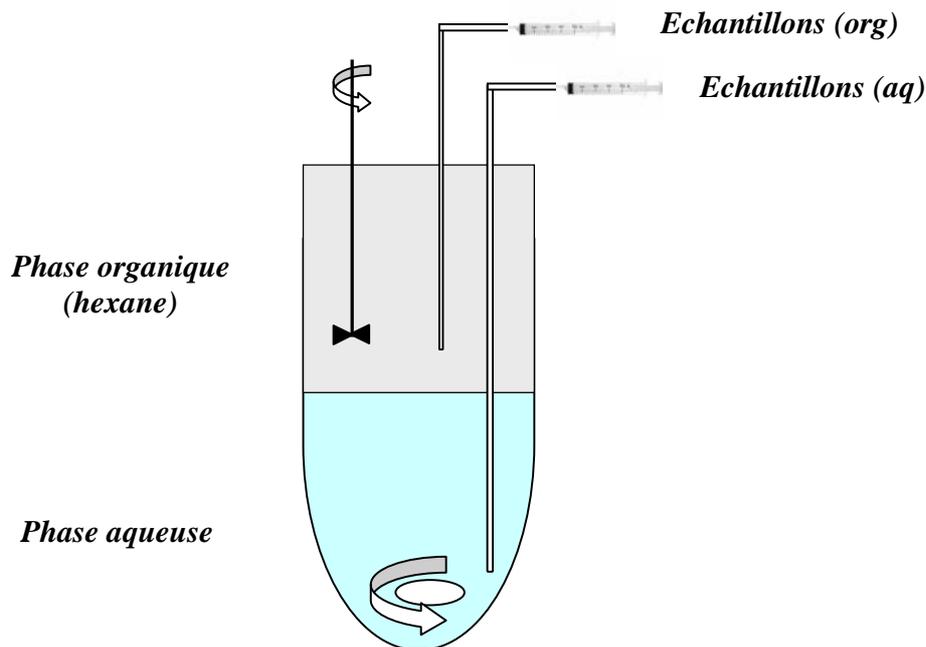
Cet interprétation est en fait la même que celle proposée pour expliquer le comportement non idéal de tensioactifs à l'interface eau/air (due aux interactions attractives des chaînes alkyl dans l'air) en opposition avec le comportement idéal observé à l'interface eau/huile (dans laquelle ces interactions sont supprimées par solvation des chaînes). Nos résultats, bien que qualitativement en accord avec cette interprétation, posent cependant des difficultés si on pousse l'analyse dans le détail. En effet, on pourrait penser que la solvation des chaînes en phase organique est liée aux propriétés de partage. Un composé ayant une constante de partage plus élevée devrait présenter des propriétés de solvation en phase organique plus favorables et donc une valeur de  $A_{\min}$  plus grande. Ceci est mis en défaut pour les deux composés. La constante de partage de Brij35 diminue de  $\text{CHCl}_3$  à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  alors que dans le même temps la valeur de  $A_{\min}$  augmente. De la même façon, pour CTAB,  $A_{\min}$  diminue entre  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  alors que le partage serait en faveur d'une variation en sens contraire. On verra de plus, dans le chapitre suivant, pour une série de composés dont seule la taille du contre ion varie (la chaîne carbonée restant la même) une variation de  $A_{\min}$  qui ne peut donc pas s'expliquer par la solvation de cette chaîne. L'ensemble de nos résultats semble indiquer que l'empilement à l'interface ne serait pas la cause de cette variation. Il ne faut pas oublier que la limite d'adsorption, et donc la valeur de  $A_{\min}$ , est liée à la formation d'agrégats en phase aqueuse, celle-ci étant déterminée par les propriétés du bulk et non par la saturation de l'interface. L'ensemble de nos résultats donnerait pour ce phénomène une interprétation qui serait plutôt liée aux propriétés thermodynamiques macroscopiques des différents systèmes plutôt qu'à un effet structural ou aux interactions au niveau moléculaire.

Les mesures d'équilibre nous ont permis de quantifier les constantes thermodynamiques relatives au partage et à l'adsorption aux interfaces eau/air et eau/huile de deux tensioactifs, l'un non ionique et l'autre cationique, en présence de différents solvants organiques. La nature de ceux-ci joue un rôle important sur les propriétés d'agrégation donnant lieu pour certains à la formation de microémulsion huile dans l'eau. Nous allons voir dans ce qui suit que la formation de ces agrégats particuliers joue également un rôle important pour la cinétique de transfert.

---

**Partie B :**  
**Etude cinétique du transfert de tensioactifs**  
**en système biphasique eau/huile.**

Nous allons dans cette partie nous intéresser à la cinétique de transfert de ces mêmes composés en présence des différentes phases organiques. Le réacteur utilisé pour ces expériences est un réacteur cylindrique dans lequel 50 mL des deux phases sont mises en contact. Chaque phase est agitée de façon indépendante de manière à ce qu'elle puisse être considérée comme homogène sans toutefois perturber l'interface (schéma 4). On peut considérer dans ces conditions que le seul processus de transport est le transfert à l'interface. La diffusion dans les bulks aqueux et organique est supprimée ainsi que la possibilité d'apparition d'une instabilité convective.



**Schéma 4 :** Réacteur cylindrique, géométrie utilisée pour l'étude de la cinétique de transfert des tensioactifs ( $V_{aq} = V_{org}$ ).

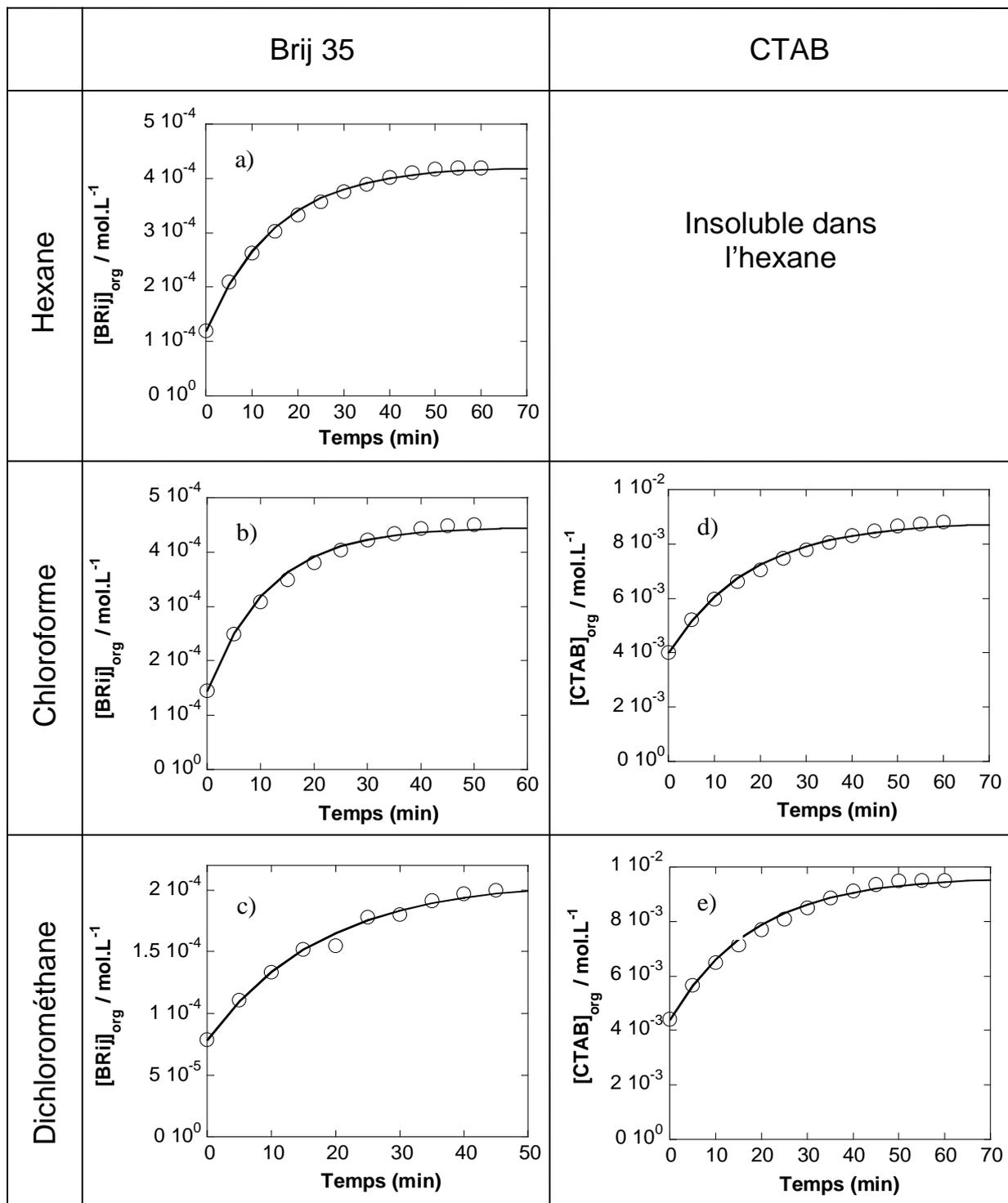
---

Au cours du transfert, nous avons, à intervalles de temps réguliers, prélevé dans chaque phase 0,5 mL. Bien que le dosage ne soit effectué que pour l'une des deux phases, les prélèvements sont effectués simultanément dans les deux phases afin de maintenir le rapport des volumes égaux.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au transfert de tensioactif de la phase aqueuse vers la phase organique, puis en sens inverse, de la phase organique vers la phase aqueuse. Dans cette deuxième direction du transfert, nous verrons que la dynamique est fortement modifiée en fonction des propriétés d'agréations de chaque système et que ce comportement peut être prévu à partir des données d'équilibre.

## **I. Transfert de la phase aqueuse vers la phase organique**

Les deux tensioactifs ont été dissous initialement dans la phase aqueuse. Cette solution est mise en contact de la phase organique, le chronomètre est alors déclenché et la cinétique est suivie jusqu'à ce que la position d'équilibre soit atteinte. Pour toutes les expériences effectuées en présence de Brij35 et pour le système CTAB/ $\text{CHCl}_3$ , les phases aqueuses ont été dosées par des mesures de tension superficielle (voir partie expérimentale), la cinétique d'apparition en phase organique est obtenue en tenant compte du bilan matière. Dans le cas du système CTAB /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la phase organique a été dosée directement par spectrophotométrie InfraRouge. L'ensemble des cinétiques enregistrées est représenté à la Figure 16.



**Figure 16:** Cinétique de transfert de la phase aqueuse vers la phase organique. Brij 35 ( $C_{0,AQ} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ): a) hexane ; b) chloroforme ; c) dichlorométhane ; CTAB ( $C_{0,AQ} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; d) chloroforme e) dichlorométhane.

Les cinétiques obtenues peuvent toutes être reproduites par une évolution à l'ordre 1. Le modèle le plus simple qui peut être proposé pour expliquer cette dynamique est le suivant (Roques et al. 2000) :



Ce modèle est d'ordre 1, la constante de vitesse globale est donnée par la somme  $(k_1 + k_{-1})$  et le rapport  $k_1/k_{-1}$  correspond à la constante d'équilibre de partage. Cette interprétation ne s'applique en fait de façon rigoureuse qu'au tensioactif non ionique. En effet, pour le CTAB, la cinétique de transfert est toujours monoexponentielle (transfert du composé sous sa forme moléculaire) par contre le partage est dans ce cas couplé à un processus de dissociation en phase aqueuse qui modifie la position d'équilibre.

Les résultats de l'ajustement des courbes expérimentales par ce modèle sont rassemblés dans le Tableau 6.

**Tableau 6 :** Paramètres obtenues par ajustement des cinétiques de transfert de la phase aqueuse vers la phase organique pour Brij35 et CTAB.

Tensioactifs	Solvant	$k_1 / \text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$k_{-1} / \text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$k_1/k_{-1}$	$K_p$
BRij35	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	5,6	5,3
	$\text{CHCl}_3$	$7,7 \times 10^{-2}$	$8,5 \times 10^{-3}$	9,0	9,0
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$2,3 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	0,7	0,7
CTAB	$\text{CHCl}_3$	$5,0 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-3}$	7,4	-
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$5,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	32	-

En ce qui concerne le Brij35 les paramètres obtenus sont bien en accord avec les données d'équilibres. En effet, le rapport des constantes de vitesse correspond bien aux valeurs de  $K_p$  déterminées précédemment. Les pentes initiales de chaque courbe permettent de déterminer la constante de vitesse  $k_1$ . On remarque que cette constante varie également en accord avec

---

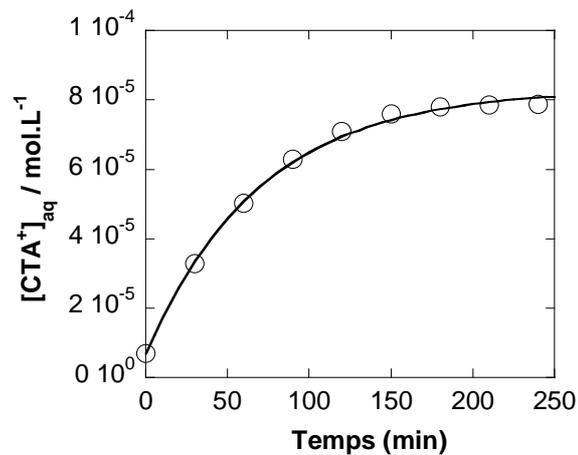
l'évolution de la constante de partage. C'est l'écart à l'équilibre de partage qui détermine la vitesse de transfert. On retrouve donc qualitativement une constante de vitesse qui augmente légèrement entre l'hexane et le  $\text{CHCl}_3$  alors que la constante de vitesse la plus petite est obtenue en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , le seul solvant qui donne lieu à un partage en faveur de la phase aqueuse. Pour le CTAB, les résultats ne peuvent pas être interprétés quantitativement de la même façon puisque le modèle ne tient pas compte de la dissociation en phase aqueuse. On retrouve cependant l'augmentation du partage lorsqu'on passe de  $\text{CHCl}_3$  à  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  alors que la constante de vitesse  $k_1$  varie peut d'un système à l'autre.

## **II. Transfert de la phase organique vers la phase aqueuse**

Dans cette étude nous avons voulu voir le comportement dans le cas du transfert de la phase organique vers la phase aqueuse de chacun des tensioactifs. Dans ce cas, la dynamique de transfert dépend à la fois la concentration en tensioactifs et de la nature du solvant. Nous allons comparer pour le système CTAB/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  la cinétique obtenue, dans un premier temps, lorsque la concentration atteinte en phase aqueuse à l'équilibre de partage est inférieure à la CAC, puis, lorsque cette concentration est supérieure à la CAC. Nous mettrons ensuite en évidence l'effet du solvant sur le comportement dynamique du transfert des deux tensioactifs (Brij35 et CTAB) menant à des concentrations d'équilibre supérieures à la concentration d'agrégation critique (CMC ou CAC selon les cas).

### **II. 1. Concentration à l'équilibre en phase aqueuse inférieure à la CAC**

Nous avons pour cette expérience solubilisé initialement en phase organique ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) du CTAB à la concentration initiale de  $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , nos données de partage prévoient pour cette expérience une concentration à l'équilibre en phase aqueuse de  $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette concentration est inférieure à la CAC ( $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

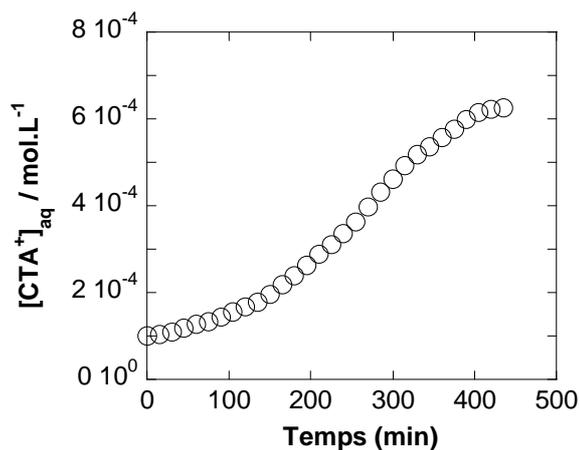


**Figure 17:** Cinétique de transfert du CTAB ( $C_{0,ORG} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) de la phase organique vers la phase aqueuse,  $C_{aq}$  à l'équilibre  $< CAC$ .

La cinétique obtenue (Figure 17) montre comme précédemment une évolution de la concentration à l'ordre 1. Dans cette direction du transfert, la cinétique est beaucoup plus lente (à peu près 5 fois) ce qui est en accord avec un partage en direction de la phase aqueuse beaucoup plus faible que lorsque le transfert à lieu en sens inverse.

## II. 2. Concentration à l'équilibre en phase aqueuse supérieure à la CAC

Nous avons ensuite pour le même système effectué une deuxième expérience menant cette fois en phase aqueuse à une concentration supérieure à la CAC (soit  $5,7 \times CAC$ ).



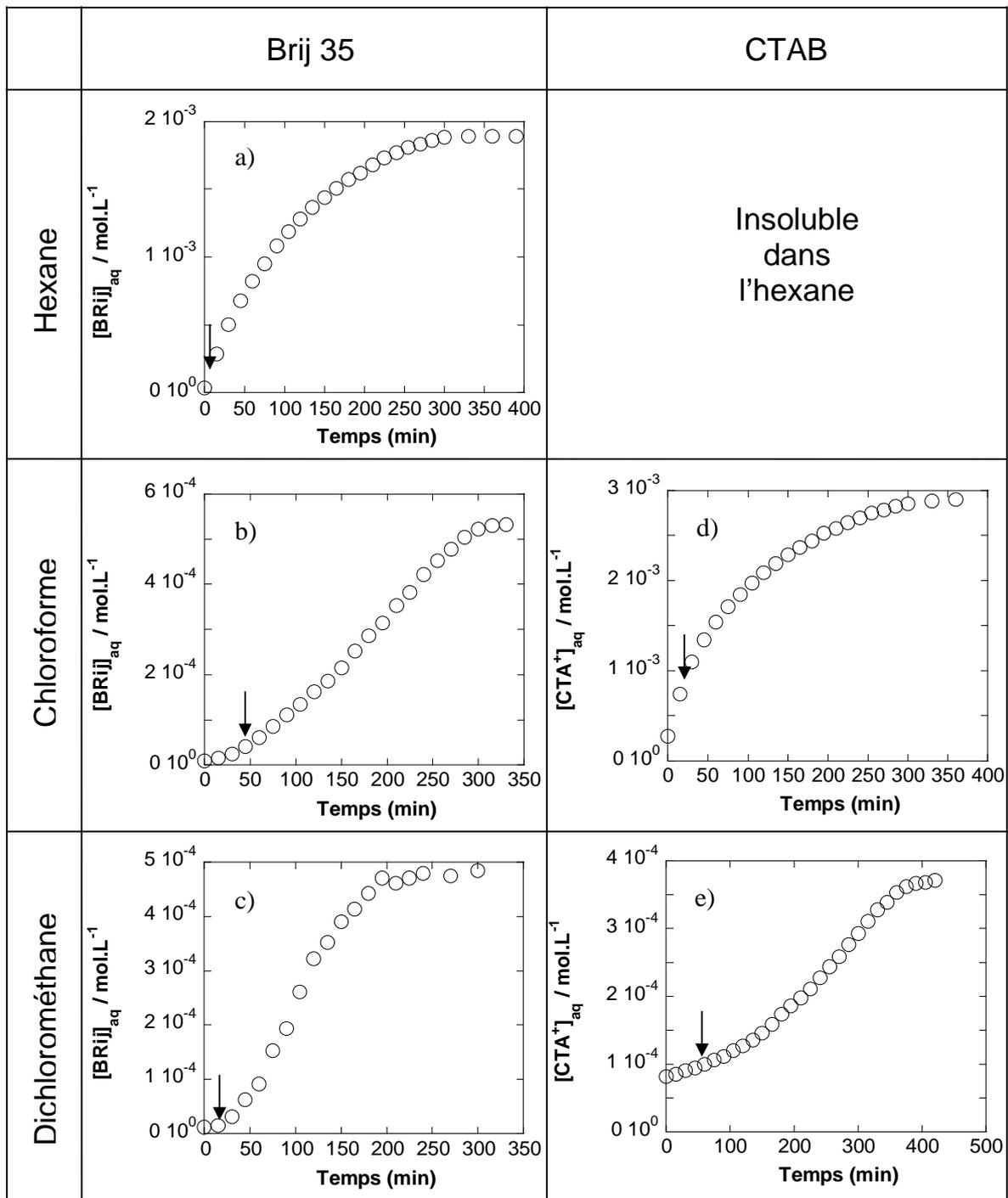
**Figure 18:** Cinétique de transfert du CTAB ( $C_{0,ORG} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) de la phase organique vers la phase aqueuse,  $C_{aq}$  à l'équilibre  $> CAC$ .

---

Dans ce cas, la cinétique obtenue n'a plus l'allure attendue. En effet, la courbe obtenue est une sigmoïde. Cette évolution est le signe d'un processus autocatalytique. Une réaction est dite autocatalytique lorsqu'un produit de réaction catalyse sa propre formation. La réaction démarre lentement (la quantité de catalyseur est faible) puis accélère au fur et à mesure de la formation du produit. La vitesse diminue ensuite à l'approche de l'équilibre à cause de l'épuisement du réactif. Le système étudié ici n'est pas un système réactif, l'effet d'accélération doit donc dans ce cas provenir d'une modification des propriétés de transfert apparaissant au cours de la cinétique. Au cours du transfert, le tensioactif n'est pas le seul composé solubilisé en phase aqueuse. En effet, le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est partiellement soluble dans l'eau ( $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Nous avons voulu vérifier que l'accélération n'est pas liée à la solubilisation du solvant dans la phase continue. Pour cela, nous avons reproduit la cinétique précédente en prenant soin de saturer préalablement la phase aqueuse par du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'effet autocatalytique est toujours observé, la cinétique obtenue est en tout point comparable à la précédente. Ces résultats ainsi que la comparaison avec la courbe monotone obtenue lorsque la concentration atteinte en phase aqueuse ne dépasse pas la CAC indiquent que l'effet d'accélération est certainement lié à la formation d'agrégats en phase aqueuse. Afin de préciser l'origine de ce phénomène nous avons étendu notre étude à l'ensemble des solvants explorés lors de l'étude concernant les propriétés d'équilibre des deux tensioactifs, non ionique (Brij35) et cationique (CTAB).

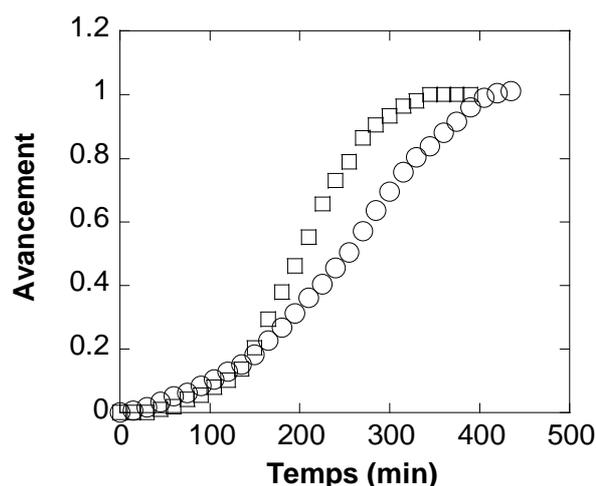
### II. 3. Cinétique de transfert de Brij35 et CTAB en présence de différents solvants

Comme nous venons de le voir (Partie A- IV), les travaux effectués sur ces deux composés en présence des différents solvants ont permis de mettre en évidence la formation d'agrégats de différente nature. Pour Brij35 et CTAB au contact respectivement d'hexane et de  $\text{CHCl}_3$ , les agrégats formés en phase aqueuse sont des micelles classiques. Par contre, pour ces mêmes tensioactifs lorsque la polarité du solvant utilisé augmente ( $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour Brij35 et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour CTAB), nous avons mis en évidence la formation de microémulsions huile dans l'eau. Nous avons donc choisi pour ces expériences des concentrations initiales en phase organique menant à l'équilibre de partage à un multiple déterminé de la concentration d'agrégation critique soit : 33 CMC pour Brij35 en présence d'hexane, 33 CAC pour les deux autres solvants et 3,4 CMC pour le système CTAB/ $\text{CHCl}_3$  et 3,4 CAC pour CTAB/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . L'ensemble des cinétiques obtenues est représenté à la Figure 19.



