

Etude d'additifs en cosmétique

L'épreuve est composée de deux manipulations totalement indépendantes.

Partie 1 : Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) du dodécylsulfate de sodium

1) Introduction

Le dodécylsulfate de sodium (noté en abrégé **SDS** dans la littérature anglo-saxonne où son nom est Sodium Dodecyl Sulphate) est un tensioactif ionique que l'on trouve dans les shampoings (Figure 1).

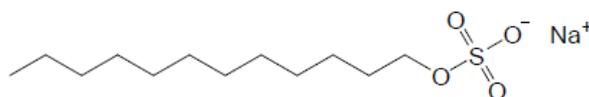


Figure 1 : structure du SDS

L'anion dodécylsulfate présente la particularité de posséder une tête hydrophile et une chaîne carbonée hydrophobe. En solution aqueuse, ces ions peuvent s'organiser en donnant des agrégats microscopiques nommés micelles. On envisage ici la formation de micelles sphériques : le cœur de la micelle est constitué des parties hydrophobes de l'ion dodécylsulfate ; les têtes polaires de cet ion, ainsi que des contre-ions Na^+ , se trouvant à sa surface (Figure 2).

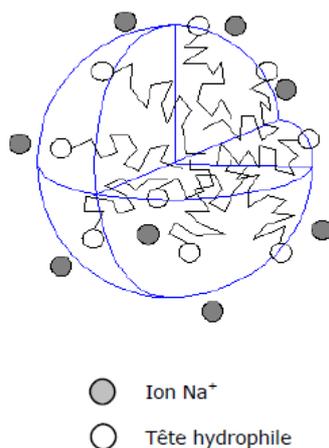


Figure 2 : structure d'une micelle sphérique

Au niveau microscopique, une micelle est caractérisée par :

- Le nombre N d'entités $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-OSO}_3^-$ qu'elle contient.
- Le nombre d'ions Na^+ présents en surface. Ce nombre est noté $\beta \times N$ avec $\beta < 1$. La micelle porte donc une charge négative.

Les micelles ne se forment que si la concentration en tensioactif introduit $C_{(SDS)introduit}$ est supérieure à une valeur limite appelée concentration micellaire critique (CMC).

On distingue deux situations :

- *Première situation* : La concentration en tensioactif introduit $C_{(SDS)introduit}$ est inférieure à la concentration micellaire critique : les ions $C_{12}H_{25}-OSO_3^-$ sont libres et leur concentration $C_{(SDS)libre}$ est égale à la concentration introduite.
- *Deuxième situation* : La concentration en tensioactif introduit est supérieure à la concentration micellaire critique : des micelles se forment. La concentration $C_{(SDS)libre}$ des ions $C_{12}H_{25}-OSO_3^-$ libres est égale à la concentration micellaire critique (Figure 3).

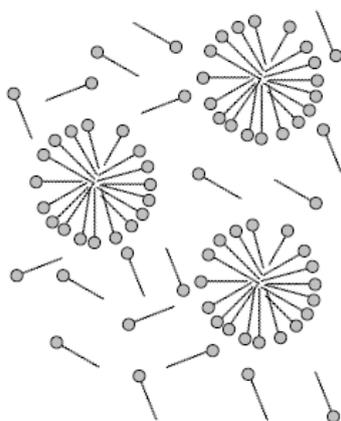
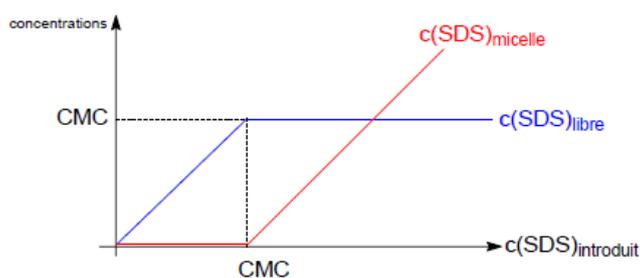


Figure 3 : Formation de micelles au-delà de la CMC

La figure 4 résume l'évolution des concentrations des espèces en présence en fonction de la concentration en tensioactif introduit :



$C(SDS)_{micelle}$ désigne la concentration molaire des ions $C_{12}H_{25}-OSO_3^-$ participant aux micelles.

Figure 4 : Evolution des concentrations des espèces en fonction de la concentration en SDS introduite.

Les micelles peuvent alors piéger les salissures grasses qui se concentrent alors au centre hydrophobe de la micelle : c'est le principe d'action des lessives et détergents.

II) Détermination de la CMC par conductimétrie

Une solution ionique conduit le courant électrique, l'aptitude à conduire le courant peut être déterminé par la mesure de la conductivité de la solution. Cette grandeur notée σ (sigma) s'exprime en S/m « siemens par mètre » (ou en mS/cm pour les appareils courants). Le conductimètre est constitué d'une électrode et d'un boîtier électronique, la conductivité est mesurée après agitation. Le conductimètre a été préalablement étalonné par une solution étalon.

Tous les ions présents participent à la conductivité d'une solution mais de façon inégale. Chaque ion est affecté d'une conductivité molaire ionique notée λ . La conductivité est la somme des produits de la conductivité molaire ionique et de leur concentration dans la solution.

$$\sigma = \lambda_{ion1}[ion1] + \lambda_{ion2}[ion2] + \dots + \lambda_{ionn}[ionn]$$

Bien qu'électriquement chargées, Les micelles ont une conductivité molaire ionique beaucoup plus faible que celle des ions dodécylsulfates libres car, étant beaucoup plus grosses, elles se déplacent plus difficilement dans la solution.

Mode opératoire

On dispose :

- D'une solution mère de SDS à $C_{SDS} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- D'une burette graduée de 25 mL
- D'une pissette d'eau permutée
- D'une pipette jaugée de 20 mL + poire d'aspiration
- D'un bécher haute forme
- D'une plaque d'agitation magnétique et d'un barreau aimanté
- D'un conductimètre et de son électrode
- D'une solution étalon de KCl à $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\sigma = 1,413 \text{ mS.cm}^{-1}$

Étalonner le conductimètre à l'aide de la solution étalon de KCl.

Introduire dans le bécher haute forme $V_{SDS} = 40 \text{ mL}$ à l'aide de la pipette jaugée ainsi que le barreau aimanté.

Remplir la burette graduée avec de l'eau permutée et mesurer la conductivité de la solution (σ) pour les volumes d'eau ajoutés (V_{H_2O}) suivant (plusieurs chutes de burette sont nécessaires) :

V_{H_2O} (mL)	C_{SDS} ajouté ($mol.L^{-1}$)	σ ($mS.cm^{-1}$)
0		
3		
8		
13		
19		
27		
38		
52		
73		
106		

Question 1 : Calculer les concentrations molaires en SDS pour les différents ajouts d'eau. Donner 1 exemple détaillé du calcul pour une concentration puis donner les résultats sous forme d'un tableau de valeurs.

Question 2 : Tracer le graphe $\sigma = f(C_{SDS \text{ ajouté}})$ sur papier millimétré. La courbe est constituée de deux parties distinctes qu'il faut modéliser par deux droites.

Question 3 : Interpréter à l'aide des documents l'allure de la courbe et donner la valeur de la CMC du SDS.

Partie 2 : Dosage d'un conservateur, l'acide benzoïque

I) Introduction

L'acide benzoïque, de formule semi-développée C_6H_5COOH (Figure 5), est utilisé comme conservateur dans l'industrie cosmétique et alimentaire (E210). L'acide benzoïque est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène. Il se trouve à l'état naturel dans certains fruits ou dans certaines plantes. Commercialement, l'acide benzoïque est produit par synthèse chimique à partir du toluène. Les sels de l'acide benzoïque sont le E211 (benzoate de sodium), le E212 (benzoate de potassium) et le E213 (benzoate de calcium). L'utilisation de l'acide benzoïque bloque le développement des certaines moisissures et levures dans les produits cosmétiques. Il est donc utilisé comme antifongique. Par conséquent, il prolonge la durée de conservation des produits.