**Figure 19:** Cinétique de transfert de la phase organique vers la phase aqueuse. a) Brij 35 dans  $C_6H_{14}$  ( $C_{0,ORG} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; b) Brij 35 dans  $CHCl_3$  ( $C_{0,ORG} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; c) Brij 35 dans  $CH_2Cl_2$  ( $C_{0,ORG} = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; d) CTAB dans  $CHCl_3$  ( $C_{0,ORG} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ; e) CTAB dans  $CH_2Cl_2$  ( $C_{0,ORG} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les flèches indiquent les CMC ou CAC.

On remarque que la forme de la courbe cinétique dépend de la nature du solvant organique. Pour les systèmes ne donnant pas lieu à la formation de microémulsion mais où des micelles classiques sont formées en phase aqueuse, la concentration micellaire critique est traversée sans que la cinétique ne soit modifiée. Par contre dans les cas où les études d'équilibre ont montré la formation de microémulsions (Brij35 en présence de  $\text{CHCl}_3$  ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et CTAB en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) les cinétiques correspondantes sont toutes accélérantes. Cette accélération coïncide avec l'apparition des agrégats mixtes en phase aqueuse. Pour Brij35, on remarque un effet beaucoup plus marqué en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Cet effet est à mettre en relation avec les mesures rapportées au paragraphe V, partie A de ce chapitre montrant une solubilisation beaucoup plus importante de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que de  $\text{CHCl}_3$  dans les solutions de Brij35. Nous avons obtenu un effet similaire, accélération plus marquée, en augmentant pour le CTAB la concentration initiale en phase organique (Figure 20).



**Figure 20:** Cinétique de transfert du CTAB de la phase organique vers la phase aqueuse. CTAB dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ○○○ :  $C_{0,\text{ORG}} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  (soit  $5,7 \times \text{CAC}$  en phase aqueuse à l'équilibre) ; □□□ :  $C_{0,\text{ORG}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (soit  $10 \times \text{CAC}$  en phase aqueuse à l'équilibre)

Bien que le nombre d'études effectuées sur les deux composés choisis ici soit très important, cet effet autocatalytique sur la cinétique de transfert n'avait encore jamais été mis en évidence. C'est en fait jusqu'à présent le seul exemple de cinétique autocatalytique dans le cas de systèmes biphasiques non réactifs. Des telles cinétiques autocatalytiques avaient en fait déjà été observées précédemment mais toujours dans le cas de systèmes réactifs (Bachmann et al. 1992). Un tel système constitue l'objet du dernier chapitre de cette thèse. Il existe cependant une différence

---

fondamentale entre les systèmes réactifs et ceux-ci. Alors que pour les systèmes réactifs, l'autocatalyse est manifestement liée à une augmentation de la solubilité du composé en situation de transfert (Roque et al. 2000), cette propriété n'est pas ici mise en évidence. En effet, nous avons montré que le coefficient de partage n'est pas modifié par la traversée de la CAC. C'est donc ici la vitesse de transfert qui est modifiée lors de la formation des microgouttelettes qui entraînent avec elles le tensioactif vers la phase aqueuse. Deux processus de transfert sont à l'œuvre simultanément. Le premier, gouverné par la thermodynamique (coefficient de partage constant dans ce cas), donne lieu à un transfert relaxant. L'autocatalyse est due à une accélération "mécanique" du transfert par l'intermédiaire des agrégats, cet effet gouverné par la cinétique ne modifie pas les propriétés d'équilibre. Cet effet mécanique peut s'expliquer par le mécanisme de formation de microémulsions. Bien que le détail de ce processus ne soit pas parfaitement connu et qu'il donne lieu à diverses interprétations, l'ensemble des études repose toutes sur un phénomène similaire (Sherman. 1968). Les microgouttelettes sont formées par déformation locale de l'interface due à l'adsorption de tensioactifs. Une sorte de bourgeon apparaît puis se détache de l'interface formant ainsi en phase aqueuse une microgouttelette de solvant stabilisée par les tensioactifs ainsi entraînés dans cette phase.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les mesures de tensions interfaciales effectuées à l'interface eau/air avant et après partage est une technique fiable pour la détermination du partage de tensioactifs ioniques et non ioniques. Nous avons également montré que le partage n'est pas modifié par la formation d'agrégats en phase aqueuse. Cette remarque est importante car elle contredit de nombreux travaux (Allan et al. 1988 ; Czapkiewicz et al. 1977). Dans ces articles, la dissociation de composés ioniques en phase aqueuse n'est pas prise en compte et les graphes sont le plus souvent proposés en échelle logarithmique sans que ceci ne soit justifié.

Pour Brij35 en présence de  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et, pour CTAB en présence de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la concentration d'agrégation critique est modifiée par le solvant organique. Cet effet est du à la formation d'agrégats mixtes solvant/tensioactifs. Le dosage de la quantité de solvant solubilisé par ces agrégats montre un rapport de l'ordre d'une molécule de tensioactif pour 10 à 60 molécules de solvant. Ce rapport élevé indique la formation de microémulsions : des gouttelettes d'huile stabilisées en phase aqueuse par les tensioactifs.

---

Nous avons également étudié pour ces systèmes les cinétiques de transfert. Les cinétiques obtenues lors du transfert de la phase organique vers la phase aqueuse montrent toutes, comme attendu, des courbes monotones. Par contre lorsque le transfert s'effectue de la phase organique vers la phase aqueuse des différences sont observées en fonction du solvant utilisé.

Lorsque les solvants organiques sont l'hexane pour Brij35 et le  $\text{CHCl}_3$  pour le CTAB, la forme de courbe monotone attendue est observée. Par contre, une dynamique très différente est obtenue dans les trois autres cas. Ces trois systèmes qui correspondent à ceux pour lesquels la formation d'agrégats mixtes a été mise en évidence, montrent tous des cinétiques accélérantes. Cette accélération coïncide dans tous les cas avec l'apparition des agrégats dans l'eau. L'autocatalyse est due à une accélération "mécanique" du transfert par l'intermédiaire des agrégats. Cette observation a une portée importante puisque on a montré pour la première fois que la formation d'une microémulsion huile dans l'eau est un phénomène autocatalytique.

---

## Bibliographie du chapitre 2

**Adamczyk, Z.; Para, G.; Warszynski, P.** "Influence of Ionic Strength on Surface Tension of Cetyltrimethylammonium Bromide." *Langmuir*. **1999**, *15*, 8383.

**Abécassis, B.; Testard, F.; Zemb, Th.; Berthon, L.; Madic, C.** "Effect of *n*-Octanol on the Structure at the Supramolecular Scale of Concentrated Dimethyldioctylhexylethoxymalonamide Extractant Solutions." *Langmuir*. **2003**, *19*, 6638.

**Allan, G. C.; Aston, J. R.; Grieser, F.; Healy, T. W.** "Partitioning of polydisperse Nonionic Surfactant (Nonyl Phenol Ethoxylate) between Water and Hexane ." *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *128*, 258.

**Bachmann, P.A.; Luisi, P.L.; Lang, J.** "Autocatalytic self-replicating micelles as models for prebiotic structures. " *Nature*. **1992**, *357*, 57.

**Borwankar, R. P.; Wasan, D. T.** "Equilibrium and Dynamics of Adsorption of Surfactants at Fluid-Fluid Interfaces." *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 1323.

**Chang, C.-H.; Franses, E. I.** "Adsorption Dynamics of Surfactants at the Air/Water Interface : a Critical Review of Mathematical Models, Data, and Mechanisms." *Colloids Surf. A.* **1995**, *100*, 1.

**Christian, S. D.; Scamehorn, J. F.; Eds.; Marcel Dekker, INC.** "*Solubilization in surfactant aggregates.*" *New York and Basel*. **1995**.

**Chattoraj, D. K.; Birdi, K. S.** *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*; Plenum Press: *New York*, **1984**.

**Czapkiewicz, J.; Czapkiewicz-Tutaj, B.** "The Effective Degree of Ionization of Micelles as Determined From Partition Data of Colloidal Electrolytes" *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *26*, 524.

**Di Lorenzo, M.; Vinagre, H. T. M.; Joseph, D. D.** "Adsorption of Intan-100 at the bitumen/aqueous solution interface studied by spinning drop tensiometry." *Colloid Surf. A.* **2001**, *180*, 121.

**Dupeyrat, M.; Nakache, E.** *Sur l'Origine d'Instabilités Chimiques et Hydrodynamiques à l'Interface Huile/Eau; Synergetics Far From equilibrium*; Ed Springer-Verlag. **1979**, pp 156.

**Frumkin, A.** "Electrocapillary Curve of Higher Aliphatic Acids and the State Equation of the Surface Layer." *Z. Phys. Chem.* **1925**, *116*, 466.

**Ferrari, M.; Liggieri, L.; Ravera, F.** " Adsorption Properties of C<sub>10</sub>E<sub>8</sub> at the Water-Hexane Interface" *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 10521.

---

**Gillap, W. R.; Weiner, N. D.; Gibaldi, M.** "Ideal Behavior of Sodium Alkyl Sulfates at Various Interfaces. Thermodynamics of Adsorption at the Air-Water Interface." *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 2222.

**Giustini, M.; Murgia, S.; Palazzo, G.** " Does the Schulman's Titration of Microemulsions Really Provide Meaningful parameters." *Langmuir.* **2004**, *20*, 7381.

**Ivanov, I. B.; Ananthapadmanabhan, K. P.; Lips, A.** "Adsorption and structure of the adsorbed layer of ionic surfactants." *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123-126*, 189.

**Lucassen-Reynders, E.H.** "Surface Equation of State for Ionized Surfactants." *J. Phys. Chem.* **1996**, *70*, 1777.

**Langmuir, I.** "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids." *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.

**Medrzycka, K.; Zwierzykowski, W.** "Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides at the various interfaces." *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *230*, 67.

**Miller, R.; Kretschmar, G.** "Adsorption kinetics of surfactants at fluid interfaces." *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *37*, 97.

**Oh, S. G.; Shah, D. O.** "Effect of Counterions on the Interfacial Tension and Emulsion Droplet Size in the Oil/Water/Dodecyl Sulfate System." *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 284.

**Patist, A.; Bhagwat, S. S.; Penfield, K. W.; Aikens, P.; Shah, D. O.** "On the Measurement of Critical Micelle Concentrations of Pure and Technical-Grade Nonionic Surfactants." *Surf. Deterg.* **2000**, *3*, 53.

**Peltonen, L.; Hirvonen, J.; Yliruusi, J.** "The Behavior of Sorbitan Surfactants at the Water–Oil Interface: Straight-Chained Hydrocarbons from Pentane to Dodecane as an Oil Phase." *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 272.

**Prosser, A. J.; Franses, E. I.** "Adsorption and Surface Tension of Ionic Surfactants at the Air–Water Interface : Review and Evaluation of Equilibrium Models." *Colloids Surf. A.* **2001**, *178*, 1.

**Quan, L.; Weng, S.; Wu, J.; Zhou, N.** "Comparative Study on Structure of Solubilized Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/*n*-Heptane and Water/NaDEHP/*n*-Heptane Systems." *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 3168.

**Ravera, F.; Ferrari, M.; Liggieri, L.; Miller, R.; Passerone, A.** "Measurement of the Partition Coefficient of Surfactants in Water/Oil Systems." *Langmuir.* **1997**, *13*, 4817.

**Ravera, F.; Ferrari, M.; Liggieri, L.** "Adsorption and partitioning of surfactants in liquid/liquid systems." *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *88*, 129.

---

**Roque, C.; Pimienta, V.; Lavabre, D.; Micheau, J. C.** " Solubilization Processes in Autocatalytic Biphasic Reactions." *Langmuir*. **2000**, *16*, 6492.

**Schwuger, M. J.; Stickdorn, K.; Schomaecker, R.** "Microemulsions in Technical Processes." *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 849.

**Stubenrauch, C.; Fainerman, V. B.; Aksenenko, E. V.; Miller, R.** "Adsorption Behavior and Dilational Rheology of the Cationic Alkyl Trimethylammonium Bromides at the Water/Air Interface." *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109*, 1505.

**Sherman, P.** "*Emulsion Science*." London and New York. **1968**.

**Volkova-Gugeshashvili, M. I.; Volkov, A. G.; Markin, V.; Russ, S.** "Adsorption at Liquid Interfaces: The Generalized Frumkin Isotherm and Interfacial Structure." *Electrochem.* **2006**, *42*, 1073.

---

# *Chapitre 3*

## *Instabilités périodiques*



---

## I. Introduction

Nous avons vu dans la partie bibliographique que le système le plus connu donnant lieu à l'observation d'une instabilité périodique, le système CTAB/acide picrique peut être réduit à un système plus simple n'impliquant que le transfert du réactif, le CTAB. Au cours de sa thèse, Vincent Pradines (Thèse 2006) s'est intéressé à un deuxième système réactif faisant intervenir cette fois un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS). Le SDS, initialement solubilisé en phase aqueuse est mis au contact d'une phase organique contenant un sel de tétraalkylammonium dont nous avons fait varier la longueur des chaînes carbonées (TEAB, TPAB, TBAB). Ces derniers, couramment utilisés en catalyse par transfert de phase, sont connus pour leur capacité à former en présence d'anions, des paires d'ions en phase aqueuse. Afin de mettre en évidence le rôle joué par la réaction chimique (formation de paires d'ions TAADS), nous avons étudié les propriétés de ces composés. Ces travaux ont montré que le SDS, insoluble dans le dichlorométhane, ne peut seul induire l'instabilité. Par contre, les paires d'ions TAADS ont montré pour ces composés des caractéristiques proches de celle du CTAB. Nous avons alors purifié ces composés et les avons utilisés seuls en situation de transfert. Nous avons également étendu la série des ammoniums quaternaires à longue chaîne à deux composés supplémentaires de la série encadrant le CTAB (le  $C_{12}$ TAB et le  $C_{18}$ TAB).

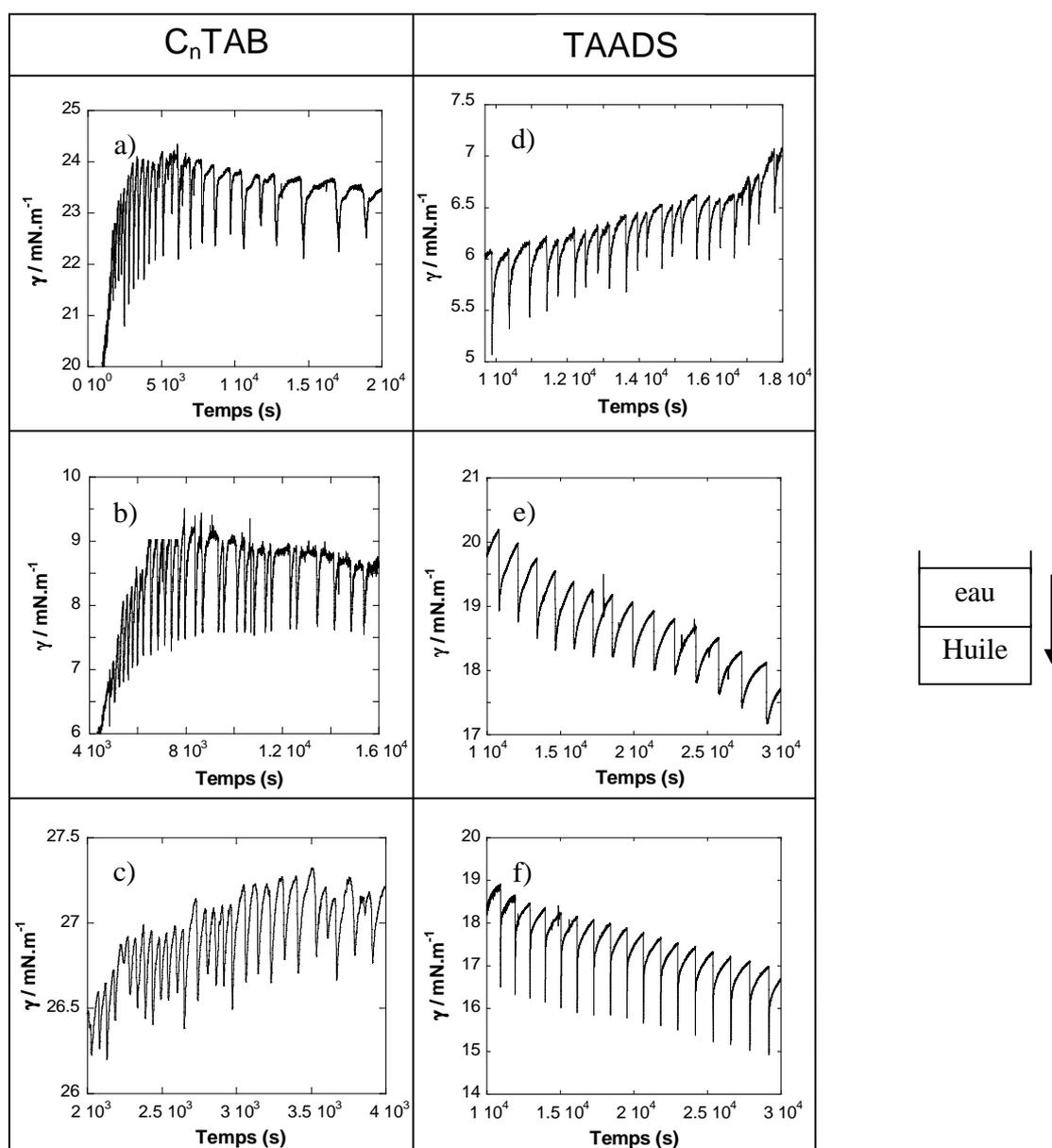
Nous allons dans ce chapitre présenter les résultats concernant l'observation de l'instabilité pour les deux séries de composés à l'interface eau/ $CH_2Cl_2$ . Nous avons ensuite effectué une étude complète des propriétés de partage, d'adsorption et d'agréation ainsi que de la cinétique de transfert pour les deux séries. Ces résultats seront par la suite discutés en relation avec les travaux théoriques de la littérature.

## II. Observation et domaine d'apparition de l'instabilité

Les expériences suivantes ont été effectuées dans un bécher de 31 mm de diamètre sans agitation (voir partie expérimentale). 15 mL de solution organique est placée au fond du bécher. La solution aqueuse est alors versée lentement au dessus de la phase organique. Les mesures temporelles sont obtenues grâce à un petit cylindre en polyéthylène connecté à une microbalance.

## II. 1. Transfert de l'eau vers l'huile

Nous avons porté sur la Figure 1, les oscillations enregistrées lorsque le tensioactif initialement solubilisé en phase aqueuse est transféré vers la phase organique. Cette situation est celle classiquement décrite dans la littérature, que les systèmes soient réactifs ou non.

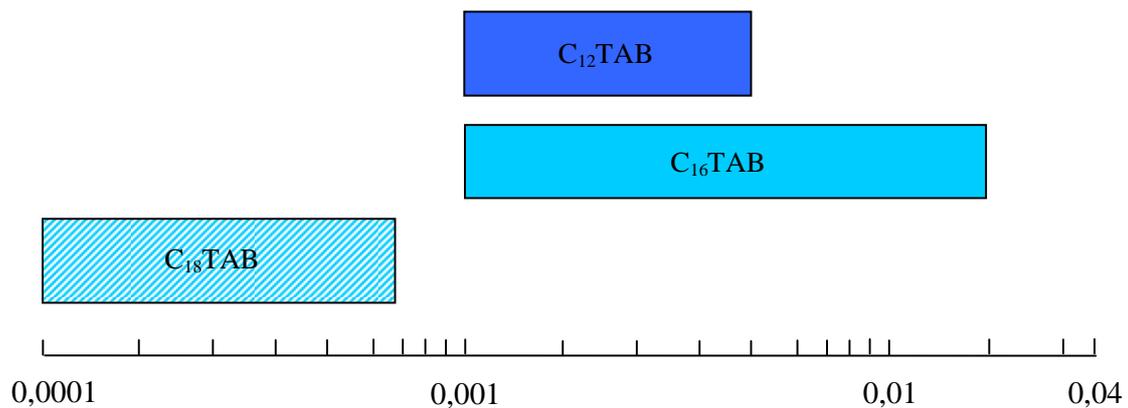


**Figure 1 :** Oscillations de la tension interfaciale mesurées lors du transfert de  $C_n$ TAB et TAADS de la phase aqueuse vers la phase organique:  $C_n$ TAB. a)  $[C_{12}TAB]_{aq} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; b)  $[C_{16}TAB]_{aq} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; c)  $[C_{18}TAB]_{aq} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . d) TAADS.  $[TEADS]_{aq} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ; e)  $[TPADS]_{aq} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ; f)  $[TBADS]_{aq} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

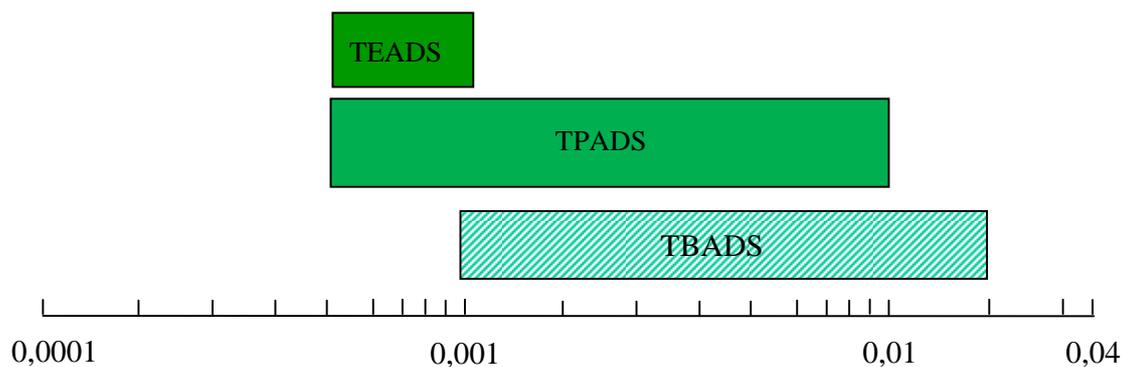
---

Les oscillations observées pour tous les composés sont qualitativement semblables. Ce sont des oscillations dites de relaxation, c'est-à-dire que la chute brutale de tension interfaciale est suivie par une phase de restauration de la tension interfaciale de forme relaxante. Les oscillations apparaissent après une période d'induction dont la durée augmente avec la concentration initiale du tensioactif. Pendant cette phase transitoire la tension interfaciale augmente, les oscillations n'apparaissent que lorsque la tension interfaciale atteint une valeur suffisamment élevée. Ces oscillations durent dans tous les cas plusieurs heures (de 2 à 7 heures environ). L'amplitude des oscillations, qui diminue au cours du temps varie de 1 à 3 mN.m<sup>-1</sup>. La période des oscillations augmente au cours du temps. Nous avons obtenu pour la série des C<sub>n</sub>TAB des résultats plus reproductibles que pour la série des TAADS. Alors que pour ces derniers on n'arrive pas à obtenir une tendance claire concernant l'évolution de certaines caractéristiques des oscillations, ces tendances sont plus marquées pour les ammoniums à longue chaîne.

D'un composé à l'autre, la période des oscillations en début d'expérience diminue avec la longueur de chaîne : pour la série des C<sub>n</sub>TAB la période passe typiquement de 500 s pour C<sub>12</sub>TAB à 150 s pour C<sub>16</sub>TAB et 50 s pour C<sub>18</sub>TAB. Pour un composé donné, nous n'avons pas observé d'évolution claire de la période des oscillations avec la concentration. Pour chacun de ces composés nous avons déterminé le domaine d'observation de l'instabilité (Schéma 1).



Concentration initiale de C<sub>n</sub>TAB en phase aqueuse / mol.L<sup>-1</sup>



Concentration initiale de TAADS en phase aqueuse / mol.L<sup>-1</sup>

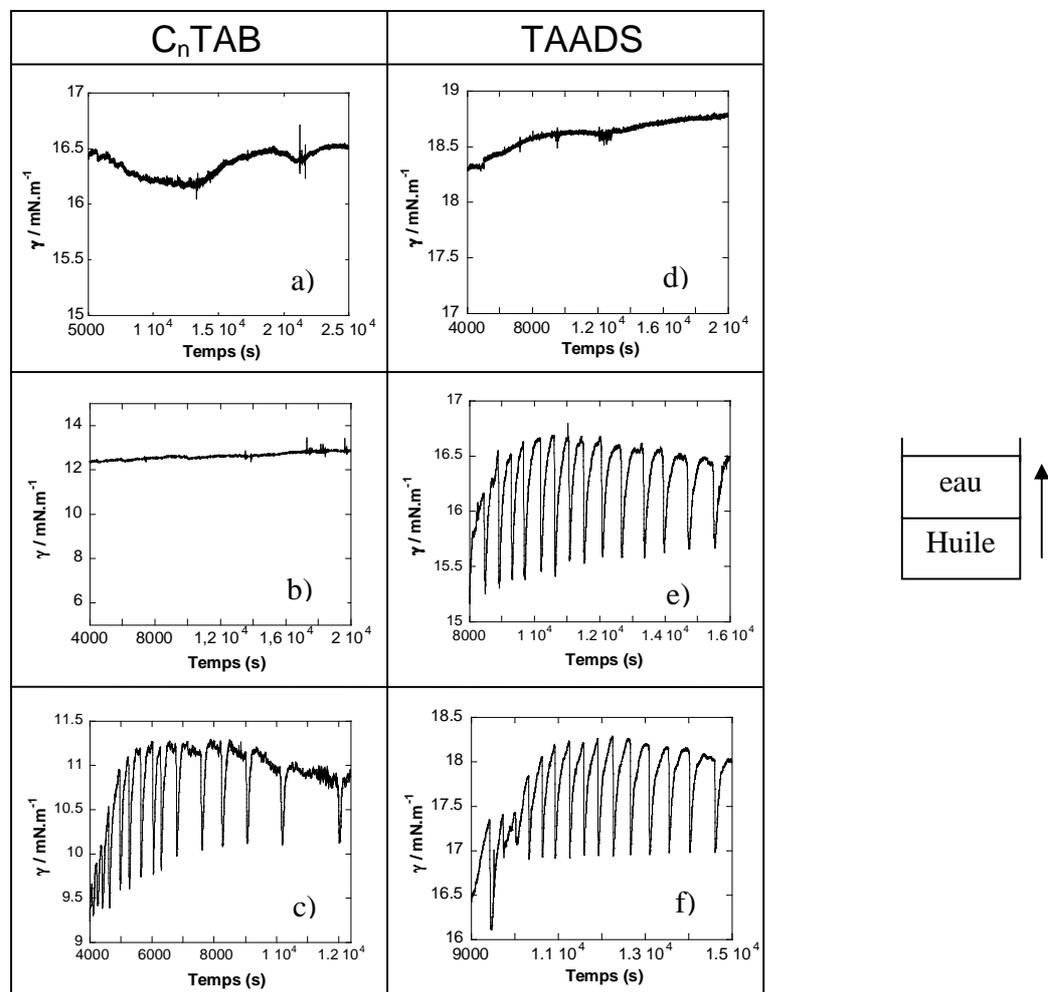
**Schéma 1 :** Domaine de concentration initiale en phase aqueuse donnant lieu à l'observation de l'instabilité.

Un comportement similaire est observé pour les deux premiers composés de chaque série. Le domaine de concentration pour lequel l'instabilité est observée est le plus étroit pour le composé le moins hydrophobe (C<sub>12</sub>TAB et TEADS). Pour le composé suivant de chaque série (C<sub>16</sub>TAB et TPADS) la borne inférieure est la même mais le domaine s'étend de façon beaucoup plus large. Pour les deux composés ayant le caractère hydrophobe le plus marqué, le domaine d'oscillation évolue de façon différente. Pour C<sub>18</sub>TAB, le domaine de concentration correspond à des valeurs plus petites que pour les deux précédents. Il est toutefois à noter que la borne supérieure pour ce composé correspond également à sa limite de solubilité dans l'eau, nous n'avons donc pas pu

explorer des concentrations plus élevées pour ce composé. Par contre, pour le TBADS, la tendance initiée par les deux premiers composés de la série se confirme, la borne inférieure est cette fois un peu plus élevée mais le domaine d'oscillation s'étend au-delà de la limite obtenue pour le composé qui le précède dans la série le TPADS.

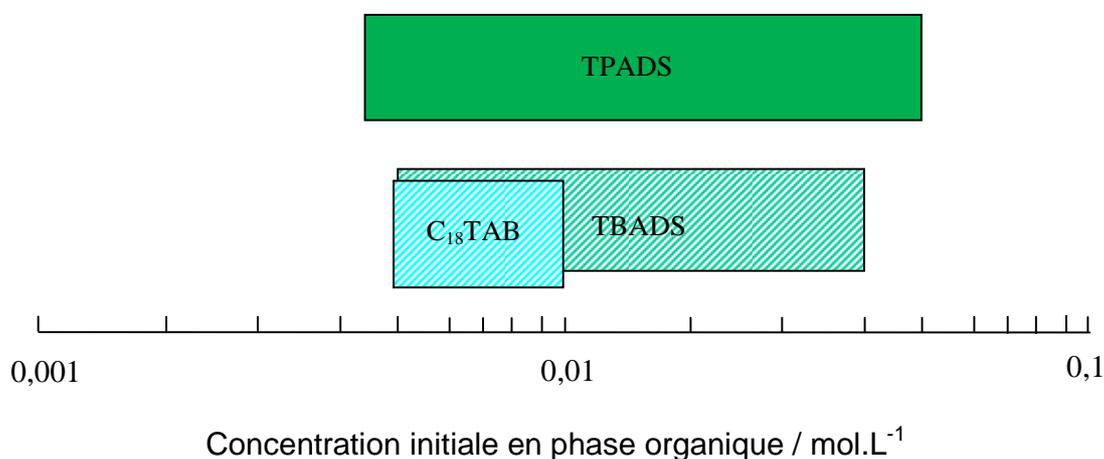
## II. 2. Transfert de l'huile vers l'eau

Nous avons dans ce cas initialement solubilisé le tensioactif dans la phase organique. C'est le transfert vers la phase aqueuse qui cette fois donne lieu, dans certains cas, à l'observation de l'instabilité.



**Figure 2 :** Oscillations de la tension interfaciale mesurées lors du transfert du  $C_n$ TAB et TAADS de la phase organique vers la phase aqueuse : a)  $[C_{12}TAB]_{org} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; b)  $[C_{16}TAB]_{org} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; c)  $[C_{18}TAB]_{org} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; d)  $[TEADS]_{org} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  e)  $[TPADS]_{org} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; f)  $[TBADS]_{org} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans cette direction de transfert nous n'avons observé des oscillations que pour les composés ayant le caractère hydrophobe le plus marqué. En effet, pour la série des  $C_n$ TAB seul le  $C_{18}$  donne lieu à un transfert instable dans cette direction, de même pour la série des TAADS, des oscillations sont observées pour les deux composés de plus longue chaîne, TPADS et TBADS. Ces oscillations présentent des caractéristiques similaires aux précédentes, ce sont des oscillations de relaxation, elles durent toujours plusieurs heures, sont relativement régulières, leur période augmente au cours du temps et leur amplitude varie toujours de 2 à 3  $mN.m^{-1}$ . Nous avons également dans ce cas mis en évidence le domaine d'apparition de l'instabilité. Nous avons dans ce cas porté sur le même Schéma 2 les résultats obtenus pour les trois composés.



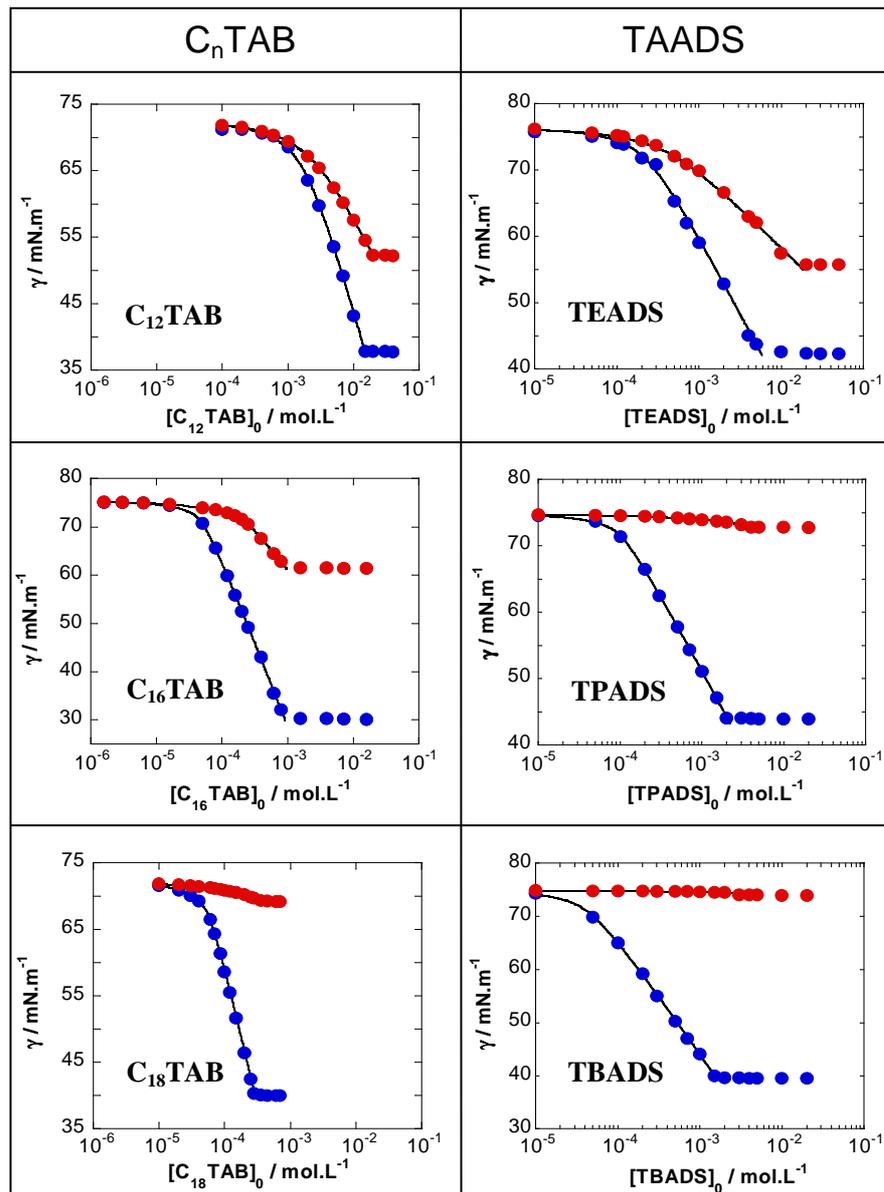
**Schéma 2 :** Domaine de concentration initiale en phase organique donnant lieu à l'observation de l'instabilité.

Pour les trois composés, les oscillations sont observées dans cette direction du transfert pour un domaine de concentration décalé vers des valeurs plus grandes. Ils sont en partie superposés pour TPADS et TBADS mais complètement disjoint pour  $C_{18}$ TAB dont le domaine d'observation est limité par sa solubilité lorsque le transfert à lieu de la phase aqueuse vers la phase organique. Le domaine le plus large est cette fois obtenu pour TPADS, le domaine d'instabilité pour le TBADS est ici inclus dans le précédent. Le domaine le plus étroit est toujours observé pour  $C_{18}$ TAB. Afin d'essayer de mettre en relation l'ensemble de ces observations avec les propriétés physico-chimiques de ces composés nous avons effectué une étude détaillée de leur comportement à l'équilibre et de la cinétique de transfert dans les deux directions.

### III. Propriétés physico-chimiques des deux séries de tensioactifs

#### III. 1. Partage et concentration d'agrégation critique (CAC)

Afin de déterminer le partage, nous avons appliqué aux deux séries de composés la méthodologie décrite dans le chapitre précédent (III.2.- p 38-39).



**Figure 3 :** Tension superficielle des  $C_n\text{TAB}$  et TAADS en fonction de la concentration initiale  $C_0$  en phase aqueuse. Eau/air : ●●● : avant partage ; ●●● : après partage (bullage 10 min) ; — : ajustement par le modèle de Frumkin.

Les isothermes portées en bleu correspondent aux mesures effectuées à l'interface eau/air avant partage. Les résultats de la modélisation par l'isotherme de Frumkin pour l'ensemble de ces courbes sont donnés dans le Tableau 1.

**Tableau 1 :** CMC et Paramètres d'adsorption de C<sub>n</sub>TAB et TAADS à l'interface eau / air obtenues par le modèle de Frumkin.

	$K_F / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Gamma_m / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	a	$A_{\text{min}} / \text{Å}^2$	CMC / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
C <sub>12</sub> TAB	0,2	$3,2 \times 10^{-6}$	0,9	51	$1,5 \times 10^{-2}$
C <sub>16</sub> TAB	3,7	$3,1 \times 10^{-6}$	1,8	53	$8,9 \times 10^{-4}$
C <sub>18</sub> TAB	3,9	$2,9 \times 10^{-6}$	1,7	57	$2,9 \times 10^{-4}$
TEADS	1,6	$2,1 \times 10^{-6}$	1,1	78	$5,0 \times 10^{-3}$
TPADS	2,1	$2,1 \times 10^{-6}$	1,6	78	$2,0 \times 10^{-3}$
TBADS	7,1	$2,0 \times 10^{-6}$	1,3	84	$1,6 \times 10^{-3}$

Les résultats obtenus sont en accord avec les données de la littérature (Stubenrauch et al. 2005 ; Lu et al. 1993 ; Benrraou et al. 2003). Les courbes de tension superficielles montrent bien le caractère hydrophobe croissant des composés pour les deux séries, leur activité de surface augmente avec la longueur de chaîne alors que les valeurs de CMC diminuent. Pour les deux séries l'aire minimum occupée à l'interface varie peu d'un composé à l'autre.

On remarque pour tous les composés la formation d'agrégats solvant/tensioactifs après mise en contact avec la phase organique, nous reviendrons sur cet effet par la suite. Nous avons dans un premier temps exploité les points obtenus avant agrégation afin de déterminer le partage. Le modèle utilisé tient compte de la dissociation en phase aqueuse, nous avons porté dans le Tableau 2 les valeurs de  $K_{\text{app}} (= K_p/K_d)$ .

**Tableau 2 :** constantes de partage apparentes entre l'eau et le dichlorométhane ( $K_{app} = K_p / K_d$ ) de  $C_n$ TAB et TAADS. Valeurs de la CAC et rapport CMC/CAC.

	$K_{app} / m^3 \cdot mol^{-1}$	CAC/ mol.L <sup>-1</sup>	CMC/ CAC
C <sub>12</sub> TAB	0,5	$5,4 \times 10^{-3}$	2,8
C <sub>16</sub> TAB	73	$1,1 \times 10^{-4}$	8,1
C <sub>18</sub> TAB	200	$3,7 \times 10^{-5}$	8,9
TEADS	7	$1,7 \times 10^{-3}$	2,9
TPADS	$8,7 \times 10^2$	$6,2 \times 10^{-5}$	30
TBADS	$8,3 \times 10^4$	$5,6 \times 10^{-6}$	280

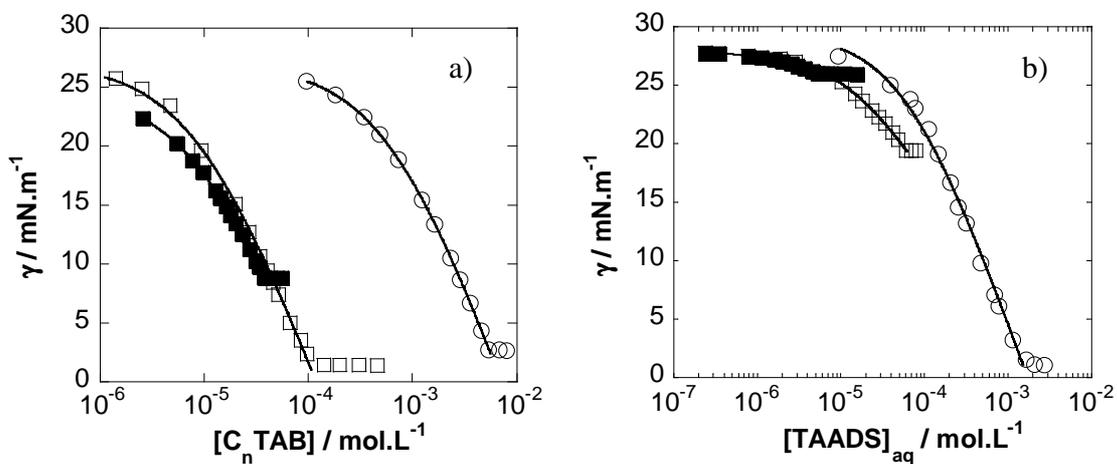
La valeur de la constante de partage apparente augmente avec le caractère hydrophobe des composés. Cependant, le partage est globalement plus faible pour la série des  $C_n$ TAB. Le composé en C<sub>12</sub> est le seul dont le partage est en faveur de la phase aqueuse. De C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub>, la constante de partage est multipliée par un facteur 140 alors que ce facteur n'est que de 2,7 lorsqu'on passe de C<sub>16</sub> à C<sub>18</sub>. Pour la série des TAADS, le partage, plus important, montre une variation plus régulière d'un composé à l'autre. On retrouve dans ce cas une variation de deux ordres de grandeurs lorsqu'on ajoute 4 atomes de carbone au groupement ammonium quaternaire. Cette augmentation est du même ordre que celle obtenue entre C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub> pour une contribution également de 4 atomes de carbone.

Nous avons toujours dans le Tableau 2 porté les valeurs de Concentration d'Agrégation Critique (CAC) obtenues en présence de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et les avons comparées aux CMC déterminées dans l'eau avant partage. Pour les deux séries de composées, on a donc mis en évidence la formation de microémulsions eau dans l'huile. Dans la série des  $C_n$ TAB, la variation de la concentration à laquelle les agrégats apparaissent est la plus importante entre C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub>, ce facteur augmente de C<sub>16</sub> à C<sub>18</sub> mais dans une proportion beaucoup plus faible. On retrouve ici un comportement

similaire à celui obtenu pour le partage c'est-à-dire une variation des propriétés beaucoup plus marquée entre  $C_{12}$  et  $C_{16}$  qu'entre  $C_{16}$  et  $C_{18}$ . Pour la série des TAADS, on retrouve une variation beaucoup plus importante entre valeurs de CAC et de CMC et un écart entre ces valeurs qui est encore une fois plus régulier, on a à peu près une variation d'un facteur 10 d'un composé à l'autre.

### III. 2. Isothermes d'adsorption à l'interface eau/huile

Grâce aux données de partage, nous avons maintenant accès aux concentrations en phase aqueuses à l'équilibre. Nous avons porté les valeurs de tension interfaciale mesurées, en fonction de cette grandeur (Figure 4).



**Figure 4 :** tension interfaciale eau/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en fonction de la concentration en phase aqueuse à l'équilibre de partage. a)  $C_n\text{TAB}$ .  $\circ\circ\circ$  :  $C_{12}\text{TAB}$  ;  $\square\square\square$  :  $C_{16}\text{TAB}$  ;  $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$  :  $C_{18}\text{TAB}$ . b)  $\text{TAADS}$ .  $\circ\circ\circ$  :  $\text{TEADS}$  ;  $\square\square\square$  :  $\text{TPADS}$  ;  $\blacksquare\blacksquare\blacksquare$  :  $\text{TBADS}$ . — : ajustement par le modèle de Langmuir

La position relative des courbes de tension interfaciale sont en accord avec le caractère hydrophobe croissant des composés de chaque série. Cependant, l'amplitude de ces courbes varie au sein de chaque série d'un composé à l'autre. Pour la série des  $C_n\text{TAB}$ , les deux composés en  $C_{12}$  et  $C_{16}$ , bien qu'ayant une activité de surface inférieure, sont capables à des concentrations élevées d'abaisser la tension interfaciale jusqu'à une valeur de 2 ou 3  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Le composé en  $C_{18}$  est plus efficace à faible concentration mais la valeur de  $\gamma$  atteinte à la CAC est encore relativement élevée (8,8  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Cet effet est encore plus marqué pour la série des  $\text{TAADS}$ , pour lesquels l'amplitude de la courbe diminue nettement avec la longueur de chaîne des contre ions ammoniums quaternaires. Pour le  $\text{TBADS}$ , l'amplitude de la courbe est très faible puisque ce composé n'abaisse la tension interfaciale que de 2  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  lorsque la CAC est atteinte.

L'ajustement de ces courbes peut être obtenu par le modèle idéal de Langmuir, en accord avec nos observations et les données de la littérature. Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

**Tableau 3 :** Paramètres d'adsorption à l'interface eau/huile (modèle de Langmuir) des TAADS et C<sub>n</sub>TAB

	$K_L / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Gamma_m / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	$A_{\text{min}} / \text{Å}^2$
C <sub>12</sub> TAB	1,5	$2,2 \times 10^{-6}$	75
C <sub>16</sub> TAB	110	$2,1 \times 10^{-6}$	80
C <sub>18</sub> TAB	151	$1,9 \times 10^{-6}$	87
TEADS	16	$1,8 \times 10^{-6}$	92
TPADS	70	$1 \times 10^{-6}$	160
TBADS	210	$0,5 \times 10^{-6}$	320

Si on compare l'ensemble de ces résultats à ceux obtenus à l'interface eau/air (donnés en annexe), on retrouve les différences de comportements déjà décrits au premier chapitre : valeurs de  $K_L$  plus importantes et des valeurs de  $\Gamma_m$  plus petites à l'interface eau/huile.

Au sein de chaque série, les résultats quantitatifs confirment les tendances attendues. En effet, la constante d'adsorption  $K_L$  augmente pour les deux séries de composés avec le caractère hydrophobe. Une variation importante de ce paramètre est obtenue entre C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub> (multiplié par un facteur 73 pour un incrément de 4 atomes de carbone), cette différence est plus faible de C<sub>16</sub> à C<sub>18</sub> (multiplié par un facteur 1,4 pour un incrément de 2 atomes de carbone). En ce qui concerne les TAADS, par contre, la variation de  $K_L$  est plus régulière d'un composé à l'autre. En effet ce paramètre est multiplié par un facteur 4 de TEADS à TPADS puis d'un facteur 3 de TPADS à TBADS. Cette différence d'échelonnement des valeurs entre les deux séries a déjà été mise en évidence pour les propriétés de partage ou encore le rapport CMC/CAC. La relation entre ces

---

paramètres et le nombre d'atomes de carbone des chaînes alkyles est plus linéaire pour la série des TAADS que pour les C<sub>n</sub>TAB. Pour cette dernière série, la concentration surfacique  $\Gamma_m$ , diminue mais très faiblement d'un composé à l'autre. Ceci se traduit par une aire minimum à l'interface qui n'augmente que légèrement de 75 à 87 Å<sup>2</sup>. Dans la série, cette faible variation s'explique par le fait que c'est la longueur de la chaîne alkyle qui varie limitant l'impact sur la surface occupée par le tensioactif à l'interface. La variation obtenue pour ce même paramètre est beaucoup importante dans la série des TAADS. Ceci est en accord qualitatif avec une variation de l'aire de la tête polaire due à l'augmentation du volume du contre ion tétraalkylammonium. Les variations sont cependant très importantes et la contribution de 4 groupements CH<sub>2</sub> n'explique pas l'augmentation observée. On peut donc penser qu'un empilement compact à l'interface n'est pas à l'origine de ces valeurs mais que les propriétés du bulk, donnant lieu à une agrégation précoce en présence de solvant organique, limitent l'adsorption du tensioactif à l'interface.

#### **IV. Relation propriétés physico-chimiques - instabilité**

La première étude théorique concernant l'apparition de l'instabilité de Marangoni induite par le transfert d'un soluté entre deux solvants non miscibles a été réalisée par Sterling et Scriven (1959 ; 1960). Ces auteurs ont effectué une analyse de stabilité linéaire et établi des critères permettant de prévoir le transfert instable du soluté. Les critères proposés par Sterling et Scriven ne couvraient cependant pas les nombreuses situations explorées expérimentalement. D'autres études théoriques tenant compte de processus supplémentaires tels que l'adsorption /désorption (Hennenberg et al. 1980 ; 1981), les effets thermiques (Perez et al. 1975), la gravité (Sorensen et al. 1980) et une réaction interfaciale (Mendez-Tatsis et al. 1996), ont ensuite été réalisées. Cependant, ces travaux ont donné lieu à l'établissement de critères pas toujours exploitables à partir d'études expérimentales, soit à cause de leur complexité ou d'hypothèses peu réalistes. Finalement, l'étude initiale de Sterling et Scriven reste toujours la référence (Kovalchuk et al. 2006) lorsqu'il s'agit de comparer expérience et théorie.