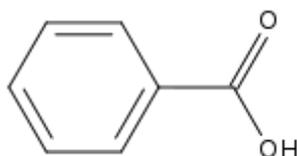


Figure 5 : Structure de l'acide benzoïque

Masse molaire = $122,12 \text{ g.mol}^{-1}$; $pK_a = 4,2$; Solubilité dans l'eau à $20^\circ C$: $2,9 \text{ g.L}^{-1}$

On le notera dans l'exercice AH.

II) Dosage acido-basique de l'acide benzoïque

L'acide benzoïque peut être dosé à l'aide d'une base forte. La figure 6 montre un exemple du dosage pH-métrique par la soude.

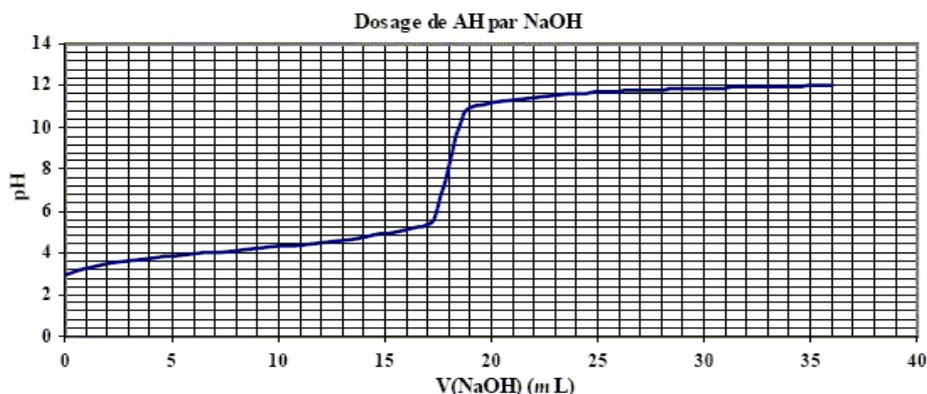


Figure 6 : Dosage pH-métrique de l'acide benzoïque par la soude

L'équivalence peut aussi être détectée en employant un indicateur coloré adapté. Le tableau 1 ci-dessous donne les zones de virage de 3 indicateurs à votre disposition.

Tableau 1 : zones de virages de quelques indicateurs colorés

Indicateur coloré	teinte acide	Teinte basique	zone de virage
Hélianthine	rouge	jaune	3,1 - 4,4
rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2 - 6,2
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 - 7,6

Question 4 : Calculer la solubilité de l'acide benzoïque en mol.L⁻¹.

Question 5 : Calculer la masse de soude (NaOH) à peser pour préparer 100 mL de solution à 0.05 mol.L⁻¹

Mode opératoire

On souhaite doser une solution d'acide benzoïque de concentration inconnue (fournie) par une solution de soude 0.05 mol.L⁻¹.

- Préparer 100 mL de solution de soude à 0.05 mol.L⁻¹ (cf. question 5)
- Introduire dans l'erlenmeyer 20 mL de la solution d'acide benzoïque à l'aide d'une pipette jaugée.

Question 6 : A l'aide des documents fournis, choisir l'indicateur coloré adapté à ce dosage (justifier)

- Ajouter 3 gouttes de l'indicateur coloré adapté.
- Doser avec la solution de soude préparée – réaliser deux essais.

Question 7 : Ecrire l'équation bilan de la réaction.

Question 8 : Calculer la concentration en acide benzoïque pour chaque essai, puis donner un résultat moyen avec un écart relatif.