Selon ces auteurs, les conditions favorisant l'apparition de l'instabilité sont :

- l'éloignement de l'équilibre de partage
- la formation de forts gradients de concentration normaux à l'interface
- une activité de surface du soluté élevée

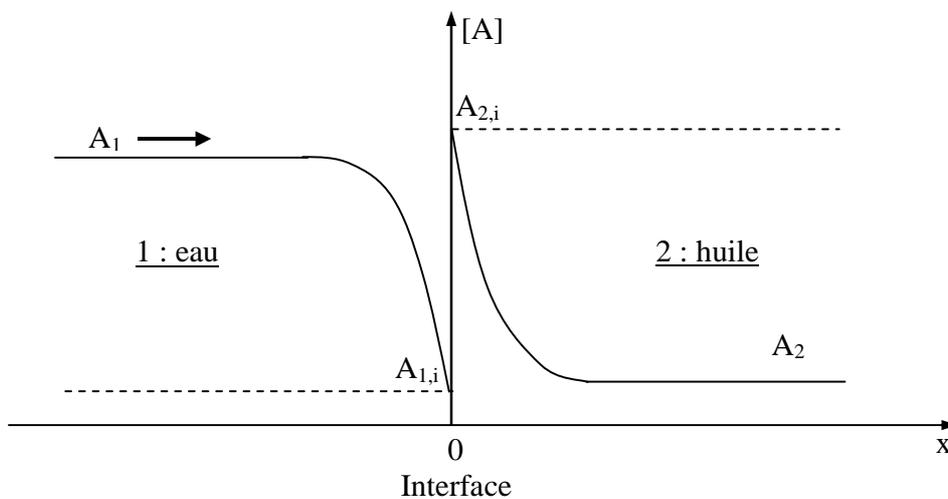
- 
- le transfert du soluté vers la phase de plus faible viscosité et/ou dans laquelle le coefficient de diffusion est le plus grand.

On peut rajouter à ces critères, celui proposé par Agble et al (2000 ; 2001) et s'appliquant au cas particulier du transfert de tensioactifs. Pour ces composés dont l'une des propriétés importante est leur capacité d'adsorption, il est nécessaire que la concentration d'espèce adsorbée à l'interface soit relativement faible. En effet, il est connu dans la littérature qu'une concentration trop élevée de tensioactifs adsorbés a pour effet d'inhiber l'instabilité (Garner et al. 1953). La monocouche formée à l'interface diminue sa flexibilité et la possibilité d'amplifier une perturbation.

Nous allons maintenant analyser l'ensemble de ces critères au regard de nos résultats expérimentaux et des propriétés physico-chimiques établies pour les deux séries de composés et ce successivement dans les deux directions du transfert.

#### **IV. 1. Transfert de l'eau vers l'huile**

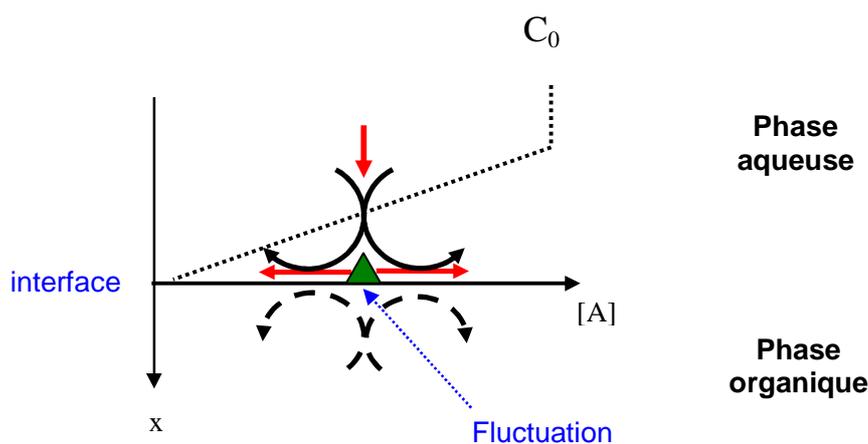
Nous avons vu au paragraphe (III.1) que, mis à part le C<sub>12</sub>TAB, tous les composés ont un coefficient de partage en faveur de la phase organique. Dans le domaine de concentration donnant lieu à l'observation de l'instabilité, de 80 à 99 % du tensioactif est transféré vers cette phase à l'équilibre. Ce fort coefficient de partage est également la source de gradients normaux élevés. Le profil de concentration dans la direction perpendiculaire à l'interface, peut être schématisé de la façon suivante :



**Schéma 3 :** Profil de concentration au cours du transfert de A de la phase 1 vers la phase 2. L'axe des ordonnées représente la concentration de [A] et également la position de l'interface, x représente la distance à l'interface.  $A_1$  et  $A_2$  sont les concentrations initiales,  $A_{1,i}$  et  $A_{2,i}$  les concentrations dans la sous-couche au contact de l'interface. En pointillé : équilibre de partage.

Pour ce schéma qualitatif, nous n'avons pas pris en compte la dissociation du tensioactif en phase aqueuse. Nous considérons ici le transfert d'un composé unique. Dans l'hypothèse d'un transfert limité par la vitesse de diffusion, le rapport des concentrations à l'interface est donné par la constante d'équilibre de partage ( $[A_{2,i}]/[A_{1,i}] = K_p$ ). Les gradients normaux déterminent de plus la quantité de tensioactifs adsorbés à l'interface. En effet, pour le type de tensioactifs classiques utilisés pour nos études l'adsorption est limitée par la diffusion (Deshikan et al. 1998 ; Miller et al. 1991), la concentration de tensioactifs adsorbés est donc déterminée par la concentration dans la sous-couche du côté de la phase aqueuse (soit ici  $A_{1,i}$ ). Un fort coefficient de partage favorise donc des gradients normaux importants et une faible concentration de tensioactifs adsorbés. Tous les composés sont des tensioactifs, ils ont donc par définition une forte activité de surface. En ce qui concerne la direction du transfert, la viscosité de l'eau (1 Cpo à 20°C) est bien supérieure à celle du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,44 Cpo à 20°C), les coefficients de diffusion calculés grâce à la méthode de corrélation empirique de Wilke et Chang (Reid et al. 1958) donnent également pour tous les tensioactifs un coefficient de diffusion qui est à peu près deux fois plus grand dans l'eau que dans l'huile. Autrement dit le critère concernant la direction du transfert est bien vérifié lorsqu'il a lieu de l'eau vers l'huile.

Nous pouvons à partir de ces critères expliquer qualitativement le déroulement d'une expérience. Dans tous les cas, on observe, avant l'apparition des oscillations, une période d'induction au cours de laquelle la tension interfaciale augmente. En effet, lorsque les deux phases sont mises en contact, elles sont homogènes et la concentration dans la sous-couche aqueuse est élevée induisant une concentration de tensioactifs adsorbée trop importante pour que l'instabilité apparaisse. Sous l'effet du transfert, les gradients normaux apparaissent, réduisant la concentration dans la sous-couche aqueuse et donc la concentration de tensioactifs adsorbés. Ceci induit l'augmentation de la tension interfaciale observée pendant la phase d'induction. Lorsque la concentration de molécules adsorbées devient suffisamment faible, les molécules adsorbées sont mobiles et une inhomogénéité peut alors apparaître localement. Un excès local de tensioactif induit un gradient de tension interfaciale à l'origine du déplacement du fluide dans la direction radiale. Ceci induit un flux vertical descendant qui apporte à l'interface une solution plus concentrée de tensioactif. La perturbation initiale est alors amplifiée (Schéma 4).



**Schéma 4 :** Instabilité convective induite par le transfert de tensioactif de la phase aqueuse vers la phase organique. En pointillé gradient de concentration à proximité de l'interface. Les flèches rouges indiquent la direction des flux, le flux vertical est à l'origine de l'amplification de la perturbation initiale.

Les mouvements induits ont pour effet d'homogénéiser le milieu. L'interface, d'une part, à cause de l'adsorption rapide du tensioactif entraîné par le flux vertical ; la monocouche formée est alors plus compacte. La phase aqueuse, d'autre part, par l'effet de l'agitation violente induite par l'instabilité à proximité de l'interface. Les gradients détruits, le régime diffusif est alors rétabli jusqu'à ce que les gradients atteignent à nouveau la valeur critique.

---

D'un point de vue de nos résultats expérimentaux, la comparaison des propriétés physico-chimiques aux domaines d'apparition de l'instabilité (Schéma 1) apporte des éléments qui viennent confirmer cette interprétation. La première observation concerne le rôle éventuel de l'agrégation en phase aqueuse. Pour les deux composés les plus hydrophiles, C<sub>12</sub>TAB et TEADS, l'instabilité est observée pour un domaine de concentration inférieur à la CAC alors que pour tous les autres composés l'instabilité est observées pour des concentrations très supérieures à la CAC. On peut donc conclure que l'agrégation en phase aqueuse ne joue pas un rôle déterminant pour l'instabilité.

On vient de voir que pour que l'instabilité se produise, il est indispensable que les gradients normaux induits par le partage soient suffisamment élevés et conduisent à l'interface à une concentration de tensioactifs adsorbés intermédiaire favorisant l'apparition d'inhomogénéités. Dans tous les cas, les mesures montrent une diminution du niveau moyen de la tension interfaciale mesurée pendant les oscillations, avec la concentration initiale. Lorsque la concentration initiale est trop petite la tension interfaciale mesurée au cours du temps est élevée, la quantité de tensioactifs adsorbés est certainement trop faible pour que l'instabilité apparaisse. Lorsqu'on augmente la concentration initiale, le niveau de la tension interfaciale diminue montrant un domaine de valeurs intermédiaires pour lesquelles gradients normaux et adsorption sont favorables. On atteint ensuite des niveaux de concentration pour lesquelles la tension interfaciale devient plus petite indiquant une forte adsorption à l'interface. La monocouche formée est alors trop compacte et inhibe certainement la possibilité de formation de gradients de tension interfaciale.

Pour la série des alkyltriméthylammoniums la limite inférieure d'apparition de l'instabilité est la même pour les composés en C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub> alors que les oscillations apparaissent pour le C<sub>18</sub> à des concentrations 10 fois plus faibles. Ce composé présente une constante de partage 3 fois plus grande que le C<sub>16</sub>, les gradients normaux atteindront leur valeur critique pour une concentration inférieure. Ce composé présente également une activité de surface supérieure et donc la possibilité de gradients de tension interfaciale pour une concentration de tensioactifs également plus petite. L'évolution est différente pour la série des TAADS, la limite inférieure est à nouveau la même pour les deux composés de plus courtes chaînes, par contre le domaine d'oscillation est décalé vers les fortes concentrations pour le TBADS. Dans ce cas, le coefficient de partage augmente beaucoup plus fortement (facteur 100) au sein de la série, on peut alors penser que

---

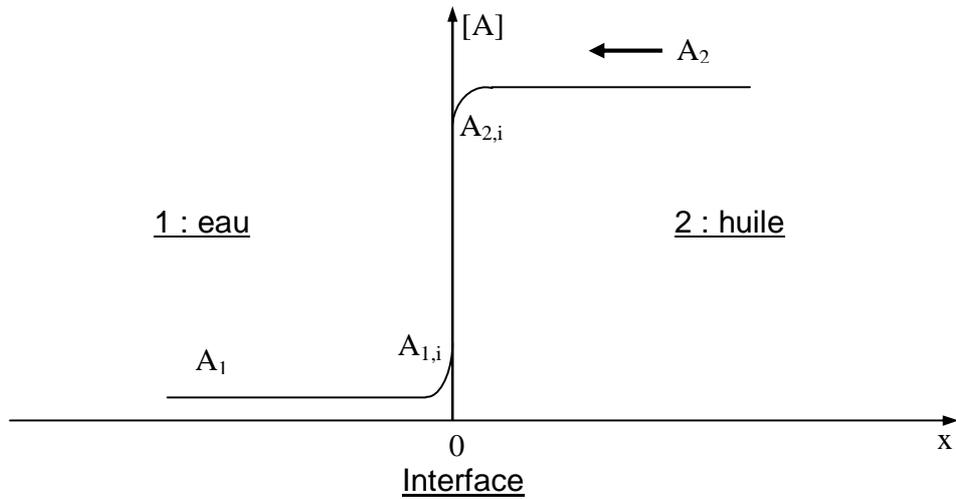
malgré des gradients normaux importants c'est la concentration dans la sous-couche ( $A_{1,i}$ ) et donc de tensioactifs adsorbés qui est trop faible pour induire l'instabilité.

Les deux composés dont le domaine d'apparition de l'instabilité est le plus étroit sont dans les deux cas les composés les plus hydrophiles,  $C_{12}$ TAB et TEADS. On peut penser que les gradients normaux induits par le partage conduisent rapidement à une concentration dans la sous-couche ( $A_{1,i}$ ) trop importante pour que la mobilité des tensioactifs adsorbés à l'interface permette la formation de gradients de tension interfaciale. Pour  $C_{16}$ , TPADS et TBADS le domaine s'étend de façon plus importante car le partage assure une concentration  $A_{1,i}$  plus faible. Cet effet est favorisé dans le cas de TPADS et TBADS par une valeur de CAC précoce qui limite la quantité adsorbée à l'interface ( $A_{\min}$  très grand). Pour le  $C_{18}$ , l'évolution est différente car la limite supérieure d'apparition de l'instabilité est en fait la limite du domaine de concentration exploré, ce composé n'étant plus soluble en phase aqueuse au-delà de cette concentration.

Dans le cas du transfert de l'eau vers l'huile, l'ensemble des critères proposés par Sterling et Scriven sont bien vérifiés et les domaines d'apparition de l'instabilité peuvent s'expliquer par leur propriétés d'équilibre. Cette interprétation reste cependant qualitative et seule une modélisation réaliste de ces systèmes pourrait confirmer ces hypothèses.

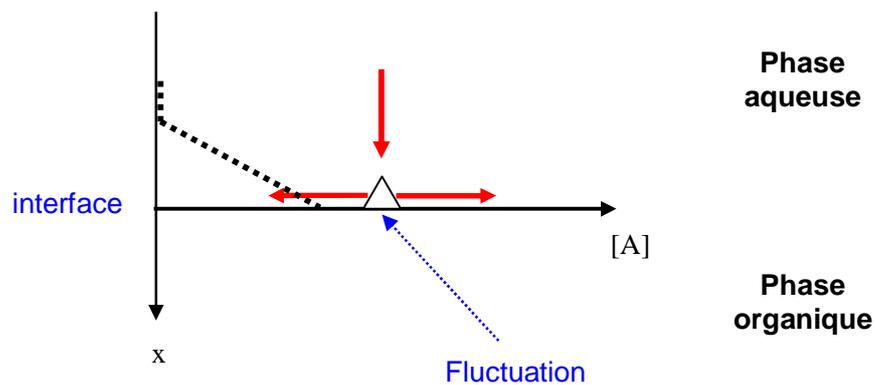
#### **IV. 2. Transfert de l'huile vers l'eau**

Nous avons pour trois de nos composés, le  $C_{18}$ TAB et pour les deux TAADS de plus longue chaîne observé des oscillations dans les deux directions du transfert. L'analyse des conditions d'apparition de l'instabilité dans ce cas met en fait en défaut les critères proposés ci-dessus. Les valeurs relatives de viscosité des deux solvants ainsi que le rapport des coefficients de diffusion ne sont évidemment plus respectés dans ces conditions. D'autres propriétés ne sont également plus respectées. Le partage vers la phase aqueuse est pour ces composés extrêmement faibles. On attend typiquement pour, par exemple, le TBADS à peine 0,1 % de ce composé en phase aqueuse à l'équilibre de partage. Le système est donc peu éloigné de l'équilibre et les gradients normaux sont dans ces conditions très faibles (Schéma 5).



**Schéma 5 :** Profil de concentration au cours du transfert de A de la phase 2 vers la phase 1. L'axe des ordonnées représente la concentration de [A] et également la position de l'interface, x représente la distance à l'interface.  $A_1$  et  $A_2$  sont les concentrations initiales,  $A_{1,i}$  et  $A_{2,i}$  les concentrations dans la sous-couche au contact de l'interface.

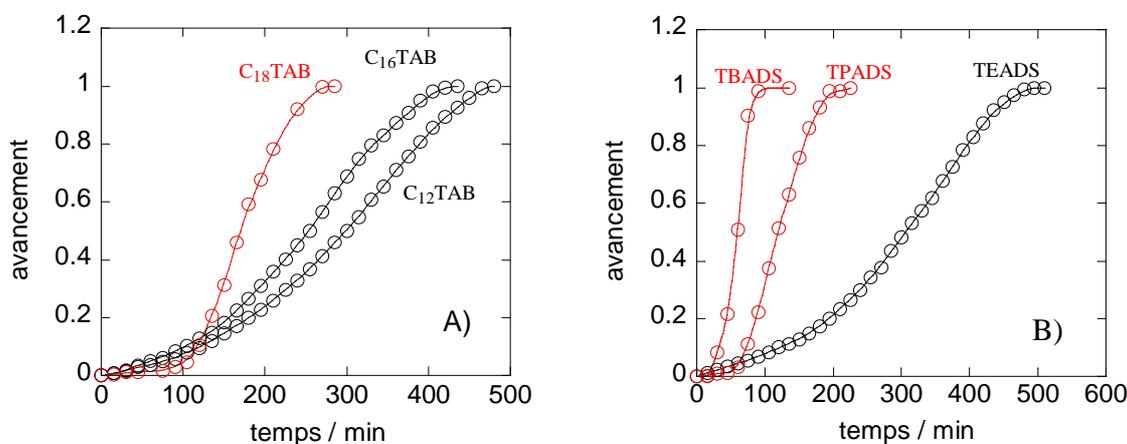
Les prévisions de la théorie sont donc ici mises en défaut. Lors du transfert de la phase organique vers la phase aqueuse, l'inversion des gradients de concentration à proximité de l'interface ne permet plus d'expliquer la possibilité d'amplification de la perturbation initiale (Schéma 6).



**Schéma 6 :** inhibition de la perturbation initiale lors du transfert de tensioactif de la phase organique vers la phase aqueuse. En pointillé, gradient de concentration à proximité de l'interface. Les flèches rouges indiquent la direction des flux, le flux vertical devrait cette fois inhiber la perturbation initiale.

Les gradients formés dans ce cas à proximité de l'interface sont inversés, une fluctuation apparaissant sur celle-ci va entraîner un flux dans la direction radiale mais le flux induit dans la direction verticale en phase aqueuse va entraîner vers l'interface une solution moins concentrée et donc va inhiber et non plus amplifier la perturbation initiale. Nous n'avons à l'heure actuelle aucune explication concernant l'observation des oscillations pour ces trois composés lorsque le transfert a lieu de l'huile vers l'eau. Cependant, au cours de nos travaux concernant les propriétés de ces composés nous avons effectué l'étude des cinétiques de transfert et nos observations pourraient apporter des éléments intéressants.

Nous avons montré grâce aux mesures effectuées à l'équilibre que tous les composés impliqués donnent lieu à la formation en phase aqueuse d'une microémulsion huile dans l'eau. Nos observations ont également montré que cette propriété va de pair avec une cinétique de transfert autocatalytique. Nous avons donc transposé ces systèmes dans le réacteur cylindrique conçu pour les études cinétiques et effectivement observés des courbes temporelles accélérantes pour tous les composés (Figure 5).



**Figure 5 :** Cinétique de transfert de la phase organique (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) vers la phase aqueuse. A) C<sub>12</sub>TAB, C<sub>16</sub>TAB, C<sub>18</sub>TAB ; B) TEADS, TPADS, TBADS. En rouge, effet autocatalytique le plus marqué pour les composés donnant lieu à l'observation de l'instabilité lors du transfert de la phase organique vers la phase aqueuse.

La prévision est vérifiée dans tous les cas. On remarque cependant que l'effet autocatalytique, clairement lié à la taille des tensioactifs, est de plus en plus marqué lorsque le caractère hydrophobe (qui va de paire avec une activité de surface croissante) augmente. Nous avons

---

mesuré la quantité de solvant solubilisé dans les agrégats, ces mesures montrent que l'effet d'accélération est directement corrélé à la quantité de solvant solubilisé dans les agrégats. Cet effet est très net pour le C<sub>18</sub>TAB et pour TPADS et TBADS. Les composés donnant lieu à l'effet d'accélération le plus important sont également ceux pour lesquels l'instabilité périodique a été observée lors du transfert de la phase organique vers la phase aqueuse.

L'observation d'instabilité dans cette direction du transfert qui contredit les prévisions de la littérature doit donc impliquer des processus non pris en compte dans l'étude théorique. Cet effet de transfert autocatalytique pourrait donc jouer un rôle. En effet, la limite du domaine de concentration pour lequel les oscillations ont été observées conduit systématiquement à une concentration de tensioactif en phase aqueuse supérieure à la CAC. Les gradients de concentration, source de l'instabilité, sont établis au cours du transfert diffusif initialement induit par le partage. En système biphasique, on peut considérer que les conditions d'équilibre sont toujours respectées à l'interface. La concentration critique menant au transfert autocatalytique est donc dans tous les cas atteinte dès que les gradients de concentration normaux sont établis.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié plusieurs systèmes biphasiques donnant lieu pour certains à des oscillations périodiques dans les deux directions par un simple transfert de tensioactif. Les principales propriétés physicochimiques (adsorption, partage) des différents composés ont été obtenues. Pour l'ensemble des composés étudiés (C<sub>n</sub>TAB, TAADS), l'instabilité est, comme prévue dans la littérature, effectivement observée lorsque le tensioactif est transféré de la phase aqueuse vers la phase organique. Dans tous les cas, les oscillations sont favorisées par une forte activité de surface et une faible concentration de tensioactifs adsorbés. Nous avons également observé pour C<sub>18</sub>TAB et pour les deux paires d'ion de plus longue chaîne (TPADS et TBADS) des oscillations dans le cas où le transfert a lieu vers la phase aqueuse. Les prévisions de la théorie sont dans ce cas mises en défaut. Lors du transfert de la phase organique vers la phase aqueuse, l'inversion des gradients de concentration à proximité de l'interface ne permet plus d'expliquer la possibilité d'amplification d'une perturbation initiale. Les études de la cinétique de transfert de la phase organique vers la phase aqueuse pour les deux séries ont montré une dynamique autocatalytique. L'effet d'accélération le plus important a été observé pour les composés les plus hydrophobes (C<sub>18</sub>TAB, TPADS et TBADS) pour lesquels l'instabilité

---

périodique a été observée lors de transfert de la phase organique vers la phase aqueuse. Cette observation qui contredit les prévisions de la théorie pourrait être liée au transfert autocatalytique. L'implication de l'autocatalyse dans l'apparition de l'instabilité reste à prouver mais nous allons voir dans le chapitre suivant qu'un tel effet peut être observé dans un autre type de système, réactif cette fois, donnant lieu à l'observation de cellules de convections induites par l'instabilité de Marangoni.

---

## Bibliographie du chapitre 3

**Agble, D.; Mendes-Tatsis, M. A.** "The Prediction of Marangoni Convection in Binary Liquid-Liquid Systems with Added Surfactants." *Int. J. Heat Mass Transfer*. **2001**, *44*, 1439.

**Agble, D.; Mendes-Tatsis, M. A.** "The Effect of Surfactant on Interfacial Mass Transfer in Binary Liquid-Liquid Systems." *Int. J. Heat Mass Transfer*. **2000**, *43*, 1025.

**Benraou, M.; Bales, B. L.; Zana, R.** "Effect of the Nature of the Counterion on the Properties of Anionic Surfactants. 1. cmc, Ionization Degree at the cmc and Aggregation Number of Micelles of Sodium, Cesium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, and Tetrabutylammonium Dodecyl Sulfates." *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 13432.

**Calculated using the Wilke and Chang empirical correlation method; Reid, R.; Sherwood, T. K.** "*The properties of Gases and Liquids*"; McGraw-Hill : New York. **1958**, p 549.

**Deshikan, S. D.; Bush, D.; Eschenazi, E.; Papadopoulos, K. D.** "SDS, Brij58 and CTAB at the dodecane-water interface." *Colloids Surf. A*. **1998**, *136*, 133.

**Garner, F. H.; Hale, A. R.** "The effect of surface active agents in liquid extraction processes." *Chem. Eng. Sci.* **1953**, *2*, 157.

**Hennenberg, M.; Bisch, P. M.; Vignes-Adler, M.; Sanfeld, A.** "Mass Transfer, Marangoni Effect, and Instability of Interfacial Longitudinal Waves. II. Diffusional Exchanges and Adsorption—Desorption Processes." *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *74*, 495.

**Hennenberg, M.; Sandfeld, A.; Bisch, P. M.** "Adsorption-Desorption Barrier, Diffusional Exchange and Surface Instabilities of Longitudinal Waves for Aperiodic regimes." *A. I. C. h. E. J.* **1981**, *26*, 1002.

**Kovalchuk, N. M.; Vollhardt, D.** "Marangoni instability and spontaneous non-linear oscillations produced at liquid interfaces by surfactant transfer." *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *120*, 1.

**Lu, J. R.; Simister, E. A.; Thomas, R. K.; Penfold, J.** "Adsorption of alkyltrimethyl ammonium bromide at the air-water interface." *Progr Colloid Polym Sci.* **1993**, *93*, 92.

**Mendes-Tatsis, M. A.; Ortiz, E. S. P. D.** "Marangoni Instabilities in Systems with an Interfacial Chemical Reaction." *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 3755.

**Miller, R.; Kretzschmar, G.** "Adsorption kinetics of surfactants at fluid interfaces." *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *37*, 97.

**Perez De Ortiz, E. S.; Sawisrowski, H.** "Stability analysis of liquid-liquid systems under conditions of simultaneous heat and mass transfer." *Chem. Eng. Sci.* **1975**, *30*, 1527.

---

**Pradines, V.** ; Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier **2006**.

**Sørensen, T. S.; Hennenberg, M.; Sanfeld, A.** "Marangoni Instability at a Spherical Interface." *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*. **1980**, 76, 1170.

**Scriven, L. E.; Sterling, C. V.** "The Marangoni Effects." *Nature*. **1960**, 187, 186-188.

**Sterling, C. V.; Scriven, L. E.** "Interfacial Turbulence : Hydrodynamic Instability and the Marangoni Effect." *A. I. C. h. E. J.* **1959**, 5, 514.

**Stubenrauch, C.; Fainerman, V. B.; Aksenenko, E. V.; Miller, R.** "Adsorption Behavior and Dilational Rheology of the Cationic Alkyl Trimethylammonium Bromides at the Water/Air Interface." *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 7286.

---

# *Chapitre 4*

## *Le système*

*Chlorure de Myristoyle/  
hydroxyde de potassium*



---

## I. Introduction

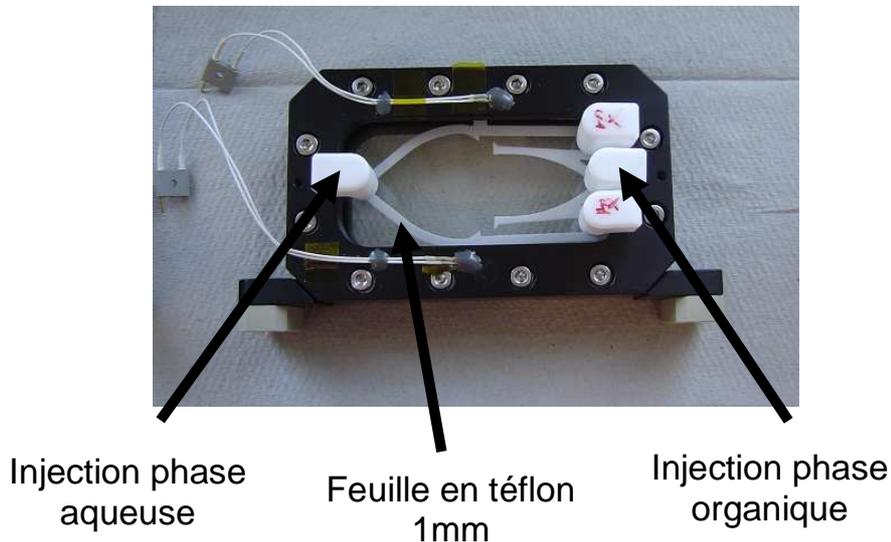
Nous avons été associés, dans le cadre d'un programme de recherche de l'Agence Spatiale Européenne (ESA), intitulé "*Chemo-hydrodynamic instabilities and pattern at interfaces between reactive solutions*", aux travaux portant sur l'interprétation d'expériences effectuées par le groupe de **Kerstin Eckert** (Dresde) au cours de missions en fusée sonde, MASER 10 et 11. Le système choisi est la réaction d'hydrolyse biphasique du chlorure de myristoyle ( $\text{RCOCl}$  ;  $\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ). Ce composé très faiblement soluble dans l'eau, est initialement solubilisé dans une phase organique (hexane) et mis au contact d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH). Le transfert du chlorure de myristoyle vers la phase aqueuse est induit par la réaction d'hydrolyse qui donne lieu à la formation de composés tensioactifs. Les études réalisées dans la géométrie de la cellule Hele-Shaw (Shi et al. 2005 , 2008) ont montré que cette réaction biphasique donne lieu à un régime bien défini de cellules convectives de Marangoni.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps rapporter les résultats obtenus par **Kerstin Eckert** en cellule Hele-Shaw. Notre objectif est de déterminer les processus chimiques mis en jeu et nous avons pour cela effectué une étude cinétique de la réaction d'hydrolyse. La cinétique obtenue présente une courbe fortement accélérante. On est donc, comme au chapitre précédent, en présence d'un processus autocatalytique. Nous verrons dans la partie discussion qu'un tel effet pouvait être attendu. Des réactions biphasiques autocatalytiques, donnant lieu à la formation de composés tensioactifs, ont en effet déjà été décrites dans la littérature (Gagnaire et al. 2000 ; Chen et al. 2008). Des travaux sur des tels systèmes ont d'ailleurs déjà été menés dans notre équipe de recherche (Buhse et al. 1998 ; Tixier et al. 2000). Nous verrons cependant que l'origine de l'autocatalyse est certainement pour ce système différente de celle proposée lors des études précédentes. Nous verrons ensuite comment l'autocatalyse peut favoriser l'apparition de l'instabilité.

---

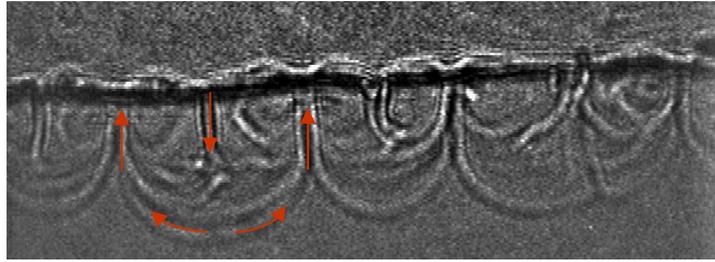
## II. Mise en évidence de l'instabilité convective

Les expériences décrites dans cette partie ont été effectuées par Kerstin Eckert.



**Figure 1 :** Cellule de Hele-Shaw utilisée en microgravité.

La cellule de Hele-Shaw utilisée ici a été spécialement conçue pour les expériences embarquées. Le réacteur est formé de deux fenêtres en quartz séparées par une feuille en téflon de 1 mm d'épaisseur. L'utilisation de ce réacteur permet l'étude de structures quasi-bidimensionnelles dont la caractérisation est plus aisée (ombroscopie, interférométrie) (Martin et al. 2002). La cellule utilisée est constituée de deux compartiments : l'un (à gauche) doit recevoir la phase aqueuse, le deuxième (à droite) la phase organique. A l'extrémité de ce dernier deux canaux permettent de chasser l'air pendant le remplissage. Les petits onglets qui se trouvent au bord de chaque compartiment ont une grande importance lors de la mise en contact des deux phases. Les expériences effectuées à terre, lorsque la cellule de Hele-Shaw est placée en position verticale, ont montré un régime de convections de Marangoni entretenues autour d'une interface qui reste plane.

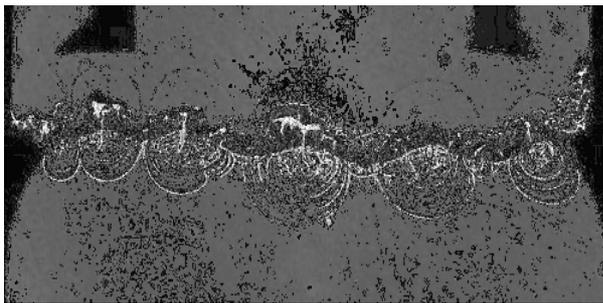


**Figure 2 :** Instabilité observée en cellule de Hele-Shaw placée en position verticale.

Nous avons représenté par des flèches rouges la direction des flux convectifs. Le fluide est amené de l'extérieur de la cellule vers l'interface; il circule le long de l'interface et est ensuite éjecté au centre de la cellule.

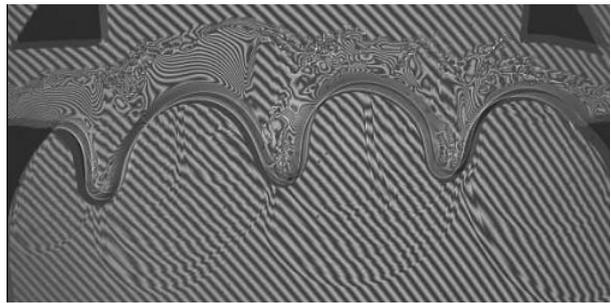
En microgravité et au cours de la mission MASER 10, un comportement différent a été obtenu.

A) Phase organique



Phase aqueuse

B) Phase organique



Phase aqueuse

**Figure 3 :** Instabilité observée en cellule de Hele-Shaw. A) régime de convection entretenu. B) Phénomène de digitation observé en microgravité (MASER 10).

Dans ce cas, les cellules de convection sont initialement formées autour d'une interface présentant de légères déformations. Ces déformations prennent ensuite de l'amplitude pour devenir dominantes et donnent lieu à un régime de digitation. Ces fortes déformations de l'interface sont certainement le signe de valeurs localement très faibles de la tension interfaciale.

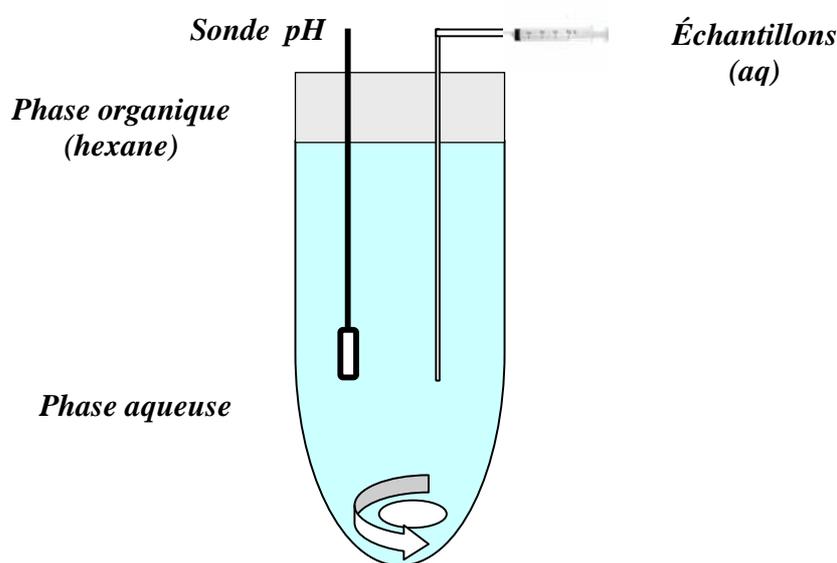
---

### III. Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse

Afin de mettre en évidence les processus chimiques mis en jeu au cours de la réaction biphasique à l'origine de cette instabilité, nous avons effectué une étude expérimentale de la cinétique de la réaction d'hydrolyse biphasique du chlorure de myristoyle (RCOCl).

#### III. 1. Montage expérimental

Les études cinétiques ont été effectuées dans le réacteur cylindrique (Schéma 1) déjà utilisé pour les études cinétique de transfert de tensioactifs aux chapitres précédents.



**Schéma 1 :** Réacteur cylindrique, géométrie utilisée pour l'étude de la cinétique d'hydrolyse biphasique du chlorure de Myristoyle. ( $V_{aq} \neq V_{org}$ ).

100 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été introduit dans le réacteur. Avant l'addition de la phase organique, une électrode pH et un long tube en téflon connecté à une seringue en verre ont été placés dans la phase aqueuse. La phase organique, 10 mL d'une solution du chlorure myristoyle ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans l'hexane, a été ensuite versée le long de la paroi interne du réacteur. La phase aqueuse est modérément agitée, ceci afin de considérer que la concentration est homogène tout en maintenant les deux phases clairement séparées. On peut considérer, dans ces conditions que le seul processus de transport est le transfert à l'interface.

---

Pour étudier la cinétique de la réaction, nous avons prélevé 0,5 mL de la phase aqueuse à des intervalles de temps réguliers. La méthode de dosage basée sur la mesure de tension superficielle est décrite en partie expérimentale.

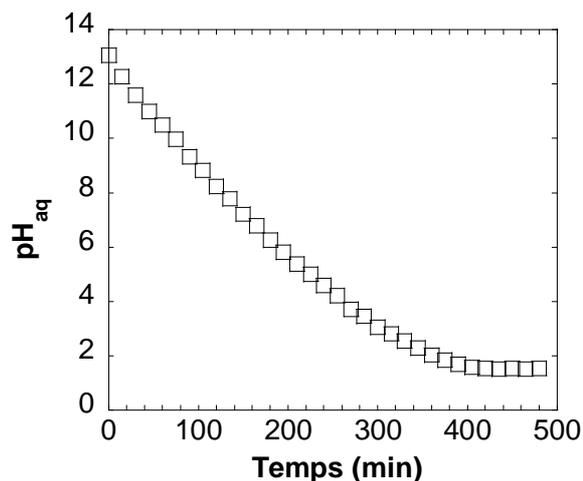
### III. 2. Résultats expérimentaux

#### III. 2. a. Cinétique de la réaction d'hydrolyse de RCOCl

Le chlorure de myristoyle (RCOCl), est extrait en phase aqueuse par la réaction chimique. L'équation de réaction complète peut être représentée par :



Il faut donc deux équivalents de KOH pour que la réaction soit totale. Les conditions expérimentales donnant lieu à l'observation de l'instabilité en cellule de Hele-Shaw font intervenir un défaut de la concentration en KOH. Nous nous sommes donc placés dans des conditions similaires : 1 seul équivalent de KOH a été utilisé en phase aqueuse. Dans ces conditions le pH varie fortement au cours de la réaction, il varie dans ce cas de 13 (0,1 mol.L<sup>-1</sup> KOH) à 1,5. L'évolution du pH au cours de la réaction est représentée à la figure 4.



**Figure 4 :** Evolution temporelle du pH en phase aqueuse au cours de la réaction d'hydrolyse.

---

Deux réactions chimiques successives sont impliquées en phase aqueuse, elles peuvent être représentées par les étapes suivantes :

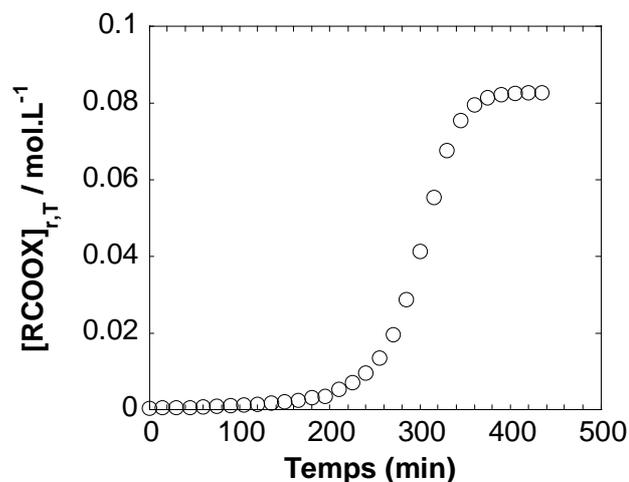


La première étape représente le processus d'hydrolyse du chlorure de myristoyle. Le choix de ces deux étapes est dicté par nos observations expérimentales. D'autres processus pourraient également être pris en compte mais ceci ne changerait pas la dynamique globale du système et les étapes proposées ici ont l'avantage de rendre compte des principaux effets. On devrait, par exemple, rajouter une attaque directe des ions hydroxydes sur le RCOCl. Ce processus a été mis en évidence expérimentalement (David et al. 1984), et la constante de vitesse de cette étape serait plus élevée que l'action de l'eau. Cependant, dans nos conditions expérimentales la quantité d'ions hydroxydes devient rapidement négligeable (pH fortement acide en fin de réaction), l'action de l'eau est donc certainement largement prépondérante en fin de réaction. L'hydrolyse de RCOCl est donc due aux deux processus (attaque de OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O) en début de réaction mais seule la deuxième est suffisamment rapide lorsque le pH diminue. Nous avons donc choisi de ne faire apparaître qu'un seul processus pour l'hydrolyse de ce composé.

En ce qui concerne la deuxième étape, elle représente en fait un bilan et n'est pas non plus réaliste d'un point de vue élémentaire. La dissociation de l'acide (en présence d'eau) donne lieu à la formation de RCOO<sup>-</sup> et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (ion hydronium), ces derniers sont ensuite neutralisés par le processus d'autoprotolyse de l'eau. La représentation choisie permet de rendre compte du fait que pour cet acide faible la présence de base est nécessaire afin de déplacer l'équilibre de dissociation vers la forme basique.

Dans ces conditions, deux produits de réaction sont obtenus : RCOO<sup>-</sup> tant que le milieu est basique, par la suite la proportion de la forme acide RCOOH augmente avec la concentration en protons.

Le dosage de la phase aqueuse par mesure de tension superficielle (voir partie expérimentale) permet de déterminer la concentration globale<sup>(1)</sup> dans cette phase qui est représentée par [RCOOX]<sub>r,T</sub> (Figure 5).



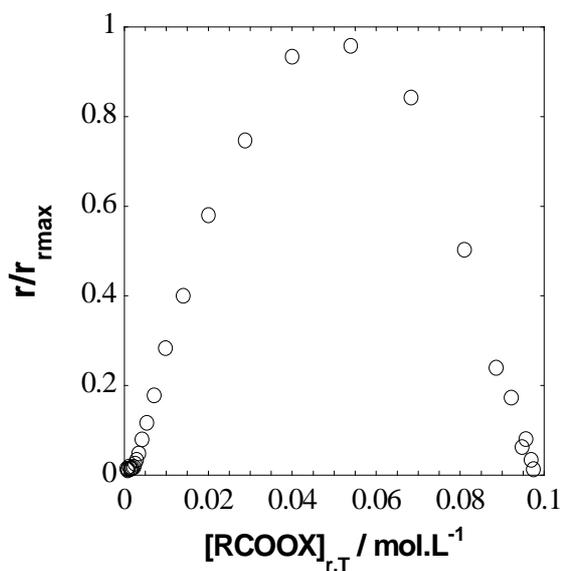
**Figure 5 :** cinétique d'hydrolyse biphasique du chlorure de myristoyle en phase aqueuse.

La cinétique de la réaction montre une courbe sigmoïde fortement accélérante. La courbe présente une phase d'induction suivie d'une accélération, la vitesse diminue ensuite à cause de la consommation du réactif. En fait la concentration en phase aqueuse en fin de réaction est inférieure à la quantité initiale de RCOCl, la fraction manquante se trouve en phase organique sous forme de RCOOH (détecté par spectroscopie Infra-Rouge).

Nous avons représenté dans la Figure 6 la vitesse de la réaction normalisée en fonction de la concentration de RCOOX en phase aqueuse.

(1) Les prélèvements effectués en phase aqueuse pour cette étude cinétique, entraînent une variation important du volume de phase aqueuse au cours de la réaction (14,5 %). Nous avons tenu compte du bilan matière et corrigé les résultats obtenus. La concentration réel en phase aqueuse  $[RCOOX]_{r,T}$  est donnée par :

$$[RCOOX]_{r,T} = \frac{[RCOOX]_T \times V_{réel}}{V_{initiale}} \quad V_{réel} = V_{initiale} - (V_{prélevé} \times P)$$

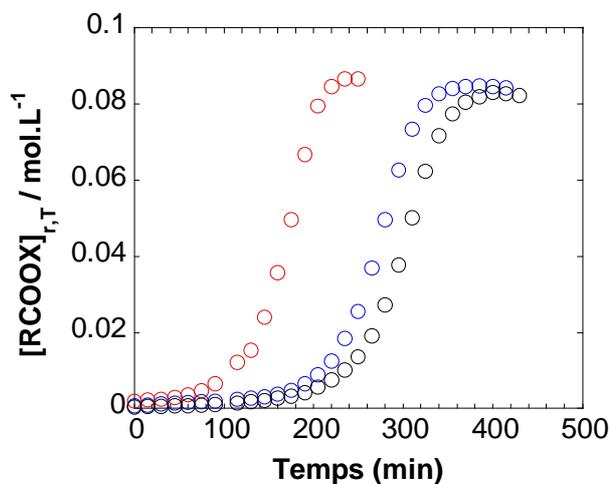


**Figure 6:** Vitesse de la réaction en fonction de la concentration globale en phase aqueuse.

La courbe en forme de cloche montre un maximum lorsque l'avancement atteint la demi-réaction. Pendant la phase d'accélération, la vitesse de la réaction augmente d'un facteur de 100.

### III. 2. b. Effet de l'addition d'ions myristates en phase aqueuse

L'accélération observée est donc le signe d'une réaction autocatalytique. Pour une telle réaction l'accélération est induite par le produit de réaction qui catalyse sa propre formation. Une méthode pour montrer un tel effet est l'ajout, en début de réaction du produit formé. Nous avons pour cela rajouté initialement en phase aqueuse des quantités croissantes de myristate de potassium. Afin de comparer les cinétiques obtenues, nous avons porté sur le même graphe les courbes en l'absence et en présence d'ions myristate (Figure 7).



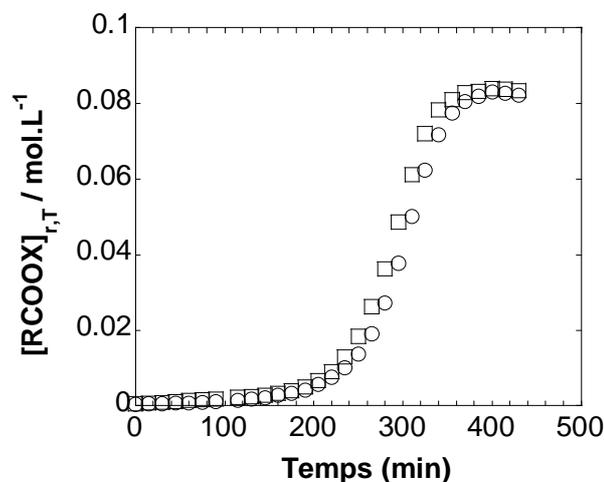
**Figure 7 :** cinétique d'hydrolyse biphasique du chlorure de myristoyle.  $\circ\circ\circ$  : en absence de  $\text{RCOO}^-$  en phase aqueuse ;  $\circ\circ\circ$  :  $[\text{RCOO}^-]_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\circ\circ\circ$  :  $[\text{RCOO}^-]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

L'addition des ions myristate en phase aqueuse, induit une diminution de la période d'induction. L'effet autocatalytique est ainsi confirmé.

### III. 2. c. Cinétique de la réaction d'hydrolyse de $\text{RCOOH}$

Afin de déterminer l'influence de la réaction chimique sur la vitesse globale de la réaction biphasique, nous avons remplacé en phase organique le chlorure de myristoyle par l'acide myristique. Ce composé formé au cours de la réaction a des propriétés similaires à celles du chlorure de myristoyle; il est en effet également très faiblement soluble en phase aqueuse.

Dans la figure 8, nous avons porté sur le même graphe les cinétiques obtenues pour les deux systèmes en présence de  $\text{RCOCl}$  ( $\circ\circ\circ$ ) et  $\text{RCOOH}$  ( $\square\square\square$ ) en phase organique.

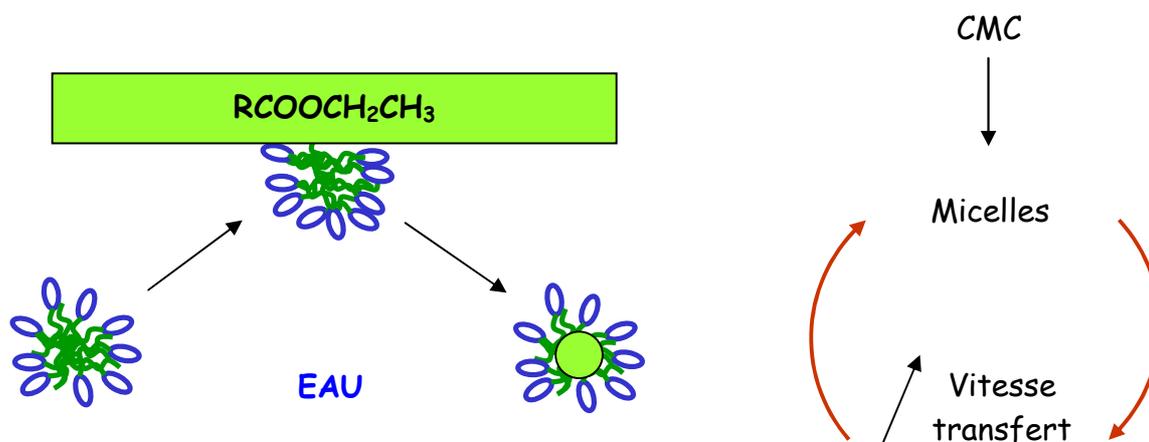


**Figure 8 :** Evolution cinétique de la concentration globale en phase aqueuse. ○○○ :  $[RCOCl]_{0,org} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; □□□ :  $[RCOOH]_{0,org} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les deux courbes montrent que l'évolution des deux systèmes est pratiquement identique. Un léger décalage correspond à la période d'induction, lorsque l'accélération démarre la dynamique des deux systèmes est parfaitement similaire. Ceci indique que la réaction d'hydrolyse est un processus rapide, le processus de transfert est ici déterminant.

### III. 2. d. Discussion

Comme indiqué dans l'introduction, une telle cinétique autocatalytique a déjà été observé pour des systèmes biphasiques siège d'une réaction d'hydrolyse. Le premier exemple d'un tel comportement a été découvert par Bachman et al. (Bachman et al. 1992) dans le cas de l'hydrolyse biphasique de l'octanoate d'éthyle. Le produit de cette réaction est l'ion octanoate, composé ayant des propriétés tensioactives. Les études effectuées dans notre groupe (Roque et al. 2000) consacrées à ce système ont montré que l'effet autocatalytique s'explique de façon quantitative par l'augmentation de la solubilité du réactif dans la phase aqueuse en présence d'agrégats formés dans cette phase lorsque la concentration micellaire critique est atteinte. L'effet autocatalytique peut alors s'expliquer de la façon suivante (Schéma 2) :



**Schéma 2 :** Schéma du mécanisme à l'origine de l'effet autocatalytique pour la réaction d'hydrolyse d'alkanoates d'éthyle.

Lorsque la CMC est atteinte en phase aqueuse, les agrégats formés solubilisent au contact de l'interface une fraction de phase organique (cette phase est dans ce cas constituée par le réactif pur). Ils entraînent ainsi l'octanoate d'éthyle en phase aqueuse dans laquelle il réagit rapidement pour donner lieu à la formation de monomères qui vont former de nouveaux agrégats susceptibles à leur tour de participer au transfert du réactif et ainsi de suite.

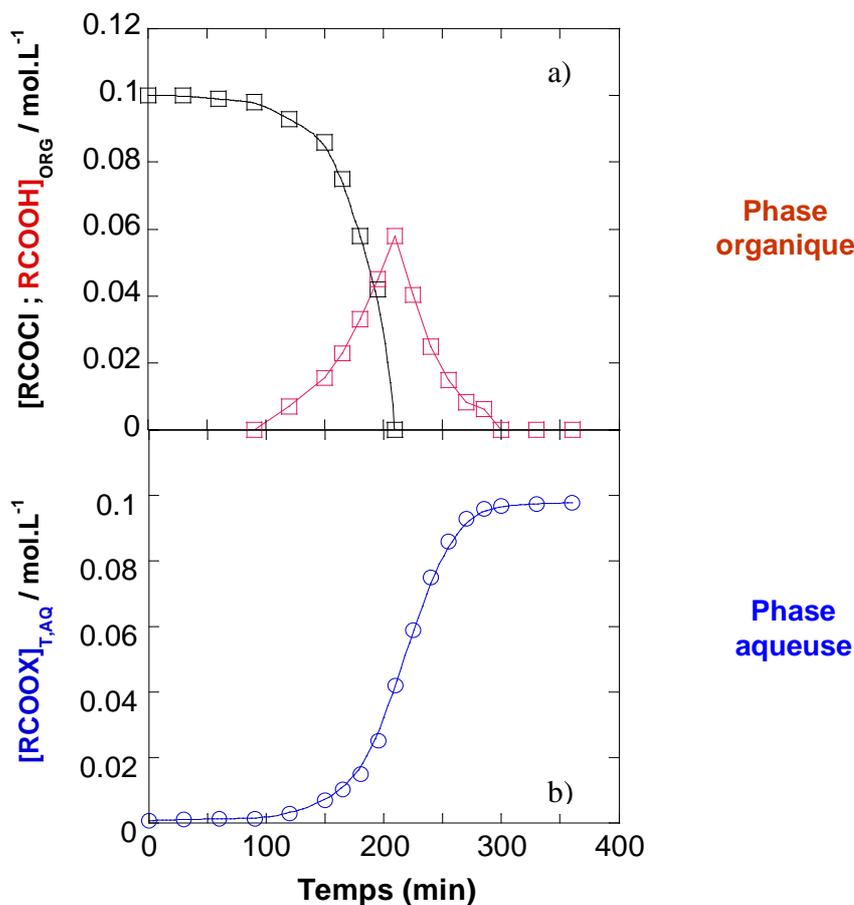
On pourrait penser que le mécanisme mis en jeu lors de la réaction d'hydrolyse du chlorure de myristoyle est similaire. Cependant, le système étudié ici présente des différences fondamentales avec les exemples ci-dessus. Le réactif n'est pas utilisé pur mais il est initialement solubilisé dans un solvant organique (hexane). De plus la variation de pH en phase aqueuse a un effet important sur l'évolution de la composition de celle-ci. En début de réaction, le pH de la phase aqueuse est très élevé et conduit à la formation d'ions myristate, ceux-ci sont connus pour donner lieu à la formation de micelles semblables à celles impliquées dans l'hydrolyse de l'octanoate d'éthyle. On peut donc penser que, au moins en début de réaction, les micelles formées par les ions myristate pourraient jouer un rôle équivalent à celui des ions alkanoates et augmenter la solubilité du réactif en phase aqueuse. Cependant lorsque la concentration en protons augmente dans le milieu, la proportion d'acide myristique augmente également. Lorsque ces deux composés sont présents simultanément dans le milieu ils sont connus pour former des dimères qui induisent d'une part la solubilisation de la forme acide dans l'eau et ne donnent plus lieu à la formation de

---

micelles mais ont la capacité à former spontanément des vésicules (Walde et al. 1994 ; Kralchevsky et al. 2008). Dans ce cas, les micelles ne sont plus à l'origine de l'augmentation de la solubilité du réactif en phase aqueuse, c'est la formation des dimères qui joue dans ce rôle. Cette hypothèse est confortée par la forme de la courbe qui est une sigmoïde pratiquement symétrique, très différente des courbes obtenues dans le cas de l'hydrolyse de l'octanoate d'éthyle. Les dimères formés joueraient donc ici un rôle prépondérant pour l'autocatalyse. Il est également intéressant de noter que ces dimères présentent une activité de surface supérieure à celle des ions myristate (Wen et al. 2000). L'établissement d'un mécanisme réactionnel réaliste nécessite une étude plus approfondie, nous avons pour cela modifié la géométrie expérimentale.

#### **IV. Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse de RCOCl dans une nouvelle géométrie**

Comme aux chapitres précédents, les deux solutions mises en contact sont, cette fois, de volumes égaux. Les deux phases sont agitées (170 rpm) de manière indépendante afin d'assurer leur homogénéité sans toutefois perturber l'interface. L'avantage de cette géométrie est la possibilité de suivre la réaction dans les deux phases (dosage par tension superficielle pour la phase aqueuse, et par spectrophotométrie IR pour la phase organique). Ce système présente de plus l'avantage de permettre l'utilisation de concentrations initiales identiques à celles utilisées pour les expériences en cellule de Hele-Shaw. Les résultats obtenus, représentés dans la Figure 9, montrent un rôle important de la phase organique au cours de la réaction.



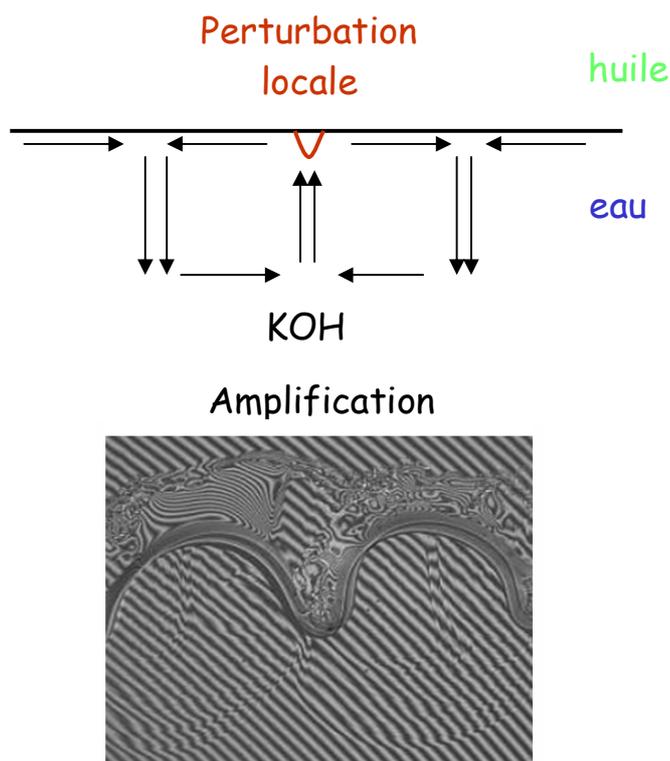
**Figure 9 :** cinétique d'hydrolyse biphasique du chlorure de myristoyle (volumes des phases égaux). a) en phase organique (dosage par spectroscopie IR) ; b) en phase aqueuse (dosage par tension superficielle).

En phase aqueuse, la dynamique autocatalytique de formation des produits est similaire à celle observée précédemment. En phase organique la disparition du RCOCl est en début de réaction symétrique à la formation du produit en phase aqueuse. La forme de la courbe montre une chute très brutale de la concentration de RCOCl juste avant sa disparition complète, ce réactif a complètement disparu alors que la réaction n'est pas encore terminée. On observe également dans cette phase, peu après le début de l'accélération, l'accumulation transitoire d'acide myristique (Figure 3, en rouge). Lorsque RCOCl est entièrement consommé, la matière est répartie pour moitié en phase aqueuse, l'autre moitié en phase organique sous forme de RCOOH. La valeur du pH explique la formation de ce composé en phase aqueuse et, sa faible solubilité dans ce solvant, son transfert rapide vers la phase organique. Plus surprenante est sa disparition dans un deuxième

temps en faveur d'une phase aqueuse de plus en plus acide. Cette observation confirme certainement le rôle joué par les dimères qui entraînent la forme acide en phase aqueuse en modifiant la solubilité de ce composé dans cette phase. Ces dimère pourrait être stabilisées en phase aqueuse sous forme de vésicules. Une étude plus approfondie est nécessaire afin de confirmer ces hypothèses, elle sort cependant du cadre fixé pour cette thèse. On va maintenant interpréter les expériences effectuées en cellule de Hele-Shaw en tenant compte de l'effet d'accélération mis en évidence par cette étude cinétique.

## V. Interprétation des observations des cellules de convection

On peut comme au chapitre précédent concernant le transfert de tensioactif de la phase aqueuse vers la phase organique donner une interprétation qualitative du phénomène à l'origine de l'instabilité.



**Schéma 3 :** Cellules de convections induites dans le système RCOCl/KOH

Le réactif initialement présent en phase organique réagit en phase aqueuse à proximité de l'interface pour donner lieu à la formation de composés tensioactifs. Ceux-ci s'adsorbent à

---

l'interface et des inhomogénéités de concentration peuvent apparaître localement dues aux mouvements aléatoires des molécules de tensioactifs. Cet excès de tensioactifs représenté par le triangle rouge (Schéma 3), entraîne comme précédemment (chapitre III) le déplacement du fluide au contact de l'interface dans la direction radiale. Le flux vertical apporte cette fois, non plus directement des composés tensioactifs à l'interface, mais de la solution fraîche riche en KOH. Cet apport favorise en ce point la réaction d'hydrolyse et la formation de produits tensioactifs  $\text{RCOO}^-$ . La perturbation est de ce fait amplifiée donnant lieu à la formation des cellules de convection. L'autocatalyse observée en réacteur cylindrique pourrait venir renforcer cet effet, et entraîner une amplification supplémentaire de la perturbation due à une augmentation de la vitesse de réaction lorsque la concentration en tensioactifs à proximité de l'interface est suffisante. A cet effet de concentration, on peut également ajouter un effet dû à l'activité de surface des composés formés. Nous avons vu, en effet que les dimères ont une activité de surface supérieure aux monomères. Au cours de la phase d'accélération la concentration en produit augmente rapidement tout en donnant lieu à la formation de composés dont les propriétés d'adsorption sont supérieures. Autocatalyse et effet de tension interfaciale coopèrent dans ce cas de façon positive à l'amplification de la perturbation initiale. La présence de dimères pourrait alors expliquer les fortes déformations de l'interface observées en microgravité. Une étude théorique prenant en compte ces propriétés est en cours dans le groupe de Anne De Wit à Bruxelles.

## VI. Conclusion

Le système étudié, l'hydrolyse biphasique du Chlorure de Myristoyle a montré un régime bien défini de cellules de Marangoni. Afin de comprendre l'origine de cette instabilité, nous avons effectué une étude expérimentale de la cinétique de la réaction qui a montré une dynamique particulière fortement accélérante. La variation du pH implique, au cours de la réaction, la coexistence en phase aqueuse d'acide myristique et d'ions myristate qui donnent lieu à la formation de dimères ayant des propriétés d'adsorption et d'agrégation particulières. La conjugaison des deux effets : cinétique autocatalytique et augmentation de l'activité de surface avec la concentration du produit pourrait jouer un rôle important dans l'apparition de l'instabilité.

---

## Bibliographie du chapitre 4

**Bachmann P.A.; Luisi P.L.; Lang J.** "Autocatalytic self-replicating micelles as models for prebiotic structures." *Nature* **1992**, 357, 57.

**Buhse T.; Lavabre D.; Nagarajan R.; Micheau J.C.** "Origin of Autocatalysis in the Biphasic Alkaline Hydrolysis of C-4 to C-8 Ethyl Alkanoates." *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 10552.

**Chen. X.; Micheau, J. C.** "Hydrotrope-Induced Autocatalysis in the Biphasic Alkaline Hydrolysis of Aromatic Esters." *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 327, 169.

**David, J.; Palling and William P. Jencks.** "Nucleophilic Reactivity toward Acetyl Chloride in Water." *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4869.

**Gagnaire, J.; Cornet, A.; Bouchu, A.; Descotes, G.; Queneau, Y.** "Study of the competition between homogeneous and interfacial reactions during the synthesis of surfactant sucrose hydroxyalkyl ethers in water." *Colloids Surf. A.* **2000**, 172, 125.

**Kralchevsky, P. A.; Boneva, M. P.; Danov, K. D.; Ananthapadmanabhan, K. P; Lips, A.** "Method for analysis of the composition of acid soaps by electrolytic conductivity measurements." *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 327, 169.

**Martin, J.; Rakotomalala, N.; Salin, D.; Bäöckmann, M.** "Buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a Hele-Shaw cell." *Phys. Rev. E*, **2002**, 65, 051605.

**Roque, C.; Pimienta, V.; Lavabre, D.; Micheau, J. C.** "Solubilization Processes in Autocatalytic Biphasic Reactions." *Langmuir.* **2000**, 16, 6492.

**Shi, Y.; Eckert, K.** "A novel Hele-Shaw cell design for the analysis of hydrodynamic instabilities in liquid-liquid systems." *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, 63, 3560.

**Shi, Y.; Eckert, K.; Heinze, A.; Acker, M.** "The chemically driven interfacial convection (CDIC) experiment on maser 10." 17th ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes, ESA SP-590, Sandefjord, **2005**, 545.

**Tixier J.; Pimienta V. ; Buhse T. ; Lavabre D.; Nagarajan R.; Micheau J.C.** "Ester containing aggregates in the autocatalytic biphasic hydrolysis of ethyl alkanolate." *Coll. and Surf. A.* **2000**, 167, 131.

**Wen, X.; Lauterbach, J.; Franses, E. I.** "Surface Densities of Adsorbed Layers of Aqueous Sodium Myristate Inferred from Surface Tension and Infrared Reflection Absorption Spectroscopy." *Langmuir.* **2000**, 16, 6994.

**Walde, P.; Wick, R.; Fresta, M.; Mangone, A.; Luisi, P.L.** "Autopoietic Self-Reproduction of Fatty Acid Vesicles." *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11649.



---

## Conclusion générale

Mon travail de thèse a porté sur divers aspects de l'étude de systèmes biphasiques impliquant des composés tensioactifs. Une partie de ces travaux a été consacrée à l'étude des propriétés d'équilibre de ces systèmes. La méthodologie proposée pour déterminer les propriétés de partage et d'adsorption à l'interface eau/huile est originale. Elle s'applique à des composés pour lesquels ces deux phénomènes sont couplés. La technique expérimentale utilisée pour le dosage des composés est la mesure de tension superficielle. Cette technique est particulièrement adaptée et permet le dosage de solutions de très faible concentration. L'analyse des données a été obtenue par modélisation en couplant les différents processus mis en jeu. Ces travaux nous ont permis de donner des réponses à certains aspects donnant lieu à controverse dans la littérature. Nous avons par exemple montré que seuls les tensioactifs dissous en phase aqueuse contribuent à l'abaissement de la tension interfaciale et également que la formation d'agrégats en phase aqueuse ne modifie pas les propriétés de partage. Notre méthodologie nous a également permis de mettre en évidence la formation de microémulsions huile dans l'eau. Nos travaux ont également porté sur l'étude des cinétiques de transfert. Nous avons alors montré que les systèmes donnant lieu à la formation de telles microémulsions donnent lieu à une cinétique de transfert accélérante lorsque le tensioactif passe de la phase organique à la phase aqueuse. Cette accélération est due au détachement des gouttelettes de solvant stabilisées par les molécules de tensioactifs à partir de l'interface. Ce phénomène est à rapprocher de celui déterminé précédemment dans le groupe lors de l'étude de l'hydrolyse biphasique d'alkanoates d'éthyles. Une différence importante est cependant à noter. C'était dans ce cas, le contenu de la gouttelette, l'ester, qui en réagissant en phase aqueuse induisait le phénomène d'accélération alors qu'ici, le contenu de la gouttelette, le solvant organique a un rôle passif. L'accélération est due ici au transfert plus rapide du tensioactif qui est en fait le transporteur des gouttelettes qu'ils stabilisent. Ce travail constitue le premier exemple de mise en évidence d'une telle cinétique dans le cas d'un système non réactif. Ces travaux indiquent donc que la formation d'une microémulsion huile dans l'eau est un phénomène autocatalytique. Cette découverte a son importance car la formation de microémulsions est impliquée dans différentes applications telles que la récupération assistée du pétrole. En effet, une phase aqueuse contenant des composés tensioactifs

---

sont injectées dans les puits et c'est la formation in situ de microémulsions qui permet le déplacement du pétrole coincé dans les roches poreuses.

Les systèmes que nous avons étudié donnent également lieu, en situation de non équilibre à l'observation d'instabilités hydrodynamiques. Nous avons étudié deux types de système, l'un non réactif, le deuxième réactif. Dans les deux cas, nous avons mis en évidence la contribution d'une cinétique autocatalytique. Ce type de cinétique accélérante semble finalement être relativement courante dès que des composés tensioactifs sont impliqués dans des systèmes biphasiques siège d'un transfert de matière. Pour le système réactif, la forme de la cinétique est différente de celui observé pour le simple transfert de tensioactif. La courbe sigmoïde est dans ce cas parfaitement symétrique. Cette observation indique certainement un mécanisme différent du précédent. Il implique également une modification des propriétés de solubilisation de la phase aqueuse mais cette fois non par la formation d'agrégats mais par la formation de dimères.

Les travaux que j'ai menés à bien ont permis de collecter un nombre important de données expérimentales et de proposer une interprétation des phénomènes observés. Une étude quantitative permettant de valider nos hypothèses doit maintenant être entreprise. Les outils de modélisation développés dans notre équipe de recherche permettront d'effectuer ce travail dont l'objectif sera de reproduire l'ensemble des résultats que j'ai pu collecter. En ce qui concerne l'implication des phénomènes autocatalytiques dans l'apparition de l'instabilité, ces travaux seront menés en collaboration avec d'autres équipes de recherche ayant des compétences complémentaires aux nôtres : pour le système chlorure de myristoyle/KOH en collaboration avec Anne De Wit à Bruxelles, pour les systèmes non réactifs donnant lieu à l'apparition d'instabilités périodiques, en collaboration avec Nina Kovalchuk de Kiev.

---

# *Partie Expérimentale*



---

## *Produits chimiques*

### **Réactifs :**

- C<sub>12</sub>TAB (Bromure de dodécyltriméthylammonium, C<sub>15</sub>H<sub>34</sub>NBr) : >99%, Aldrich
- C<sub>16</sub>TAB (Bromure d'hexadécyltriméthylammonium, C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr) : >99%, Aldrich
- C<sub>18</sub>TAB (Bromure d'octadécyltriméthylammonium, C<sub>21</sub>H<sub>46</sub>NBr) : >99%, Aldrich
- C<sub>12</sub>E<sub>23</sub> (Polyoxyéthylène (23) Lauryl ether, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub>OH) : >99%, Aldrich
- RCOCl (Chlorure de myristoyle, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>ClO) : >99%, Fluka
- RCOOH (Acide myristique, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>) : >99%, Aldrich
- SDS (dodecylsulfate de sodium, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>SNa) : 98%+ PROLABO
- TEAB (bromure de tétraéthylammonium, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>NBr) : 99%+, Acros Organics
- TPAB (bromure de tétrapropylammonium, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>NBr) : 98%+, Acros Organics
- TBAB (bromure de tétrabutylammonium, C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>NBr) : 99%+, Acros Organics
- KOH : Acros Organics

### **Solvants :**

- Eau (H<sub>2</sub>O): ultra pure filtrée à 0,2 µm (résistivité > 16 MΩ.cm)
- Dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : HPLC grade, Aldrich
- Hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) : HPLC grade, Aldrich
- Chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) : HPLC grade, Aldrich

Toute la verrerie (tube en U, bécber, fioles jaugées) est lavée tout d'abord à l'eau courante, puis dans un mélange sulfochromique. Des rinçages successifs sont ensuite effectués à l'eau courante (très abondamment), à l'eau distillée et enfin à l'éthanol.

---

## Mesures de tension superficielle à l'équilibre à l'interface eau / air et eau / huile :

Les mesures de tension superficielle ont été effectuées par la méthode de la goutte pendante à l'aide d'un tensiomètre KRUSS (GmbH, modèle DSA 10 – MK2, GERMANY) à température ambiante (20°C). Une goutte de solution est formée au bout de l'aiguille d'une seringue en verre et amenée à la limite de détachement. Pour les mesures eau/air, le diamètre de l'aiguille est  $\varnothing = 1,463$  mm, à l'interface eau/huile,  $\varnothing = 0,5$  mm. La forme de la goutte est ensuite analysée par un logiciel (Drop Shape Analysis) qui donne la valeur de la tension superficielle. Pour les mesures à l'interface eau/huile, les phases mises en contact sont à l'équilibre de partage. Une goutte de phase organique ou aqueuse est formée dans la phase aqueuse ou organique selon les densités relatives des solvants. L'erreur absolue est estimée à environ  $0,2 \text{ mN.m}^{-1}$ .

**Tableau 1 :** Tension superficielle  $\gamma_0$  (à 20°C) à l'interface eau/air et eau/huile.

Solvant 1	Solvant 2	$\gamma_0 / \text{mN.m}^{-1}$
EAU	Air	72
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28
	CHCl <sub>3</sub>	33
	Hexane	51

Durant la série de mesures, un blanc est effectué plusieurs fois avec de l'eau ultra pure pour vérifier qu'il n'y a pas de contamination de la seringue. Chaque point est le résultat de 6 mesures, dont on écarte les valeurs extrêmes et moyenne les 4 valeurs intermédiaires.

## Détermination du coefficient de partage :

### Préparations des solutions biphasiques :

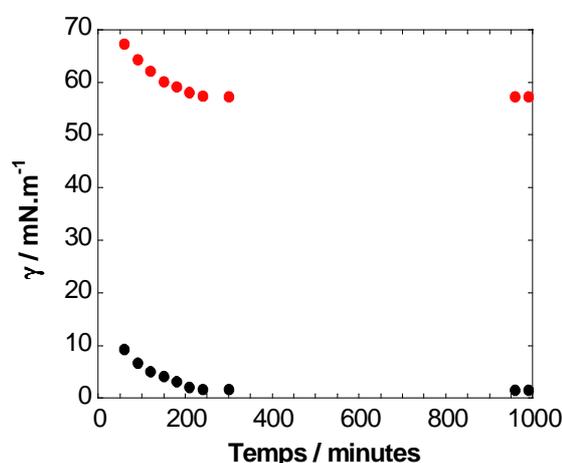
Chacun des composés est tout d'abord dissous dans de l'eau ultra pure. Des dilutions sont ensuite effectuées à partir des solutions mères de manière à avoir un échantillonnage régulier des concentrations en échelle logarithmique. Ensuite, 8 mL de ces solutions sont

---

ajoutés dans des flacons contenant préalablement 8 mL de solvant organique. Les flacons sont alors convenablement bouchés et placés sous agitation modérée pendant 12h pour atteindre l'équilibre de partage.

Etude cinétique effectuée afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de partage :

Plusieurs échantillons (8 mL) d'une même solution aqueuse de  $C_{16}TAB$  ( $C_0 = 5 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) sont mis au contact d'un volume égal de dichlorométhane. Ils sont placés sous agitation et analysés au cours de temps. La figure 1 montre qu'il n'y a plus de variation de tension superficielle au-delà de 300 minutes : l'équilibre est atteint. Pour plus de sécurité, les solutions ont été laissées au contact de dichlorométhane pendant au moins 12 heures.



**Figure 1 :** Tension superficielle du  $C_{16}TAB$  à l'interface eau/air ●●● et eau/huile ●●● en fonction de temps

Protocole de mesures de tension interfaciales et modélisation :

- 1- Mesures de tension superficielle des solutions aqueuses à l'interface eau/air
- 2- Modélisation par les isothermes de Langmuir ou de Frumkin selon les cas.
- 3- 8 mL de ces solutions aqueuses sont mis au contact de 8 mL de solvant organique. Les flacons sont soigneusement bouchés et placés sous agitation modérée pendant au moins 12h.
- 4- L'équilibre de partage atteint, les phases sont séparées.
- 5- Bullage d'air saturé d'eau pendant 15 minutes des phases aqueuses.
- 6- Mesures de tension superficielle eau/air
- 7- modélisation par un modèle couplant adsorption et partage.

- 8- Mesures de tension superficielle eau/huile
- 9- Modélisation par l'isotherme de Langmuir.

#### Dosage du C<sub>16</sub>TAB en phase organique par spectrophotométrie IR :

Les phases organiques obtenues après partage du CTAB ont été dosées par spectrophotométrie Infrarouge (Perkin Elmer 1760x). Les cuves utilisées sont en CaF<sub>2</sub>, la longueur du trajet optique est de 197 μm. La bande d'absorption choisie pour le dosage est la bande d'élongation CH asymétrique des groupements CH<sub>2</sub> :  $\nu_{\text{CH}_2, \text{as}} = 2927 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre IR et la courbe d'étalonnage sont donnés dans l'annexe A.

#### Dosage du BRij 35 en phase aqueuse et en phase organique et du C<sub>16</sub>TAB en phase aqueuse à l'équilibre de partage par HPLC couplée à un détecteur évaporatif à diffusion de la lumière (DEDL) :

Les phases aqueuses et organiques de BRij35 et les phases aqueuses de CTAB obtenues après partage ont été analysés par HPLC (Waters 2690/5) couplé à un détecteur DEDL (Waters W2420). La température de la colonne (Sun Fire 100 × 3 mm, 5 μm) est de 30°C. La phase mobile est constituée de 20 % d'une solution aqueuse et 80 % d'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) pour BRij35, et 55 % d'une solution aqueuse à 0,1% d'acide formique, et 45 % d'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN) pour le CTAB. Le débit est de 0,6 mL.min<sup>-1</sup>. La température du détecteur est de 50°C, la pression de 35 psi. Le volume des échantillons injectés par un passeur automatique varie de 10 μL, pour les solutions les plus concentrées, à 100 μL pour les plus diluées pour BRij35 et de 2 à 10 μL pour CTAB. Un étalonnage externe a été effectué pour chaque composé avec des concentrations réparties entre  $5 \times 10^{-6}$  et  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Les courbes d'étalonnage sont données dans l'annexe B et C.

### **Modélisation :**

L'ajustement des paramètres d'un modèle aux données expérimentales a été effectué avec le logiciel de « simulation et ajustement » (Sa3) développé dans notre équipe. Il est basé sur un algorithme d'optimisation du type de Powell. L'ajustement consiste à réduire au

$$\text{minimum l'erreur résiduelle : } E = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (c_j^{\text{calc}} - c_j^{\text{ex}})^2$$

où  $c^{\text{calc}}$  et  $c^{\text{ex}}$  représentent les concentrations calculées et expérimentales, et  $n$  le nombre de points considérés. Nous avons vérifié que les résultats étaient robustes et que nous obtenions

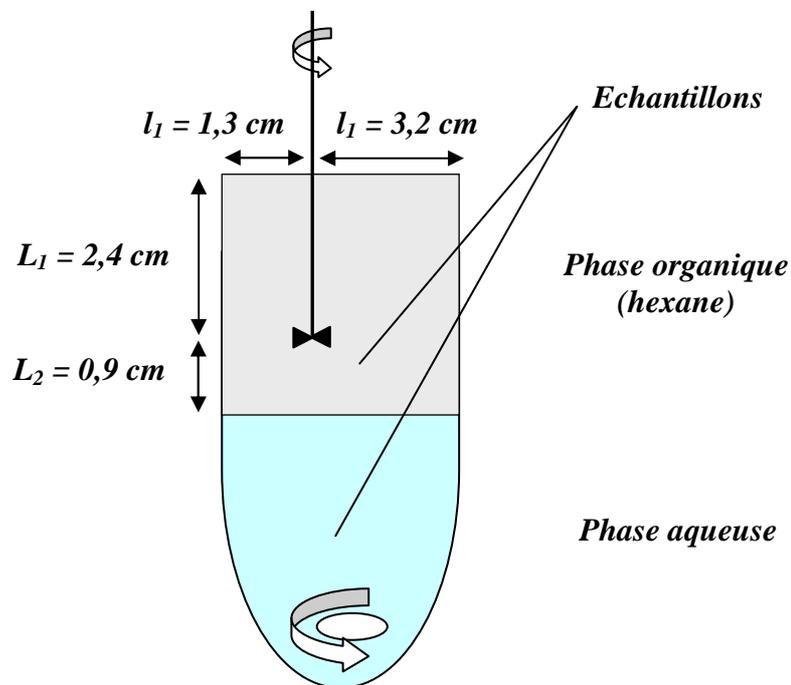
une seule et unique valeur des paramètres après l'optimisation. Lorsque l'effet d'un paramètre n'est pas significatif sur la précision de l'ajustement, le paramètre est systématiquement enlevé.

### **Diffusion Dynamique de la lumière (DDL) :**

L'appareil utilisé est le zetasizer Malvern 3000 HSA, avec un laser de longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm. Les paramètres de calibration de l'appareil sont ceux de l'eau (indice de réfraction  $n = 1,33$ , viscosité = 1,002, constante diélectrique du milieu = 80,4). Les solutions sont utilisées directement et les mesures se font à 20°C.

### **Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse biphasique du chlorure de myristoyle (RCOCl) et de l'acide myristique (RCOOH) :**

Ces études ont été effectuées à 20°C dans un réacteur cylindrique (diamètre interne = 45 mm) dans lequel 50 mL des deux phases sont mises en contact.

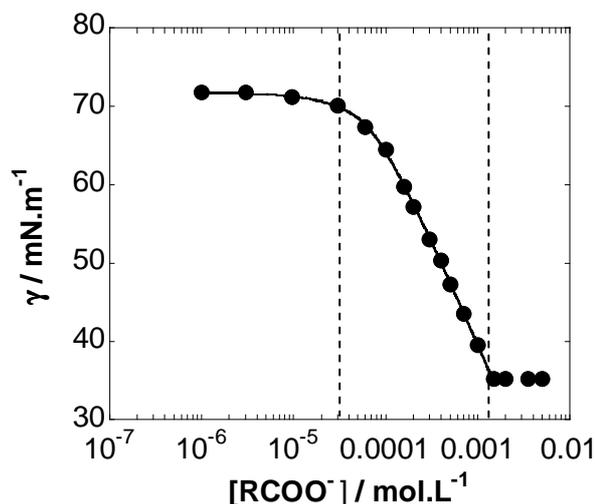


**Schéma 1 :** Réacteur cylindrique, géométrie utilisée pour l'étude de la cinétique de transfert ( $V_{aq} = V_{org}$ ).

## Dosage de RCOOX en phase aqueuse par mesures de tension superficielle

La technique de mesure de tension superficielle à l'interface eau/air a été utilisée pour analyser quantitativement les échantillons et déterminer la concentration de  $\text{RCOO}^-$  en phase aqueuse.

Une courbe d'étalonnage (Figure 2), la tension superficielle en fonction de la concentration de myristate de potassium ( $\text{RCOO}^-\text{K}^+$ ) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'hydroxyde de potassium a été effectuée. Les échantillons ont été préparés par solubilisation d'acide myristique dans une solution d'hydroxyde de potassium. Pour ces échantillons, la concentration d'acide myristique varie de  $10^{-6}$  à  $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'hydroxyde de potassium était en large excès, l'acide myristique a été complètement hydrolysé et la variation de la concentration en KOH due à la neutralisation de l'acide a été négligée.



**Figure 2:** Tension superficielle  $\gamma$  à l'interface eau/air en fonction de la concentration initiale en  $\text{RCOO}^-$  en phase aqueuse. ●●● : points expérimentaux ; — : ajustement par le modèle de Frumkin. --- : domaine de concentration utilisé pour le dosage des échantillons après dilution.

La concentration micellaire critique, CMC, a été trouvée à  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Au-delà de cette concentration, la tension superficielle devient constante et indépendante de la concentration de tensioactifs. La CMC donne alors la limite supérieure de la méthode d'analyse. Les points obtenus avant la CMC sur la courbe d'étalonnage ont été ajustés en utilisant l'isotherme de Frumkin. Un ajustement satisfaisant a été obtenu avec les paramètres correspondant: constante d'adsorption ( $K_F = 4,7 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ ), concentration surfacique maximale ( $\Gamma_m = 4,8 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}$ ) et la contribution non idéale ( $a = 1,16$ ). Cette courbe a été utilisée pour l'analyse des échantillons de la réaction d'hydrolyse.

---

Au cours de l'hydrolyse, la variation de pH affecte la composition de la phase aqueuse. Le produit peut être présent sous la forme d'ions myristate, d'acide myristique ou de dimères. Les concentrations atteintes dans le milieu réactif sont aussi plus grande que la CMC, les échantillons ont été alors dilués avant les mesures de tension superficielle. Les dilutions sont effectuées en utilisant une solution de KOH ( $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) qui déplace l'équilibre acide base vers la formation des ions myristate. Le facteur de dilution est choisi de manière à obtenir une concentration finale correspondant à la zone de forte variation de la tension superficielle indiquée dans la Figure 2. La concentration trouvé est alors la concentration total des produits en phase aqueuse sous formes :  $[\text{RCOOX}]_T$  avec  $X = \text{K or H}$ .

#### Dosage du RCOCl et RCOOH en phase organique par spectrophotométrie IR

Les phases organiques prélevés au cours de temps ont été dosées par spectrophotométrie Infrarouge (Perkin Elmer 1760x). Les cuves utilisées sont en  $\text{CaF}_2$ , la longueur du trajet optique est de  $197 \mu\text{m}$ . La bande d'absorption choisie pour le dosage est la bande d'élongation  $\text{C}=\text{O}$  :  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1714 \text{ cm}^{-1}$  pour l'acide myristique (RCOOH) et  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1804 \text{ cm}^{-1}$  pour le chlorure de myristoyle (RCOCl). Le spectre IR et la courbe d'étalonnage pour chaque composé sont donnés dans l'annexe D et E.

#### **Etude de la cinétique de transfert de tensioactifs en système biphasique :**

Les expériences sur les systèmes BRij 35,  $\text{C}_n\text{TAB}$  et TAADS ont été réalisées dans le réacteur cylindrique décrit précédemment. En fonction de la direction de transfert le tensioactif est dissous initialement dans l'une ou l'autre phase. La phase réceptrice est alors constitué du deuxième solvant utilisé pur.

Dans le cas de Brij35,  $\text{C}_{12}\text{TAB}$  et  $\text{C}_{16}\text{TAB}$ , le dosage des phases aqueuses ont été effectués comme précédemment par mesure de tension superficielle.

Dans le cas des TAADS et  $\text{C}_{18}\text{TAB}$ , l'amplitude des isothermes d'adsorption obtenues à saturation de la phase aqueuse par le solvant organique est trop petite. Le dosage a donc été réalisé par HPLC (Waters 2690/5) couplé à un détecteur DEDL (Waters W2420). Les conditions d'analyse pour ces composés sont les mêmes que celle utilisés dans le cas de dosage de  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  et de BRij35 à l'équilibre de partage. La phase mobile est constituée de 50 % d'une solution aqueuse à 0,1% d'acide formique et 50 % d'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) pour  $\text{C}_{18}\text{TAB}$ , et 95 % de TFA, et 5 % d'acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) pour le TAADS. Un étalonnage

---

externe a été effectué pour chaque composé avec des concentrations réparties entre  $5 \times 10^{-6}$  et  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Les courbes d'étalonnage sont données dans l'annexe F,G et H.

### **Synthèse des paires d'ions TAADS :**

Les paires d'ions TAADS ont été synthétisées à partir de l'extraction d'une solution aqueuse équimolaire de dodécylsulfate de sodium et de bromure d'ammonium quaternaire par du dichlorométhane. La phase aqueuse est extraite deux fois avec du dichlorométhane. Après la disparition d'une émulsion blanche (quelques minutes à plusieurs heures), la phase organique est récupérée et lavée trois fois avec de l'eau ultra pure puis séchée sur du sulfate de sodium ou de magnésium anhydre. Le dichlorométhane est ensuite évaporé.

Rendements : TEADS : 70 %

TPADS : 90 %

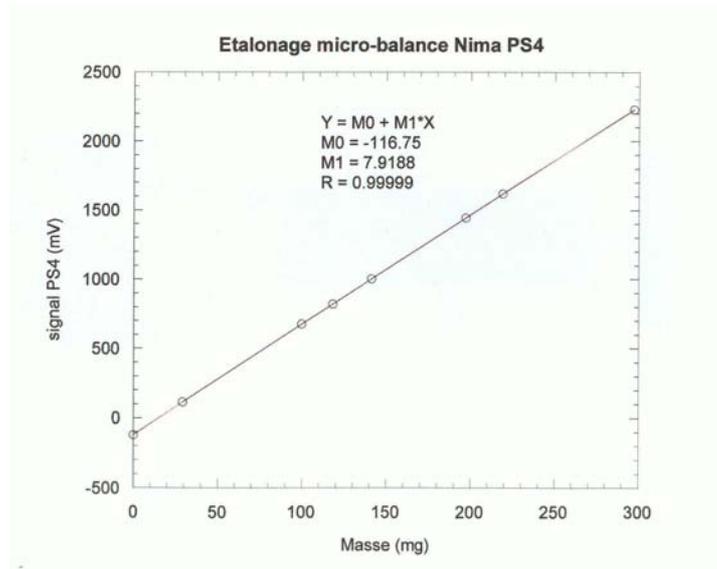
TBADS : 90 %

Les paires d'ions ont été caractérisées par Spectrométrie de Masse en vérifiant la présence des ions dodécylsulfate ( $m/z_{DS(-)} = 265$ ) et tétraalkylammonium ( $m/z_{TEA(+)} = 130$ ,  $m/z_{TPA(-)} = 186$ ,  $m/z_{TBA(-)} = 242$ ). Nous avons recherché la présence d'ions sodium et d'ions bromure, que nous n'avons pas détectée.

### **Mesure de la tension interfaciale à l'interface eau/ huile au cours du temps :**

#### Etalonnage de la micro-balance :

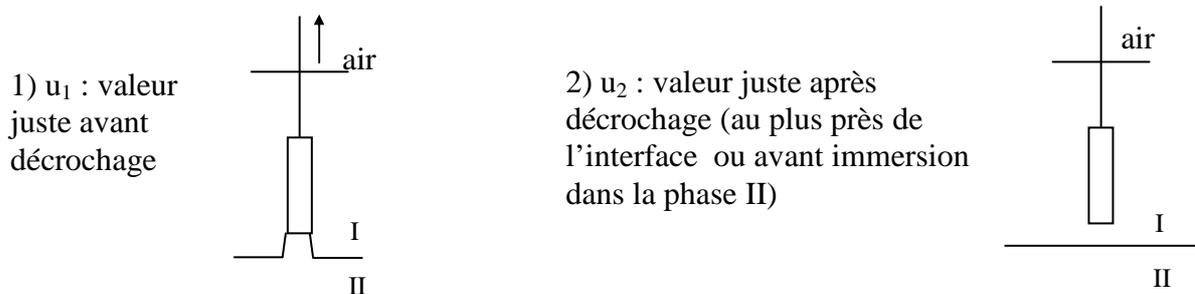
La réponse de la balance (mV) a été étalonnée avec des poids de masse connue.



**Figure 3 :** Réponse de la balance reliée au multimètre en mV en fonction d'échantillons de masse connue.

Les mesures temporelles de tension interfaciale à l'interface eau / huile ont été réalisées en utilisant un cylindre en polyéthylène haute densité ( $\varnothing = 2,8$  mm, hauteur : 10mm) connecté à une microbalance (Nima technology PS4) reliée à un multimètre lui même relié à un ordinateur personnel. Le cylindre est introduit dans la phase aqueuse et mis en contact avec la phase organique sur l'interface (la phase aqueuse est au dessus de la phase organique).

$\gamma = F/p$  avec  $p$  qui est le périmètre du cylindre et  $F$  qui représente la force exercée sur le cylindre ( $\text{Force} = m \cdot g$ ) lorsque l'angle de contact entre l'eau et le cylindre est égal à 0. C'est pourquoi la mesure est faite à la limite avant le décrochage du cylindre de l'interface. Une deuxième mesure sans contact avec l'interface mais avec une immersion dans la phase aqueuse permet de s'affranchir de la masse propre du cylindre et de la poussée d'Archimède. L'erreur absolue est à peu près de  $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , néanmoins l'incertitude sur la valeur de l'amplitude des oscillations est estimée à  $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .



---

Finalemment la tension interfaciale (en  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) est égale avec notre cylindre à :

$$\gamma = 0,125 (u_1 - u_2)$$

où  $u_1$  et  $u_2$  sont exprimés en milliVolt. Cette formule a été contrôlée par des mesures de tension interfaciale eau / huile avec des solutions connues.

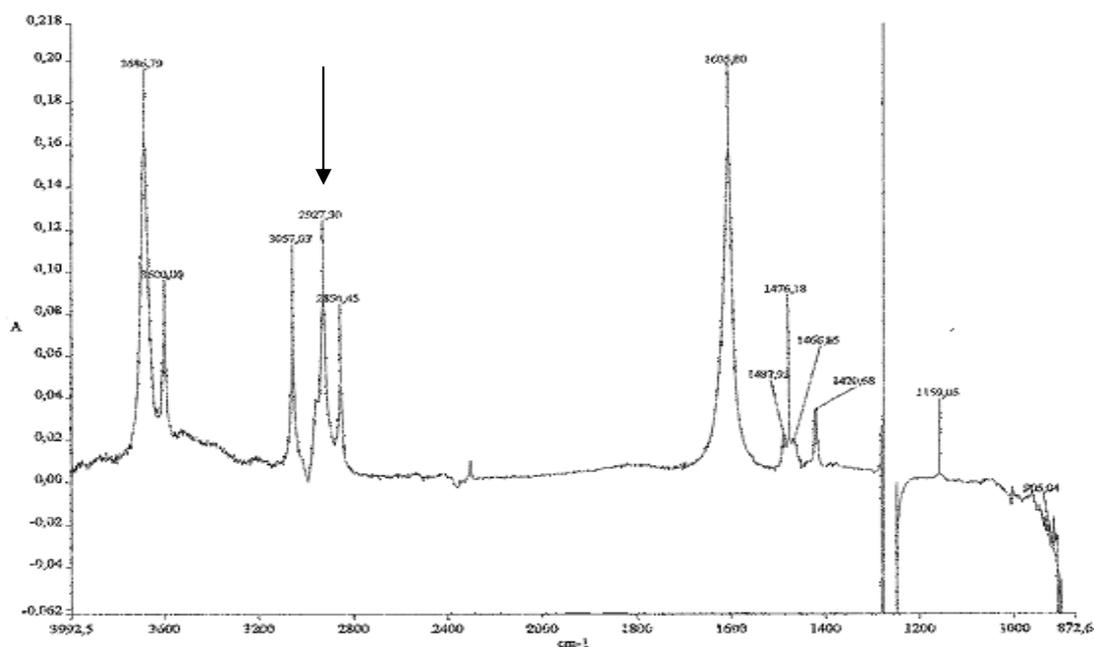
Dans le cas des mesures en fonction du temps pour les oscillations, le cylindre est initialement placé à la limite de décrochage et la mesure de  $v_2$  est effectuée en fin d'expérience.



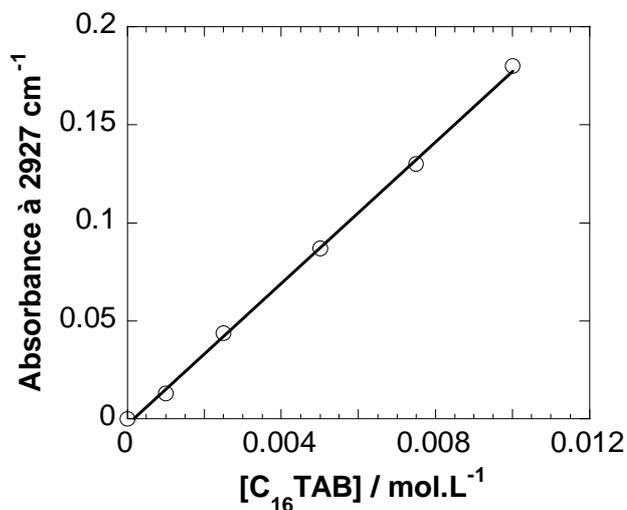
# Annexe A

## Dosage du Bromure d'hexadécyltriméthylammonium ( $C_{16}TAB$ ) en phase organique par spectrophotométrie Infrarouge

Spectre infrarouge du  $C_{16}TAB$  dans le dichlorométhane



Courbe d'étalonnage du  $C_{16}TAB$

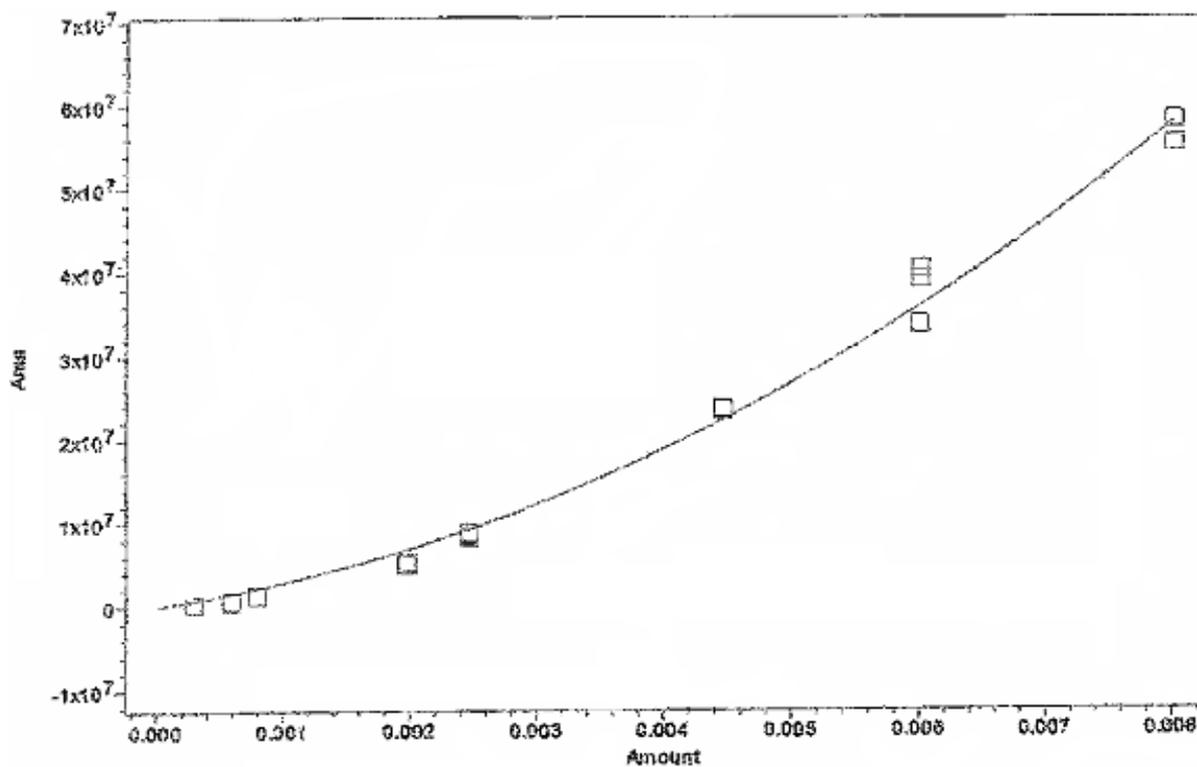


L'équation de la droite est  $Y = 18,24x - 0,004$  ; coefficient de corrélation  $R^2 = 0,999$ .

## Annexe B

### 1) Dosage Polyoxyéthylène(23)Lauryl ether (BRij 35) en phase aqueuse et organique par HPLC/DEDL

Courbe d'étalonnage du BRij 35

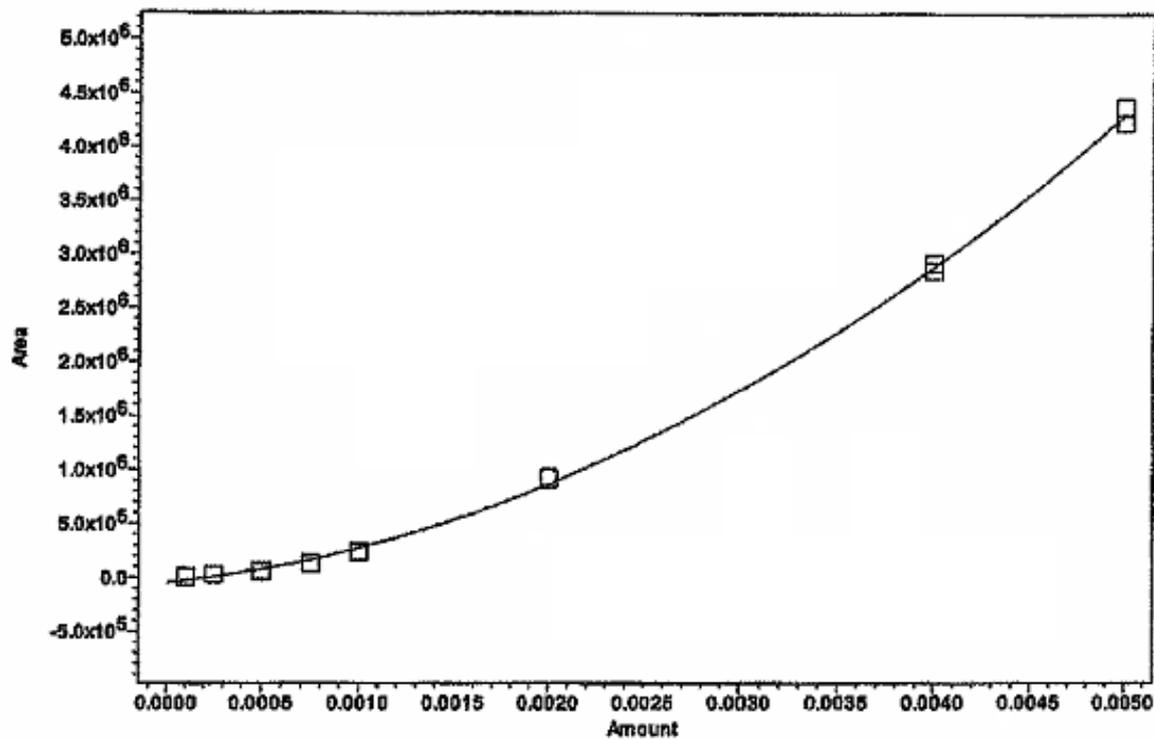


L'équation de la courbe est :  $Y = 6,35 \times 10^{11} x^2 + 2,17 \times 10^9 x$  ; le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,991$ .

## Annexe C

### Dosage du Bromure d'hexadécyltriméthylammonium (C<sub>16</sub>TAB) en phase aqueuse par HPLC/DEDL

Courbe d'étalonnage du C<sub>16</sub>TAB

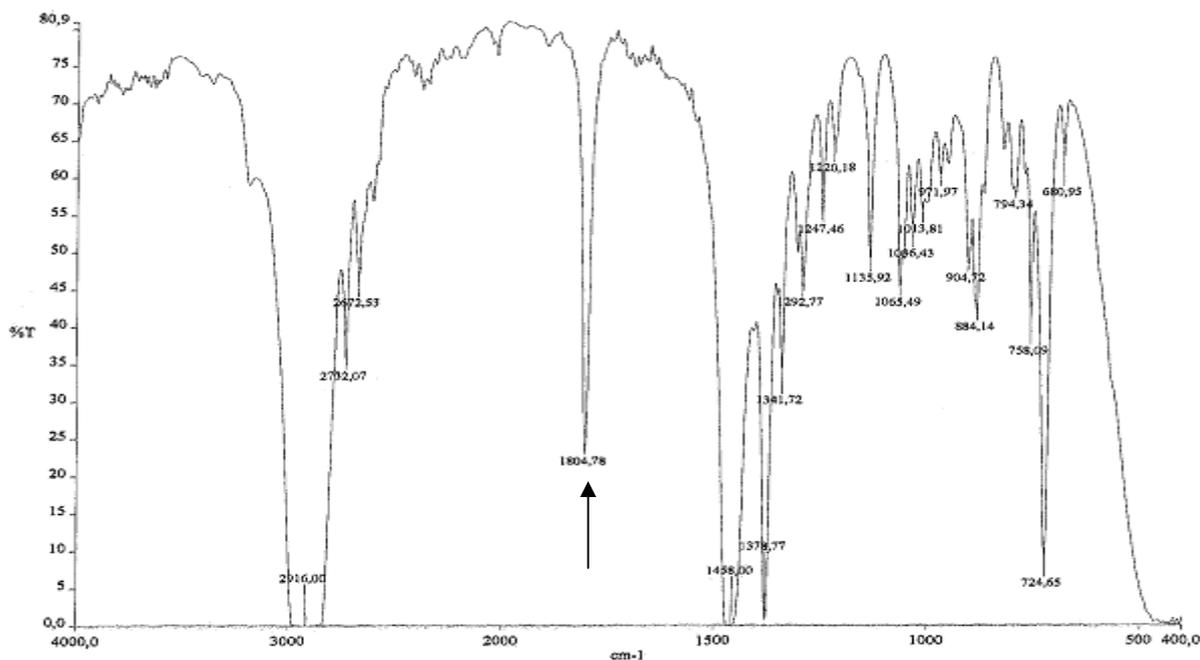


L'équation de la courbe est  $Y = -5,02 \cdot 10^4 + 1,83 \cdot 10^8 x + 1,38 \cdot 10^{11} x^2$  ; le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,999$ .

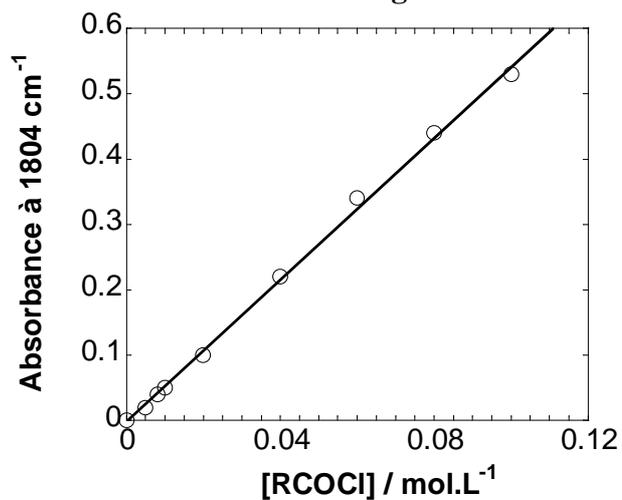
# Annexe D

## 1) Dosage du chlorure de myristoyle (RCOCl) en phase organique par spectrophotométrie Infrarouge

Spectre infrarouge du RCOCl dans l'hexane



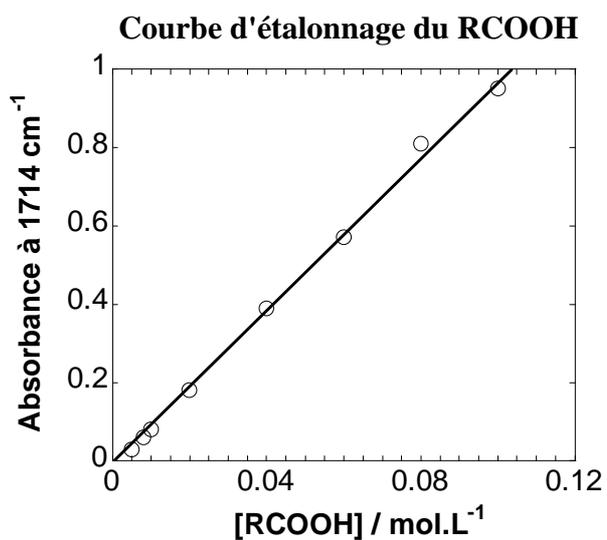
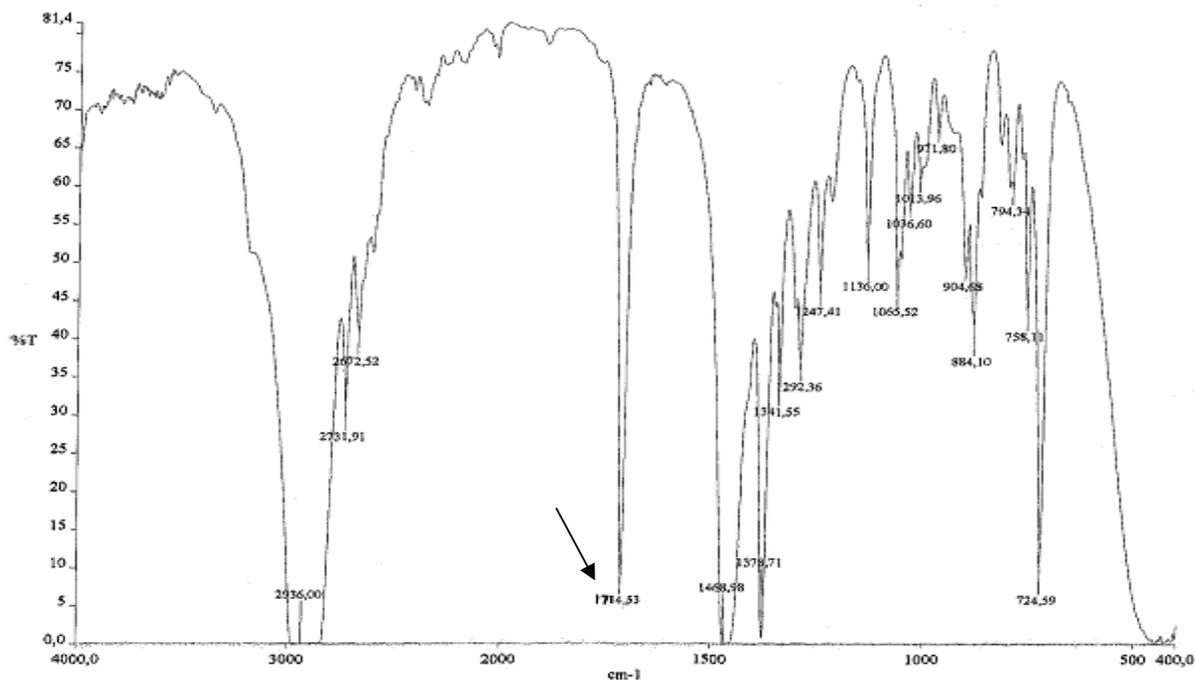
Courbe d'étalonnage du RCOCl



L'équation de la droite est  $Y = 5,46x$  ; coefficient de corrélation  $R^2 = 0,999$ .

## 2) Dosage de l'acide myristique (RCOOH) en phase organique par spectrophotométrie Infrarouge

Spctre infrarouge du RCOOH dans l'hexane

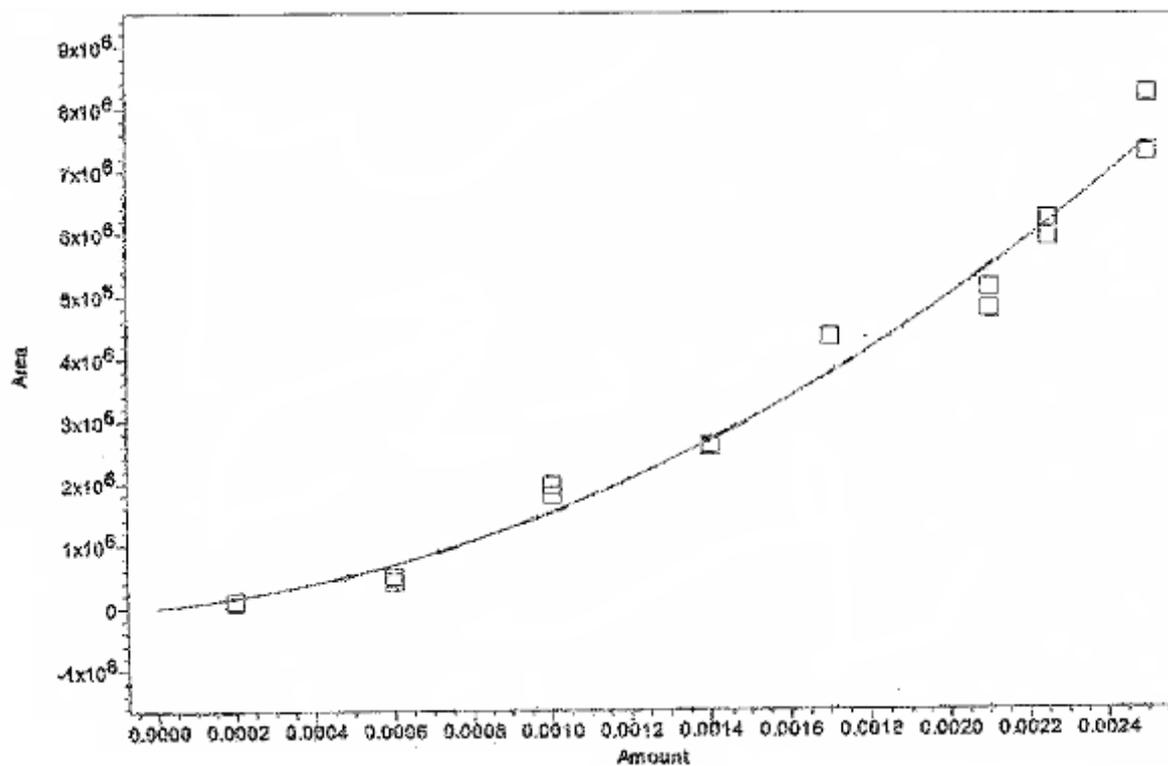


L'équation de la droite est  $Y = 9,67x$  ; coefficient de corrélation  $R^2 = 0,989$ .

## Annexe E

### 1) Dosage du Bromure d'octadecyltriméthylammonium (C<sub>18</sub>TAB) en phase aqueuse par HPLC/DEDL

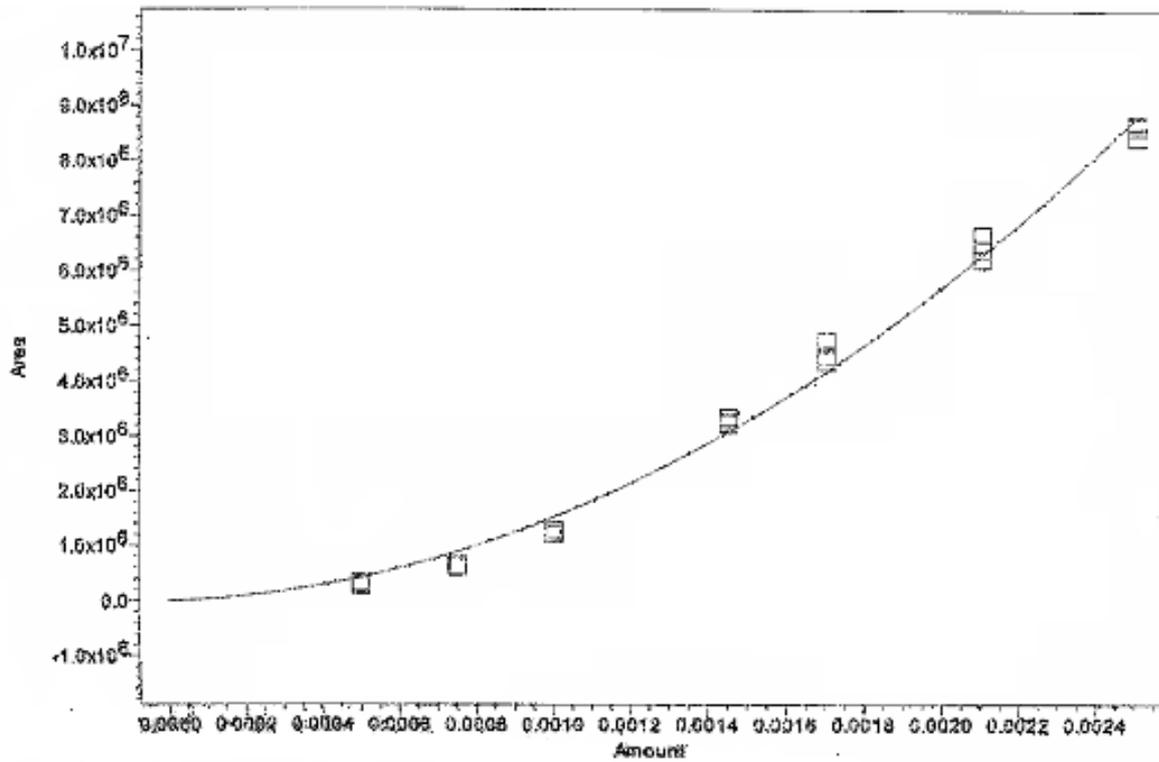
Courbe d'étalonnage du C<sub>18</sub>TAB



L'équation de la courbe est :  $Y = 9,82 \times 10^{11} x^2 + 5,36 \times 10^8 x$  ; le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,981$ .

## 2) Dosage du dodécylsulfate de tétraéthyl ammonium (TPADS) en phase aqueuse par HPLC/DEDL

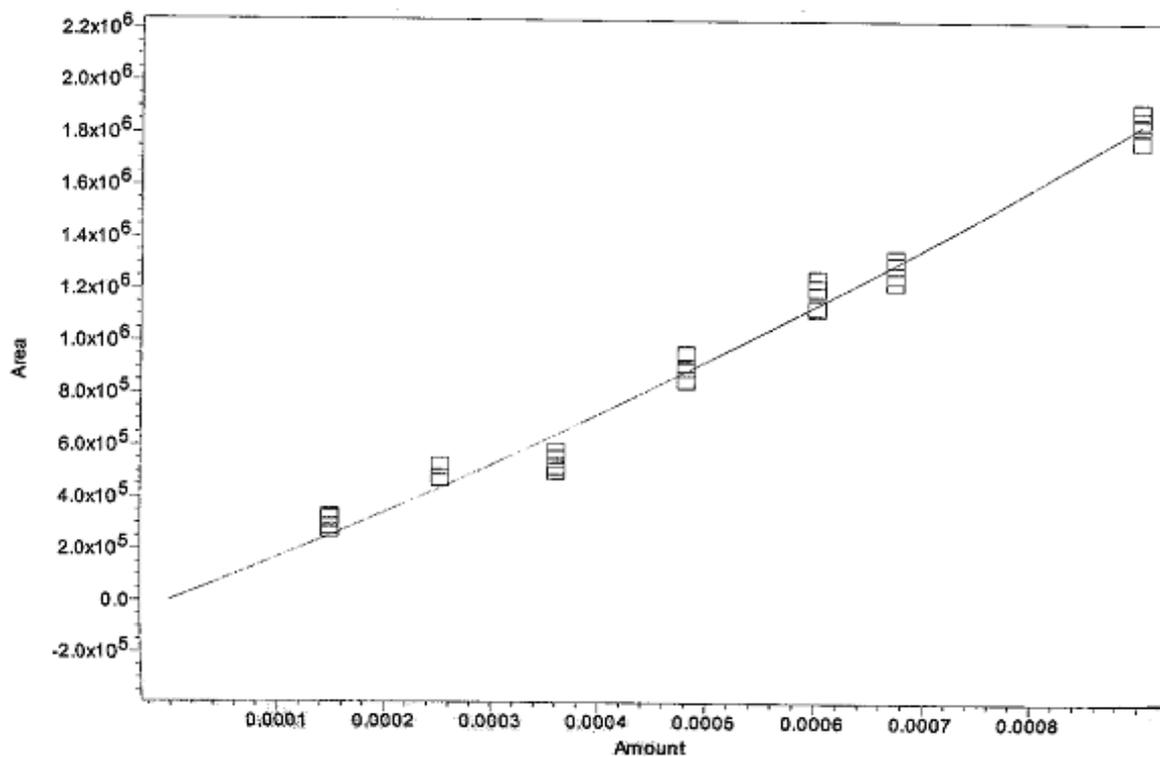
Courbe d'étalonnage du TPADS



L'équation de la courbe est :  $Y = 1,35 \times 10^{12} x^2 + 1,75 \times 10^8 x$  ; le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,992$ .

### 3) Dosage du dodécylsulfates de tétrabutyl ammonium (TBADS) en phase aqueuse par HPLC/DEDL

Courbe d'étalonnage du TBADS



L'équation de la courbe est :  $Y = 4,84 \times 10^{11} x^2 + 1,61 \times 10^9 x$  ; le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,984$ .

## Résumé

### TENSIOACTIFS EN SYSTEME BIPHASIQUE EAU / HUILE : PROPRIETES, TRANSFERT ET INSTABILITE DE MARANGONI

Rawad TADMOURI

Des instabilités hydrodynamiques ont été observées et étudiées pendant le transfert de matière dans deux types de systèmes biphasiques eau/huile. Le premier est un système non réactif impliquant le transfert de deux séries de tensioactifs ioniques (bromure de tétraalkylammonium à longue chaîne ( $C_n$ TAB,  $n = 12, 16, 18$ ) et dodécylsulfate de tétraalkylammonium (TAADS)). L'instabilité est, dans ce cas, périodique. Le système bascule alternativement d'un régime de diffusion vers un régime convectif. Le deuxième système est un système réactif, la réaction d'hydrolyse biphasique du chlorure de myristoyle ( $RCOCl$ ,  $R = C_{13}H_{27}$ ). Le transfert du chlorure de myristoyle vers la phase aqueuse est induit par la réaction d'hydrolyse qui donne lieu à la formation de composés tensioactifs. Les études réalisées dans la géométrie de la cellule Hele-Shaw ont montré que cette réaction biphasique donne lieu à un régime bien défini de cellules convectives de Marangoni.

Notre objectif a consisté dans un premier temps à déterminer de façon quantitative les propriétés physicochimiques de ces systèmes. Nous avons mis au point une méthodologie originale, basée sur la modélisation de données de tension superficielle, permettant de déterminer les propriétés de partage, d'adsorption aux interfaces eau/air et eau/huile et d'agrégation. Nous avons pour les deux séries de composés tensioactifs ( $C_n$ TAB et TAADS) mis en évidence la formation de microémulsions huile dans l'eau.

Nous nous sommes également intéressés aux propriétés cinétiques de transfert et avons observé une dynamique accélérante due à un effet autocatalytique. Pour le système non réactif, cette accélération, observée lors du transfert de la phase organique vers la phase aqueuse, est due à la formation de microémulsions huile dans l'eau. Pour le système réactif, la forme de la cinétique est différente de celle observée pour le simple transfert de tensioactif. La courbe sigmoïde est dans ce cas parfaitement symétrique. Cette observation indique certainement un mécanisme différent du précédent. Il implique également une modification des propriétés de solubilisation de la phase aqueuse mais cette fois non par la formation d'agrégats mais plutôt par la formation de dimères.

Mots clé : systèmes biphasiques, tensioactifs, adsorption, partage, agrégation, cinétique de transfert, autocatalyse, instabilités convectives de Marangoni.

Laboratoire des Interactions Moléculaire et Réactivité Chimique et Photochimique, UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France.